

DOCIMASIE

TRAITÉ

D'ANALYSE DES SUBSTANCES MINÉRALES

DOCIMASIE

TRAITÉ D'ANALYSE DES SUBSTANCES MINÉRALES

A L'USAGE
DES INGÉNIEURS DES MINES
ET
DES DIRECTEURS DE MINES ET D'USINES

PAR M. L.-E. RIVOT

Ingénieur des mines, professeur de doctimaste à l'École des mines.

TOME DEUXIÈME
MÉTAUX ALCALINS
MÉTAUX ALCALINS TERREUX
MÉTAUX TERREUX
APPLICATIONS

PARIS

DUNOD, ÉDITEUR

SUCCESSEUR DE VICTOR DALMONT

Précédemment Carilian-Gosury et Victor Dalmont,

LIBRAIRE DES CORPS IMPÉRIAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES MINES,

Quai des Augustins, 49.

1862

Tous droits réservés.

DOCIMASIE

TRAITÉ D'ANALYSE DES SUBSTANCES MINÉRALES

DEUXIÈME PARTIE

MÉTAUX ALCALINS. — MÉTAUX ALCALINS-TERREUX.
MÉTAUX TERREUX.

MÉTAUX ALCALINS.

CHAPITRE I

POTASSIUM. K=489,90.

Le potassium a des affinités extrêmement énergiques ; il se combine directement, à la température ordinaire ou à l'aide de la chaleur, avec la plupart des métalloïdes et avec un certain nombre de métaux.

Le potassium décompose l'eau dès qu'il est en contact avec elle ; il s'oxyde à l'air, lentement à la température ordinaire, très-rapidement et avec vive lumière à l'aide d'une douce chaleur ; en raison de ses propriétés il faut prendre les plus grandes précautions quand on a l'occasion de se servir de ce métal : on doit, autant que possible, le manier dans l'huile de naphte. Bien que le potassium se combine avec l'oxygène avec une si grande facilité et avec tant d'énergie, plusieurs corps peuvent le lui enlever à une température élevée. Ainsi, le charbon décompose à peu près complètement le carbonate de potasse ; la potasse cède entièrement son oxygène au fer métallique au rouge blanc.

Le potassium forme avec le soufre plusieurs combinaisons : le protosulfure possède vis-à-vis des sulfures acides des propriétés basiques très-prononcées, aussi énergiques que celles de la potasse envers les acides oxygènes et les hydracides. Les sulfures de potassium, contenant plus de soufre que le protosulfure, sont quelquefois employés, comme réactifs sulfurants par voie sèche, dans les analyses d'un certain nombre de minéraux, tels que les arseniures et les sulfo-arseniures de nickel et de cobalt. Les divers sulfures de potassium et les sulfo-sels sont solubles dans l'eau ; les dissolutions, traitées par un acide non oxydant, laissent dégager de l'hydrogène sulfuré ; il se dépose en même temps, soit du

soufre seul, soit un mélange de soufre et du sulfure acide. Au contact de l'air les sulfures de potassium, solides ou en dissolution, s'altèrent avec une assez grande rapidité; les produits de leur oxydation sont trop variables pour que nous puissions les exposer ici avec quelque détail.

Avec le phosphore et avec l'arsenic le potassium forme des composés fusibles et très-altérables; leur caractère le plus tranché est leur facile décomposition par l'eau; une partie du métalloïde se dégage en combinaison avec l'hydrogène; les gaz, ainsi produits, sont toujours mélangés avec une proportion assez forte d'hydrogène libre. Quand on traite par un acide non oxydant les phosphures, ou les arseniures de potassium, le phosphore ou l'arsenic passe presque en totalité à l'état de combinaison hydrogénée.

Le potassium se combine avec plusieurs métaux, notamment avec l'antimoine et le mercure, mais on n'a que très-rarement occasion, dans les analyses et dans les essais, de considérer ces alliages, qui d'ailleurs n'ont pas encore été parfaitement étudiés.

Nous nous occuperons spécialement de la potasse et des principaux sels qu'elle forme avec les différents acides; ce sont les composés du potassium qui ont le plus d'importance.

§ 1. — Combinaisons du potassium avec l'oxygène.

Le potassium forme avec l'oxygène deux composés: le protoxyde, ou *potasse*, KO ; et le peroxyde, auquel on attribue la formule KO^2 . Le premier a pour l'eau une très-grande affinité; il se comporte avec les acides comme une base extrêmement énergique; le second est décomposé par l'eau et par tous les acides, il n'entre dans aucune combinaison dans laquelle on puisse lui attribuer le rôle d'acide. Le peroxyde se produit par la combustion du métal dans l'air et dans l'oxygène secs; il s'en forme toujours une certaine proportion quand on chauffe longtemps l'hydrate de potasse au contact de l'air, à une température supérieure au rouge sombre, par exemple dans la préparation de l'hydrate de potasse ¹.

¹ Ce réactif est livré par les fabricants de produits chimiques en morceaux irréguliers,

POTASSIUM.

5

POTASSE. KO.

La potasse n'est jamais employée à l'état anhydre; on se sert toujours de l'hydrate plus ou moins pur que livrent les fabriques, et dont l'état d'hydratation s'éloigne un peu de celui que représente la formule $KO + HO$.

L'oxyde anhydre contient :

Potassium.....	83,05
Oxygène.....	16,95
	100,00

L'hydrate à 1 équivalent d'eau renferme :

Potasse.....	83,98
Eau.....	16,02
	100,00

L'hydrate de potasse, livré comme pur par les fabricants, contient toujours un excès d'eau, une petite quantité de peroxyde de potassium, et une proportion plus ou moins forte de carbonate de potasse. Il renferme quelquefois, lorsqu'il n'a pas été préparé avec des matières premières suffisamment pures, un peu de soude, d'alumine et de silice : il est très-rare que le réactif, vendu comme pur, contienne des acides sulfurique et chlorhydrique et des terres alcalines, que renferme toujours, en proportion notable, la potasse ordinaire, livrée sous la désignation de *potasse à la chaux*. On n'emploie jamais dans les analyses que la potasse pure, et encore faut-il, pour chaque opération spéciale, s'assurer par des essais préalables que le réactif ne contient aucun des corps que l'on veut doser dans la matière proposée, aucune substance

généralement peu épais; ils proviennent de plaquettes de potasse hydratée, coulée sur des plaques d'argent après avoir été fondue au rouge sombre; ils contiennent toujours un petit excès d'eau, c'est-à-dire plus de 1 équivalent d'eau pour 1 équivalent d'alcali, et cependant ils renferment un peu de peroxyde. On peut démontrer la présence de ce peroxyde par une réaction très-simple.

Ou met dans un verre à pied de l'eau et de l'hydrate de plomb, récemment précipité et encore humide; on jette ensuite dans le verre des petits fragments de potasse, en ayant soin qu'ils soient recouverts par l'hydrate métallique; on voit presque immédiatement ce dernier brunir à mesure que l'alcali se dissout. La formation du peroxyde de plomb au contact de la potasse est une preuve certaine de la présence du peroxyde dans la potasse.

qui puisse être nuisible dans les réactions qu'on doit produire. La potasse à la chaux ne sert que dans les préparations, ou pour la dessiccation de certains gaz, ou bien encore dans les essais de plomb par voie sèche : pour ces divers usages, le produit des fabriques peut être ordinairement employé tel qu'il est livré aux laboratoires. Nous nous occuperons ici seulement de la potasse pure.

La potasse hydratée, chauffée progressivement dans un creuset ou dans une capsule d'argent, entre en fusion liquide à une température bien inférieure au rouge sombre : l'eau en excès se dégage avec bouillonnement et projections : quand elle est complètement expulsée, et lorsque la température est élevée au rouge sombre, la potasse monohydratée est en fusion ignée, parfaitement fluide ; elle se volatilise ensuite partiellement, si on porte le creuset ou la capsule au degré de chaleur le plus élevé que l'argent puisse supporter sans fondre.

Il est impossible d'éviter, dans cette fusion progressive : le bouillonnement et les projections, qui sont dus au dégagement de l'eau en excès ; la volatilisation partielle de l'alcali ; la formation d'une quantité appréciable de peroxyde de potassium et de carbonate de potasse, qui sont dus à l'action des gaz qui entourent le creuset ou la capsule ; l'oxydation partielle de l'argent au contact des gaz oxydants et de l'alcali. Ces diverses actions ont plus ou moins d'énergie suivant les conditions dans lesquelles l'expérience est faite : ainsi, sous le moufle d'un four de coupelle, dans lequel le courant gazeux est très-rapide, dans lequel les gaz sont très-oxydants, la volatilisation de la potasse, la formation de peroxyde de potassium et d'oxyde d'argent, prennent beaucoup plus d'importance que dans un fourneau de calcination chauffé au charbon de bois ; dans ce dernier, au contraire, il se produit beaucoup plus de carbonate de potasse.

Dans tous les cas, il faut tenir compte de ces actions diverses, de même qu'il convient de s'assurer de la pureté absolue de la potasse avant de l'employer pour des analyses exactes. La potasse ne peut être fondue, pour les opérations analytiques, que dans des vases d'argent ; elle attaque très-rapidement le platine ; elle fait fondre en très-peu de temps les couvertes des vases en porcelaine.

L'hydrate de potasse doit être conservé dans des flacons par-

faitement bouchés, en raison de la rapidité avec laquelle il absorbe l'humidité et l'acide carbonique de l'air. Mis en contact avec l'eau, il se dissout en peu de temps ; la dissolution est accompagnée d'une élévation de température plus ou moins forte suivant les proportions d'eau et d'alcali mises en présence ; il se dégage en même temps de nombreuses bulles d'un gaz qui doit être de l'oxygène, d'après l'action qu'il exerce sur l'oxyde de plomb hydraté. La chaleur produite pendant la dissolution semble démontrer l'existence d'un hydrate contenant plus de 4 équivalent d'eau pour 1 équivalent d'alcali. Il n'a pas encore été isolé, et, du reste, il ne présente aucun intérêt au point de vue spécial des analyses.

La dissolution de potasse, exposée à l'air, absorbe rapidement l'acide carbonique à la température ordinaire ; elle l'absorbe plus rapidement encore quand on l'évapore à sec : le résidu contient une forte proportion de carbonate de potasse. Quand on la traite par les acides, la combinaison de l'alcali avec les acides se fait, en général, avec tant d'énergie, avec un dégagement de chaleur tel, qu'il y aurait danger d'explosion si on n'opérait pas avec de grandes précautions, en versant peu à peu l'acide étendu dans la dissolution alcaline, également très-étendue.

La potasse est la base minérale la plus énergique, elle déplace tous les oxydes de leurs combinaisons salines solubles dans l'eau ; elle se combine avec un grand nombre d'oxydes : avec les uns, l'oxyde de zinc, l'oxyde de plomb, l'oxyde de cuivre, l'alumine, etc., elle forme des composés solubles, dont les caractères ont pu être étudiés avec quelque détail ; avec les autres, comme les oxydes de fer, de manganèse, etc., elle paraît donner lieu à des composés insolubles, mal définis, et encore plus mal étudiés. Nous n'insistons pas maintenant sur ces combinaisons de la potasse avec les oxydes ; leurs propriétés ne peuvent pas être le sujet d'observations générales, nous les exposerons successivement dans les chapitres suivants, en parlant des caractères des dissolutions métalliques.

La potasse dissout aisément le soufre très-divisé, surtout à l'aide d'une douce chaleur ; elle dissout plus difficilement le sélénium et le tellure : divers sulfures naturels sont plus ou moins solubles dans la dissolution un peu concentrée de potasse ; nous citerons en particulier ceux d'arsenic et d'antimoine ; les deux

sulfures obtenus par voie humide s'y dissolvent avec assez de facilité, même après avoir été desséchés à 100 degrés. Il en est de même de plusieurs autres sulfures métalliques, qui se présentent moins fréquemment dans les analyses.

SELS DE POTASSE.

La potasse forme avec les acides plusieurs séries de sels, neutres ou acides ; presque tous sont solubles dans l'eau, et notablement plus solubles à chaud qu'à froid. Les sels neutres cristallisent très-facilement par le refroidissement des dissolutions concentrées, faites à une température voisine de l'ébullition ; les cristaux sont en général anhydres ; ils attirent avec plus ou moins d'énergie l'humidité atmosphérique. Les sels acides cristallisent avec moins de facilité, et contiennent au moins 1 équivalent d'eau pour 1 équivalent d'alcali. Les sels de potasse les moins solubles sont : l'hydrofluosilicate, le bitartrate, le perchlorate, le sulfate double d'alumine et de potasse, le chlorure double de platine et de potassium.

Hydrofluosilicate. — Ce composé est gélatineux, opalin et presque transparent au moment où il vient d'être produit ; il se rassemble avec lenteur, et ne perd pas tout à fait, même après plusieurs jours, son état gélatineux, qui oppose un obstacle presque insurmontable à son lavage. Il est insoluble dans l'eau, dans l'acide acétique faible, et dans l'acide hydrofluosilicique en excès. Il se dissout partiellement dans la plupart des autres acides ; il peut être décomposé complètement par l'acide sulfurique concentré à l'aide de la chaleur. Il n'est pas nettement insoluble dans les liqueurs alcalines très-étendues ; à l'aide de la chaleur les alcalis caustiques et les carbonates alcalins le décomposent avec la plus grande facilité, en séparant une partie de la silice. D'après ces propriétés, la formation de l'hydrofluosilicate peut servir, dans certains cas, à reconnaître la présence de la potasse dans une dissolution, mais elle ne peut être utilisée que très-rarement pour la détermination quantitative de l'alcali.

Bitartrate. — *Perchlorate.* — *Alun de potasse.* — Ces trois sels sont seulement peu solubles à froid dans des liqueurs neutres ; ils se dissolvent assez bien à la température de l'ébullition. Quand dans une dissolution neutre et concentrée d'un sel de potasse on

verse une dissolution, également concentrée, d'acide tartrique, d'acide perchlorique, de bitartrate ou de perchlorate soluble, ou bien de sulfate d'alumine, il se produit un précipité blanc cristallin, qui disparaît promptement quand on le traite par l'eau bouillante : il ne se forme aucun précipité quand on opère sur des liqueurs étendues, ou dans des liqueurs un peu concentrées renfermant un excès d'acide azotique ou chlorhydrique.

Chlorure double de platine et de potassium. — Ce composé est cristallin et d'une belle couleur jaune un peu orangée¹. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique étendu, au moins à la température ordinaire ; il est notablement plus soluble dans ces liquides à la température de l'ébullition ; par refroidissement d'une liqueur chaude, il se dépose en petits cristaux très-nets. A froid il est presque insoluble dans l'alcool, même en présence d'une petite proportion d'acide chlorhydrique libre. Il se dissout, au contraire, dans plusieurs autres acides, notamment dans les acides azotique, sulfurique, borique, phosphorique, et l'alcool ne le précipite pas complètement de ces dissolutions.

Lorsqu'on verse du chlorure de platine dans une liqueur chlorhydrique contenant de la potasse, il se forme immédiatement un précipité jaune, cristallin, de chlorure double, si les dissolutions sont suffisamment concentrées ; il ne se produit de précipité qu'au bout d'un certain temps, lorsque les liqueurs sont un peu étendues ; le sel double est alors en cristaux plus nets et discernables. Quand on opère sur des liqueurs étendues, et contenant très-peu de potasse, il ne se produit aucun précipité, même après plusieurs heures : en ajoutant alors un volume d'alcool égal à celui du liquide, on détermine assez fréquemment l'apparition lente de quelques cristaux orangés. Cependant, si la quantité de potasse est très-petite, ces cristaux ne se forment pas ; pour les faire apparaître, il est nécessaire de concentrer beaucoup la liqueur chlorhydrique avant d'y verser le chlorure de platine et l'alcool ; et même avec cette précaution les cristaux ne se déposent ordinairement qu'au bout de plusieurs heures.

En présence des acides énoncés plus haut, azotique, sulfurique, etc..., le chlorure de platine donne encore un précipité de

¹ La teinte du précipité est assez variable quand le chlorure de platine n'est pas parfaitement pur, par exemple quand il renferme un peu de chlorure d'iridium.

chlorure double dans les liqueurs concentrées contenant beaucoup de potasse ; mais le réactif ne produit aucun précipité dans les dissolutions étendues et dans celles qui ne renferment que très-peu d'alcali : l'addition de l'alcool en excès ne détermine pas, dans ce dernier cas, la précipitation du chlorure de platine et de potassium.

Matières organiques. — De petites quantités de matières organiques ne troublent pas, *en général*, les réactions que nous venons d'indiquer ; ainsi, dans une dissolution qui renferme une proportion un peu grande de potasse, on obtient toujours un précipité blanc, cristallin, par l'acide tartrique employé en excès ; le chlorure de platine et l'alcool produisent encore la précipitation du chlorure double. Cependant, il n'est nullement démontré que la présence des matières organiques ne retarde pas ou n'empêche pas, dans certaines circonstances, la séparation des composés peu solubles de la potasse ; il est très-prudent de se débarrasser des matières organiques par calcination, toutes les fois que cela est possible, avant de procéder à la recherche de l'alcali par les réactions ordinaires.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Les deux réactifs le plus ordinairement employés pour reconnaître la présence de la potasse sont l'acide tartrique¹, et le chlorure de platine : tous les deux donnent assez facilement des indications certaines quand il s'agit d'une quantité un peu considérable d'alcali ; leur emploi exige, au contraire, des précautions nombreuses quand on doit reconnaître de très-faibles proportions de potasse. Dans ce cas, d'ailleurs, le chlorure de platine est toujours préféré à l'acide tartrique.

Acide
tartrique.

On peut se servir d'acide tartrique seulement quand la dissolution proposée ne renferme, avec la potasse, aucune base capable de former avec le réactif des composés peu solubles ; elle peut sans inconvénients contenir de la soude, de l'ammoniaque et même divers oxydes, tels que l'alumine et l'oxyde de fer ; il est essentiel que la liqueur soit concentrée et presque neutre. On

¹ L'acide perchlorique est trop difficile à préparer ; le sulfate d'alumine n'est pas un réactif assez sensible ; l'acide hydrofluosilicique, assez long à préparer, donne dans les sels de soude un précipité peu soluble, qu'il est difficile de distinguer de celui qui est produit dans les sels de potasse.

verse l'acide tartrique, lui-même en dissolution concentrée, en excès suffisant pour que la liqueur soit franchement acide; on laisse ensuite en repos pendant quelques heures. S'il se forme un précipité blanc, cristallin, on peut être à peu près certain de la présence de la potasse; on peut même reconnaître approximativement dans quelle proportion l'alcali est contenu dans la dissolution proposée, d'après l'abondance du précipité et la rapidité avec laquelle il est produit. Mais le bitartrate de potasse, bien que moins soluble dans une liqueur contenant un excès d'acide tartrique que dans l'eau pure, ne possède pas cependant une insolubilité absolue, en sorte que l'absence de précipité permet seulement de conclure que la liqueur proposée renferme tout au plus une très-petite quantité de potasse. L'acide tartrique ne peut jamais conduire au dosage de l'alcali, et, comme réactif qualitatif, il manque de sensibilité. Il ne faut pas oublier d'ailleurs que cet acide forme un très-grand nombre de sels, simples ou doubles, peu solubles et facilement cristallisables dans des liqueurs concentrées; on ne doit l'employer que lorsqu'on sait exactement quels sont les corps contenus dans la dissolution proposée, et lorsqu'on est, de plus, bien certain qu'aucun d'eux ne donnera de précipité par l'acide tartrique.

Avant de se servir du chlorure de platine, pour reconnaître la présence de la potasse dans une dissolution, il faut s'assurer que la liqueur ne contient pas les plus faibles traces d'ammoniaque, qu'elle ne renferme aucun métal capable de former avec l'acide chlorhydrique un chlorure peu soluble dans l'alcool; elle ne doit contenir ni acide azotique, ni acide sulfurique, ni acide phosphorique, ni acide borique.

Chlorure
de
platine.

Pour la recherche qualitative de la potasse, comme pour son dosage, il est essentiel d'opérer sur une liqueur concentrée qui ne puisse contenir que des alcalis et de l'acide chlorhydrique. Le degré de concentration dépend principalement de la quantité de potasse qu'il s'agit de reconnaître; la précipitation se fait toujours avec d'autant plus de netteté que la dissolution contient moins d'eau; cependant il n'est pas toujours possible de la concentrer autant que cela serait nécessaire; ainsi, lorsqu'elle contient beaucoup de soude, il faut éviter qu'il se forme des cristaux dans la liqueur froide.

On ajoute à quelques heures d'intervalle du chlorure de pla-

tine et de l'alcool. Il n'est pas possible d'indiquer d'une manière générale quel volume d'alcool il convient d'employer ; il faut qu'il y ait assez de liquide pour dissoudre certainement le chlorure double de platine et de sodium, et que la liqueur contienne au moins autant d'alcool absolu que d'eau et d'acide chlorhydrique. En l'absence d'une quantité un peu notable de soude, il suffit ordinairement d'ajouter après le chlorure de platine un volume d'alcool à 36 degrés égal à celui du liquide déjà contenu dans la fiole. On bouche cette dernière et on la laisse en repos pendant au moins douze heures. La formation de cristaux très-petits, d'un jaune plus ou moins orangé, suivant la lenteur avec laquelle ils se sont formés, est un caractère certain de la présence de la potasse. Lorsqu'on a suivi toutes les précautions précédemment indiquées, on obtient des cristaux appréciables, même dans des liqueurs qui ne renferment que des quantités très-faibles de potasse. La sensibilité du réactif est plus ou moins grande, suivant l'habileté de l'opérateur ; avec le chlorure de platine on ne peut cependant jamais constater de simples traces de l'alcali.

CHALUMEAU. — La potasse, chauffée seule au chalumeau, à l'extrémité du fil de platine et à la pointe de la flamme intérieure, communique à la flamme extérieure une couleur bleue violacée, très-sensible même quand on opère sur une quantité très-faible de l'alcali. Les sels de potasse donnent la même coloration, mais avec une intensité qui dépend de la nature de l'acide. Avec le borate et le phosphate, la couleur violacée est à peine appréciable ; elle l'est un peu plus pour le sulfate et pour le carbonate ; la coloration est encore plus sensible pour les silicates, et surtout pour le chlorure, pour le bromure et pour l'iodure de potassium.

Flamme de l'alcool. — La potasse et ses composés salins communiquent également une coloration bleue, plus ou moins violacée, à la flamme de l'alcool ; elle est très-prononcée pour l'hydrate, et même pour le chlorure, le bromure et l'iodure ; elle l'est beaucoup moins pour les sels formés par les acides sulfurique, carbonique, phosphorique, etc.

La coloration de la flamme du chalumeau et celle de la flamme de l'alcool deviennent inappréciables en présence de la soude, qui donne une couleur jaune beaucoup plus intense.

Quand on est certain de l'absence de la soude, les colorations des flammes permettent de reconnaître de simples traces de potasse non combinée avec les acides; elles peuvent encore indiquer la présence de quantités extrêmement faibles de chlorure, de bromure et d'iodure de potassium; mais elles ne deviennent sensibles, quand on opère sur des sels formés par des acides oxygénés, que lorsque l'alcali est en proportion assez grande. On ne possède donc aucun réactif qui puisse faire reconnaître dans tous les cas des poids très-faibles de l'alcali; dans les minéraux un peu complexes, il est extrêmement difficile de constater un à deux centièmes de potasse, et, comme nous l'indiquerons bientôt, il est encore plus difficile de doser exactement l'alcali.

§ 2. — Dosage de la potasse.

On peut avoir à doser la potasse dans des conditions très-diverses; aussi les procédés employés pour le dosage sont-ils très-variables.

Dans les analyses des substances minérales un peu complexes on a généralement à considérer les deux alcalis, potasse et soude, et on ne peut procéder à leur détermination qu'après avoir séparé tous les autres corps: presque toujours on obtient les deux alcalis, seules bases, dans une liqueur qui ne renferme pas d'autre acide que l'acide chlorhydrique. On précipite alors la potasse à l'état de chlorure double de platine et de potassium; on pèse le sel simplement desséché, ou bien le platine métallique produit par la décomposition du sel double à une température un peu élevée.

Dans certains cas particuliers il est possible d'obtenir la potasse dans des dissolutions qui ne renferment pas d'autres bases, et qui contiennent un seul acide, sulfurique, chlorhydrique ou carbonique; on peut alors faire la détermination de l'alcali en pesant soit le sulfate neutre, soit le chlorure de potassium, soit le carbonate neutre de potasse.

Quelquefois, au contraire, le dosage est rendu difficile par la présence de l'acide phosphorique, de l'acide borique, etc., et on n'arrive à déterminer l'alcali qu'à la suite d'opérations assez longues.

Ces divers modes de dosage exigent des précautions minutieuses, sur lesquelles il est utile d'insister.

DOSAGE A L'ÉTAT DE SULFATE NEUTRE. — Supposons la potasse contenue dans une dissolution plus ou moins étendue, renfermant de l'acide sulfurique en excès, mais ne contenant pas d'autres corps que l'acide et l'alcali : on évapore progressivement la liqueur dans une capsule de porcelaine, et quand son volume est suffisamment réduit, on fait passer le liquide dans un creuset de platine, dont on a pris la tare exacte. Il faut, bien entendu, laver la capsule avec le plus grand soin et mettre les eaux de lavage dans le creuset. Ce lavage de la capsule prend beaucoup de temps : d'un côté, le sulfate alcalin adhérant avec ténacité aux parois de la capsule, il faut un certain volume d'eau pour laver parfaitement la porcelaine ; d'un autre côté, le creuset étant nécessairement assez petit, on ne peut introduire que peu à peu les eaux de lavage, à mesure qu'on évapore lentement le liquide dans le creuset lui-même.

Quand toute la liqueur est dans le creuset, on évapore progressivement jusqu'à sec, en élevant de plus en plus la température, et en chauffant avec assez de ménagements pour éviter toute projection. La matière desséchée au rouge sombre est composée principalement de bisulfate de potasse ; mais ce sel n'est pas assez stable pour qu'on puisse utiliser son poids pour le dosage de l'alcali, il faut le ramener à l'état de sulfate neutre par l'action de la chaleur.

On place le creuset de platine dans un creuset de terre parfaitement propre, on chauffe peu à peu jusqu'au rouge presque blanc, et on maintient cette température pendant près d'une heure. On pèse le creuset de platine après refroidissement, puis on le place de nouveau dans le creuset de terre, et on chauffe pendant une demi-heure un peu plus fortement que la première fois. On laisse refroidir et on pèse : s'il y a diminution de poids, on remet de nouveau le creuset au feu, en chauffant encore plus fort ; on continue ainsi jusqu'à ce que deux pesées successives donnent absolument le même poids. On peut alors considérer le nombre obtenu, déduction faite de la tare du creuset, comme se rapportant au sulfate neutre de potasse, dont la formule est $\text{SO}^3 + \text{KO}$ et qui renferme 54,08 pour 100 de potasse.

Observations. — Ce mode de dosage donne des résultats fort exacts entre les mains des personnes qui sont habituées à l'employer ; il conduit, au contraire, à des nombres fort incertains quand on ne dirige pas toutes les opérations avec la plus grande attention. Les principales causes d'erreur sont les suivantes :

1° Il n'est pas facile d'éviter les projections pendant l'évaporation de l'eau et de l'acide sulfurique libre, et pendant la calcination du bisulfate. Comme l'évaporation est faite dans la capsule ou dans le creuset découverts, on peut parvenir à modérer le feu suivant la rapidité de la vaporisation, et à dessécher la matière contenue dans le creuset sans en perdre une partie par des projections : il suffit pour cela d'un peu d'habitude et de beaucoup de soins. Mais il n'en est pas de même dans la calcination, l'opérateur ne voit plus alors ce qui se passe dans le creuset, et, bien que réglant l'élévation de température avec une grande attention, il ne peut pas éviter la décomposition un peu brusque du bisulfate, et par conséquent des projections. Une grande partie de la matière projetée est arrêtée par le couvercle, mais cependant une petite quantité peut être entraînée au dehors du creuset, et dans ce cas il y a perte notable de sulfate de potasse.

Dans le but de limiter cette perte on a proposé de donner une disposition spéciale au couvercle du creuset de platine : au lieu d'un seul rebord extérieur, on lui adapte deux rebords, l'un extérieur, l'autre intérieur, comprenant entre eux un vide annulaire, dans lequel vient se loger à frottement doux le bord du creuset. Grâce à cette disposition, le sulfate de potasse en fusion, projeté sur le couvercle, retombe au moins en grande partie dans le creuset, et les pertes sont certainement très-faibles. L'adoption de ce couvercle ne dispense cependant pas de prendre les plus grandes précautions pendant la calcination ; il faut toujours élever la température avec assez de lenteur pour prévenir autant que possible les projections : c'est là le moyen le plus sûr d'éviter les pertes¹.

2° Il est extrêmement difficile de décomposer complètement le bisulfate de potasse et de le ramener rigoureusement à l'état de

¹ Nous ne parlons pas ici de l'entraînement partiel du sulfate par les vapeurs d'acide sulfurique ; il a lieu seulement quand l'acide se vaporise trop brusquement, c'est-à-dire quand on conduit rapidement, et sans les précautions convenables, l'évaporation à sec et la calcination.

sulfate neutre; presque toujours la matière, calcinée une première fois pendant une heure, perd encore un peu d'acide sulfurique dans la seconde calcination. On peut présumer que la matière contenue dans le creuset est réellement du sulfate neutre, lorsque son poids reste invariable après une nouvelle calcination, pourvu toutefois que dans cette calcination la température ait été notablement plus élevée que dans les précédentes. Or, cette condition n'est pas facile à remplir, car on n'évalue pas aisément le degré de chaleur auquel est soumis le creuset dans ces opérations successives. On conçoit cependant que la constance du poids de la matière contenue dans le creuset ne peut avoir une signification utile que si chaque fois la matière est soumise à une température plus élevée. Une longue habitude de ces calcinations est la seule garantie que possède l'opérateur de la décomposition complète du bisulfate; et dans tous les cas qui exigent une grande exactitude, il est prudent de contrôler le dosage de la potasse, déduit du poids du sulfate calciné, en déterminant l'acide sulfurique que renferme ce sulfate.

La détermination de l'acide sulfurique dans le sulfate alcalin n'est pas une opération difficile, mais elle exige beaucoup de temps, et presque toujours on hésite à la faire en présence des opérations si longues qu'exigent les analyses des substances qui contiennent des alcalis. Mais, quand on néglige cette vérification, on doit craindre d'évaluer trop haut la potasse, en considérant comme rigoureusement neutre le sulfate qui peut retenir une faible proportion de bisulfate.

Quelques chimistes admettent que, vers la fin de la calcination du bisulfate, on facilite notablement l'expulsion des dernières parties de l'acide sulfurique en excès en mettant dans le creuset, et sur une feuille de platine, une petite quantité de carbonate d'ammoniaque. Il est permis de douter *théoriquement* de l'efficacité de cet artifice, en raison de l'extrême volatilité du carbonate d'ammoniaque : il y a même à craindre que l'atmosphère ammoniacale qui reste dans le creuset, quand il est arrivé à une température un peu élevée, produise du sulfate d'ammoniaque; ce sel est, il est vrai, décomposé au rouge vif, mais il se décompose avec des projections assez vives. L'emploi du carbonate d'ammoniaque ne peut donc faciliter la vaporisation de l'acide sulfurique qu'en exposant à des pertes plus grandes par projections.

La pratique vient à l'appui du raisonnement : nous n'avons pas obtenu un dosage plus exact et plus facile de la potasse à l'état de sulfate, en employant le carbonate d'ammoniaque qu'en procédant par calcinations successives.

DOSAGE DE LA POTASSE A L'ÉTAT DE CHLORURE DE POTASSIUM. — La détermination de la potasse à l'état de chlorure de potassium est possible seulement quand on a une dissolution qui ne renferme que l'acide chlorhydrique et l'alcali. On opère de la manière suivante : la dissolution est évaporée lentement dans une capsule de porcelaine ; quand le volume est suffisamment réduit, on fait passer le liquide dans une petite capsule de platine, tarée exactement ; on lave la capsule de porcelaine avec le plus grand soin, on termine l'évaporation dans le platine, et on chauffe peu à peu jusqu'à fusion du chlorure alcalin. L'augmentation de poids de la capsule, refroidie autant que possible dans l'air sec, et pesée dès qu'elle est revenue à la température ordinaire, est considérée comme étant due au chlorure de potassium, dont la composition est représentée par la formule CK ; ce chlorure contient 52,52 pour 100 de potassium, et répond à 63,23 pour 100 de potasse.

En opérant de cette manière, on n'obtient qu'un dosage approximatif, car il est impossible d'éviter des pertes notables, même en conduisant les opérations avec les soins les plus grands, toutes les causes d'erreur agissant dans le même sens.

Les principales sont les suivantes :

L'évaporation de la liqueur chlorhydrique fait toujours perdre une certaine quantité de chlorure alcalin, entraîné par les vapeurs de l'eau et de l'acide ; la perte est plus forte quand on chauffe vivement, mais elle n'est pas négligeable même quand on conduit la vaporisation avec la plus grande lenteur. Elle est d'autant plus forte que le volume de la dissolution est plus considérable et que la liqueur contient une plus grande proportion d'acide chlorhydrique, sans augmenter cependant proportionnellement au volume de la liqueur et à la quantité de l'acide.

A la fin de l'évaporation, le chlorure alcalin se dépose en cristaux plus ou moins gros, selon le plus ou le moins de lenteur avec laquelle l'opération est conduite. Ces cristaux décrépitent avec violence si on les chauffe un peu au-dessus de 100 degrés,

sans avoir eu le soin de porphyriser la matière desséchée. C'est là une cause de perte qu'il est facile d'éviter avec un peu d'attention, mais qu'il importe de signaler, parce que la décrépitation peut projeter en dehors de la capsule une quantité très-notable de la matière.

Le chlorure simplement desséché à 100 degrés ne retient pas une proportion d'eau appréciable ; mais il absorbe avec tant de rapidité l'humidité atmosphérique, qu'il n'est pas à conseiller de prendre son poids pour servir de base au calcul de la potasse ; il est nécessaire de chauffer le chlorure jusqu'à fusion et de prendre les précautions indiquées précédemment pour éviter toute absorption d'humidité. La fusion expose cependant à des pertes, en raison de la volatilité du chlorure. Ces pertes peuvent être considérées comme négligeables si on ne dépasse pas la température à laquelle la matière entre en fusion, et surtout si on chauffe progressivement le chlorure, longtemps desséché à 100 degrés après porphyrisation, sans l'avoir laissé refroidir. La perte serait, au contraire, très-notable si on chauffait rapidement à fusion le chlorure auquel on aurait laissé absorber de l'humidité par refroidissement au contact de l'air, ou bien si on chauffait pendant quelque temps au rouge vif.

Observation. — Les dissolutions dans lesquelles on doit doser la potasse renferment très-fréquemment de l'ammoniaque ; dans ce cas, et quand, en outre, l'acide combiné aux bases est l'acide chlorhydrique, on est obligé de déterminer la potasse par la méthode que nous venons d'exposer, en pesant le chlorure de potassium. Les opérations ci-dessus indiquées, évaporation lente, dessiccation à 100 degrés de la matière porphyrisée, calcination poussée progressivement jusqu'à la fusion du chlorure alcalin, suffisent parfaitement pour expulser le sel ammoniac et laissent dans la capsule le chlorure de potassium bien pur. Son poids ne permet pas cependant de calculer la potasse avec une grande approximation ; le sel ammoniac, en se volatilissant, entraîne une proportion notable du chlorure relativement fixe ; c'est une nouvelle cause de perte qu'il faut ajouter à celles que nous avons signalées précédemment. Elle a une grande importance quand la dissolution proposée contient beaucoup d'ammoniaque et peu de potasse, et surtout quand on n'a pas l'attention de vaporiser le sel ammoniacal avec une lenteur extrême.

On voit donc que, s'il s'agit d'une dissolution très-étendue renfermant une proportion considérable de sel ammoniac, il est impossible de compter sur un résultat exact pour l'évaluation de la potasse; la perte de chlorure alcalin est variable avec la manière dont l'opération est conduite, et on n'a aucune donnée pour estimer approximativement cette perte. On peut seulement être certain que la substance proposée renferme plus de potasse qu'on en évalue d'après le poids du chlorure de potassium.

DOSAGE A L'ÉTAT DE CARBONATE DE POTASSE. — Il est extrêmement rare qu'on puisse faire le dosage de la potasse à l'état de carbonate; car il faut pour cela que l'alcali soit contenu, seule base fixe, dans une dissolution qui ne renferme certainement pas d'autre acide que l'acide carbonique. Lorsque ce cas se présente, on peut déterminer très-exactement la potasse, en suivant la marche que nous avons indiquée pour le dosage à l'état de chlorure. On évapore à sec, en terminant la dessiccation dans une capsule de platine tarée d'avance, on pulvérise dans la capsule même la matière desséchée, avant de la chauffer à 100 degrés, puis on élève progressivement la température jusqu'à fusion du carbonate; on laisse refroidir dans l'air sec, et on pèse. L'augmentation de poids de la capsule est due au carbonate de potasse, auquel on peut attribuer la formule $\text{CO}^2 + \text{KO}$; il contient 68,24 pour 100 de potasse.

Le dosage est très-exact, même quand la dissolution proposée renferme de l'ammoniaque, à la seule condition de conduire avec lenteur les diverses parties des opérations, l'évaporation à sec et la calcination. On n'a pas à craindre, comme lorsqu'il s'agit des chlorures, la volatilisation partielle ou l'entraînement par la vapeur d'eau ou par le carbonate d'ammoniaque; il faut seulement éviter les projections, et la vaporisation trop brusque du carbonate d'ammoniaque.

Le dosage à l'état de carbonate peut encore être appliqué, mais plus difficilement, aux dissolutions qui renferment la potasse combinée avec l'acide azotique, et qui ne contiennent d'ailleurs aucune autre base fixe¹ et aucun autre acide.

A la dissolution proposée on ajoute un petit excès d'acide oxa-

Dissolutions
contenant
de l'azotate
de potasse.

¹ Nous reviendrons sur ce sujet, en traitant des procédés de séparation de la magnésie et des alcalis.

lique pur ; on évapore à sec et on chauffe très-lentement, un peu au-dessus du rouge sombre, jusqu'à fusion de la matière. Dans ces conditions, l'azotate est complètement décomposé par l'acide oxalique, et l'oxalate est transformé en carbonate, dont le poids permet de calculer assez approximativement la potasse.

La transformation de l'azotate en carbonate exige un certain excès d'acide oxalique, et de là principalement résulte l'incertitude du résultat obtenu ; car il est à peu près impossible de se procurer de l'acide oxalique rigoureusement pur, ne laissant aucun résidu fixe par calcination. Presque toujours l'acide livré comme pur par les fabricants contient, très-irrégulièrement disséminés, de la silice, de la magnésie, etc. ; dans ce cas, le résidu fixe que laisse l'acide employé, lorsqu'il est calciné seul, fausse le résultat de l'opération, car la matière fondue contient, outre le carbonate de potasse, du silicate, de la magnésie, etc. Le défaut de pureté de l'acide oxalique fait évaluer trop haut la teneur en potasse.

D'un autre côté, les réactions qui ont lieu (volatilisation et décomposition des acides azotique et oxalique) sont un peu vives, et donnent facilement lieu à des projections quand on ne prend pas les plus grandes précautions pour élever très-lentement la température. Les projections ne peuvent être évitées que par une grande habitude de ce genre d'opérations.

DOSAGE A L'ÉTAT DE CHLORURE DOUBLE DE PLATINE ET DE POTASSIUM.
— Dans l'analyse des substances minérales qui contiennent des alcalis, on doit presque toujours présumer la présence de la soude, et par suite, il faut doser la potasse, en la faisant passer à l'état de chlorure double de platine et de potassium, car c'est là le seul procédé connu jusqu'à présent pour la séparation des deux alcalis.

Le chlorure double de platine et de potassium n'est insoluble dans l'alcool que dans les conditions précédemment exposées (p. 9), ce qui rend le dosage d'une réussite extrêmement difficile, et laisse toujours de l'incertitude dans les résultats.

Dans le but de faire connaître les principales difficultés et les causes d'erreur que présente ce mode de dosage, nous devons considérer le cas qui se présente le plus ordinairement dans les analyses. Supposons qu'il s'agisse de doser la potasse dans

une liqueur chlorhydrique étendue, contenant de la potasse et peut-être de la soude, de l'ammoniaque et de l'oxalate d'ammoniaque en proportion considérable, mais ne renfermant aucune autre base, aucun autre acide que la potasse, la soude, l'ammoniaque et les acides chlorhydrique et oxalique.

Avant de procéder à la précipitation de la potasse, il faut expulser complètement les sels ammoniacaux et l'acide oxalique. On acidifie un peu fortement la liqueur par l'acide chlorhydrique, puis on évapore lentement à sec, à une température aussi basse que possible; on pulvérise avec soin, dans la capsule, la matière desséchée, et on la chauffe longtemps à 100 degrés; on élève ensuite peu à peu la température au rouge sombre, en cherchant à obtenir la vaporisation lente des sels ammoniacaux. Lorsque la matière, étant au rouge sombre, ne laisse plus dégager de vapeurs blanches, on peut être certain qu'elle ne retient plus de sels ammoniacaux, et qu'elle contient seulement les chlorures alcalins.

On laisse refroidir, on dissout dans une très-petite quantité d'eau, et on fait passer dans une fiole; le lavage de la capsule est un peu long; et comme il est très-important, pour la précipitation du chlorure double, d'avoir une dissolution des chlorures alcalins contenant le moins d'eau possible, il est bon de laver la capsule avec un mélange en parties égales d'eau et d'alcool; légèrement acidifié par l'acide chlorhydrique. On verse dans la fiole un faible excès de chlorure de platine; la quantité de réactif qu'il convient d'employer ne peut être déterminée que par l'habitude de ce genre d'opérations, et par l'examen du volume des chlorures alcalins desséchés dans la capsule. Il faut qu'il y en ait certainement assez pour former le chlorure double avec le chlorure de potassium; l'excès de réactif est *inutile*, mais il n'est pas *nuisible*. On ajoute ensuite un volume d'alcool égal au moins au volume d'eau employé; on bouche la fiole et on la laisse en repos pendant vingt-quatre heures.

Le chlorure double est alors à très-peu près complètement précipité, et bien rassemblé sous forme de petits cristaux d'un jaune plus ou moins orangé; on décante la liqueur claire, et on la remplace par de l'alcool étendu de la moitié de son volume d'eau; on fait ensuite passer le précipité sur un filtre pesé d'avance; on achève le lavage avec de l'alcool, on sèche à 100 degrés, et on pèse. La composition du chlorure double est représentée par la

formule $PtCl_2 + KCl$; 100 de chlorure correspondent à 16,91 de potasse.

Comme la dessiccation du chlorure double sur le filtre est assez délicate, et que la propriété hygrométrique du papier peut apporter quelque différence entre les deux pesées, plusieurs chimistes conseillent de peser le platine contenu dans le composé. Pour obtenir le poids du platine, il faut d'abord brûler le papier, et décomposer ensuite le chlorure double, en le chauffant progressivement jusqu'au rouge dans une capsule de porcelaine ; la matière calcinée contient le chlorure de potassium et tout le platine à l'état métallique. On traite cette matière par l'eau, qui dissout le chlorure de potassium ; on pèse le platine métallique, après l'avoir lavé avec soin ; son poids permet de calculer la proportion de potasse : 100 de platine correspondent à 47,85 de potasse.

Il est très-douteux qu'on puisse espérer une plus grande exactitude en opérant de cette manière. Il est vrai que la pesée elle-même du platine à l'état métallique est à peu près exempte des causes d'erreur que présente celle du chlorure double, simplement desséché à 100 degrés ; on n'a pas à craindre que le platine retienne une certaine quantité d'eau hygrométrique ; on n'a pas à tenir compte du poids du filtre ; mais on n'arrive au résultat qu'à la suite d'opérations assez longues, dans lesquelles il est bien difficile de ne pas perdre un peu de platine. Ainsi, dans la combustion du filtre sur lequel on a reçu le chlorure double, dans la calcination de ce composé, dans le traitement par l'eau du mélange de platine métallique et de chlorure de potassium, dans la combustion du filtre contenant le platine métallique très-divisé, on ne peut éviter des pertes de métal. On peut les rendre très-faibles et presque négligeables à force de soins et de précautions ; mais en appliquant la même attention dans la pesée du chlorure double, on obtient aisément un résultat tout aussi exact.

Causes
d'erreur.

Examinons maintenant les principales causes d'erreur que présentent les opérations successives qui conduisent à la détermination de la potasse.

Ainsi que nous l'avons exposé précédemment, l'évaporation d'un volume considérable de liqueur chlorhydrique, l'expulsion des sels ammoniacaux par la chaleur, causent toujours des pertes notables de chlorures alcalins, entraînés par la vapeur d'eau, par les vapeurs acides, par les sels ammoniacaux ; il y a même volatilisa-

tion appréciable des chlorures alcalins lorsqu'on dépasse la température strictement nécessaire à leur fusion. Ces causes de perte sont plus ou moins fortes, suivant l'habileté de l'opérateur, mais elles ne peuvent, en aucun cas, être considérées comme nulles. Elles ont d'autant plus d'influence sur le dosage de la potasse que cet alcali est en plus faible proportion, qu'on opère sur une liqueur plus étendue, et renfermant plus de sels ammoniacaux, et qu'on élève plus rapidement la température.

La précipitation du chlorure double dans une liqueur alcoolique et chlorhydrique n'est jamais bien complète, parce que l'insolubilité du sel double n'est pas absolue. La perte qui en résulte est à peu près négligeable lorsque la proportion de la soude est très-faible; elle est, au contraire, très-notable lorsque la substance proposée renferme une assez grande quantité de soude. En effet, dans ce dernier cas, il faut opérer la précipitation de la potasse, par le chlorure de platine, dans une liqueur assez étendue d'eau et d'alcool; le chlorure de sodium et le chlorure double de sodium et de platine doivent rester en dissolution; il faut, de plus, prolonger le lavage du précipité assez longtemps pour lui enlever certainement toute la soude, et dans ce long lavage, on dissout encore un peu de chlorure double de platine et de potassium d'abord précipité.

Lorsque, au contraire, la proportion de la soude est très-faible, on peut ne pas y avoir égard dans l'opération, et concentrer presque en consistance sirupeuse la dissolution des chlorures alcalins dans l'eau, avant d'ajouter le chlorure de platine et l'alcool; le lavage à l'alcool du précipité n'a pas besoin d'être aussi prolongé. Dans ces conditions, on a le potassium à peu près en totalité sur le filtre, à l'état de chlorure double de platine et de potassium.

Il n'est donc pas toujours possible de limiter ces deux causes principales de perte; on doit chercher à les rendre aussi faibles que possible dans chaque cas particulier, en prenant dans l'évaporation, dans la calcination et dans la précipitation par le chlorure de platine, toutes les précautions dont une longue habitude peut seule faire connaître les détails. Il importe surtout de ne pas oublier que des pertes notables sont inévitables toutes les fois qu'il s'agit d'une dissolution très-étendue, contenant beaucoup de sels ammoniacaux et une proportion notable de soude.

A ces deux causes d'erreur, il faut encore ajouter l'incertitude qui résulte pour le poids du chlorure double de platine et de potassium de l'obligation dans laquelle on se trouve de le recevoir sur un filtre pesé d'avance, et de ne pas dépasser la température de 100 degrés pour sa dessiccation. Cette incertitude a moins d'importance dans le cas particulier qui nous occupe que dans divers cas analogues, dans lesquels on doit également peser des précipités reçus sur des filtres de poids connu, après les avoir desséchés seulement à 100 degrés, par exemple dans l'évaluation de l'arsenic précipité à l'état de sulfure. Le chlorure double de platine et de potassium, en raison de son état cristallin, n'a pas la même faculté hygrométrique que le sulfure d'arsenic. Les personnes qui s'occupent d'analyses minérales ont, d'ailleurs, très-fréquemment à peser des précipités reçus sur des filtres tarés, et sont habituées aux précautions qu'il faut prendre pour atténuer l'incertitude qui provient de la double pesée des filtres.

ACIDE PHOSPHORIQUE ET POTASSE. — Le dosage de la potasse dans une dissolution qui renferme de l'acide phosphorique présente quelques difficultés spéciales : nous aurons, dans la suite de cet ouvrage, plusieurs fois à revenir sur ces difficultés ; pour le moment nous supposerons une liqueur, azotique ou chlorhydrique, contenant seulement de l'acide phosphorique et de la potasse. Avant de procéder à la détermination de l'alcali il est nécessaire de séparer complètement l'acide phosphorique ; les procédés sont un peu différents, suivant que la liqueur proposée est azotique ou chlorhydrique.

Liqueur
azotique.

Dans le cas d'une liqueur azotique, on doit précipiter l'acide phosphorique par l'azotate de bismuth, avec les précautions indiquées dans notre premier volume. L'acide phosphorique est dosé fort exactement à l'état de phosphate de bismuth. La liqueur filtrée contient, outre la potasse et l'acide azotique, un excès assez grand d'azotate de bismuth. On étend de beaucoup d'eau et on précipite le bismuth par l'hydrogène sulfuré, en faisant agir le réactif pendant au moins vingt-quatre heures dans une fiole bouchée. Le précipité formé contient tout le bismuth à l'état de sulfure, mélangé avec une certaine quantité de soufre, provenant de l'action de l'acide azotique sur l'hydrogène sulfuré¹,

¹ La précipitation du bismuth par l'hydrogène sulfuré, dans une liqueur qui renferme

Le précipité est reçu sur un filtre et lavé avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée, nécessairement très-étendue, est évaporée jusqu'à ce que toute odeur d'hydrogène sulfuré ait disparu ; il faut de nouveau filtrer pour séparer le soufre libre, qui s'est rassemblé pendant l'évaporation, et qui provient en partie de l'action de l'air et en partie de celle de l'acide azotique.

La potasse se trouve alors dans une liqueur azotique, qui ne contient plus ni acide phosphorique ni bismuth, mais qui peut renfermer un peu d'acide sulfurique, produit par l'action de l'acide azotique sur le soufre de l'hydrogène sulfuré décomposé. La présence de l'acide sulfurique oblige à doser la potasse à l'état de sulfate neutre. On ajoute un faible excès d'acide sulfurique, on évapore lentement jusqu'à sec, et on chauffe le résidu jusqu'au rouge blanc, dans un creuset de platine taré d'avance, en suivant les précautions précédemment indiquées pour le dosage de la potasse à l'état de sulfate neutre.

La méthode que nous venons d'exposer ne s'applique pas aux dissolutions qui renferment de l'acide chlorhydrique, car alors la précipitation de l'acide phosphorique par l'azotate de bismuth n'est plus aussi nette, et on ne connaît pas exactement la composition du précipité qui se produit. Il faut employer pour séparer l'acide phosphorique un sel de plomb ou de chaux, et saturer l'acide libre par l'ammoniaque : nous décrirons les opérations pour le cas où l'on se sert d'un sel de chaux.

Liqueur
chlorhy-
drique.

A la liqueur proposée, contenant de l'acide chlorhydrique libre, on ajoute une certaine quantité de chlorure de calcium : on doit introduire une proportion de chaux plus forte que celle qui serait nécessaire pour former un sel basique avec l'acide phosphorique.

La liqueur proposée étant acide, le réactif ne produit aucun précipité : on sature peu à peu l'acide libre par l'ammoniaque, en évitant tout excès de cette base volatile ; tout l'acide phosphorique précipite à l'état de phosphate de chaux. Il se dépose toujours un peu de carbonate de chaux lorsque l'ammoniaque est employée en trop forte proportion : même dans le cas où ce réac-

beaucoup d'acide azotique, exige que le réactif soit toujours en énorme excès. Il est de plus indispensable de laver le sulfure métallique avec une dissolution d'hydrogène sulfuré.

tif ne contient pas de carbonate d'ammoniaque, il absorbe l'acide carbonique de l'atmosphère. La présence du carbonate de chaux est nuisible, en ce que ce sel, formé lentement, est très-gélatineux, s'attache aux parois des fioles, et se laisse laver bien plus difficilement encore que le phosphate de chaux. Ce dernier doit être lavé par décantations et très-longtemps, surtout lorsque la quantité d'alcali est un peu considérable; on ne peut même enlever les dernières traces de sel alcalin au phosphate de chaux qu'en le traitant de nouveau à l'eau bouillante, après l'avoir fait sécher à 100 degrés et pulvérisé.

En opérant ainsi, on a : d'un côté, une liqueur extrêmement étendue, qui contient des chlorures de potassium et de calcium, et du sel ammoniac; et, d'un autre côté, un précipité de phosphate de chaux.

Le précipité n'a pas une composition assez nettement définie pour que son poids puisse servir à calculer l'acide phosphorique. Lorsqu'il est nécessaire d'évaluer cet acide, il faut calciner le précipité, le peser, doser ensuite la chaux qu'il renferme, et enfin calculer l'acide par différence; nous donnerons les détails de ces opérations dans le chapitre vi.

Pour doser la potasse dans la dissolution, on doit d'abord précipiter la chaux par l'oxalate d'ammoniaque; il faut ensuite évaporer à sec et calciner, afin de chasser les sels ammoniacaux, enfin peser le chlorure de potassium, et déduire de son poids la proportion cherchée de la potasse. Dans ces opérations, on perd certainement une quantité appréciable de l'alcali, et on ne peut pas espérer une détermination aussi exacte que celle obtenue dans le cas où la dissolution proposée renferme, comme seul acide, l'acide azotique. L'emploi d'un sel de plomb, sur lequel nous ne pensons pas qu'il soit utile d'insister, conduirait à une conclusion analogue. Il résulte de là que, pour doser la potasse dans une substance qui renferme de l'acide phosphorique, il est essentiel d'employer l'acide azotique, et d'éviter avec soin d'introduire de l'acide chlorhydrique.

ACIDE ARSÉNIQUE ET POTASSE. — Les considérations que nous venons de présenter s'appliquent également au dosage de la potasse en présence de l'acide arsénique : on peut cependant arriver

plus simplement à la détermination de l'alcali lorsqu'on a les deux corps dans une liqueur sulfurique, ou chlorhydrique, qui ne renferme pas d'acide azotique.

On fait arriver dans la liqueur un courant d'acide sulfureux jusqu'à ce que l'odeur de cet acide soit très-forte ; on bouche la fiole et on laisse le réductif agir sur l'acide arsénique pendant deux ou trois jours ; on vérifie de temps en temps que l'acide sulfureux est toujours en excès, on en fait arriver une nouvelle quantité lorsque l'odeur devient faible. En opérant ainsi, on ramène l'acide arsénique à l'état d'acide arsenieux. Lorsqu'on pense avoir atteint ce résultat, on chasse l'acide sulfureux par la chaleur, et on précipite l'arsenic à l'état de sulfure par l'action prolongée de l'hydrogène sulfuré. Le précipité peut être utilisé pour la détermination de l'arsenic et de l'acide arsénique.

Quant à la potasse, on la dose à l'état de sulfate neutre, ou à l'état de chlorure, après avoir chassé l'hydrogène sulfuré par la chaleur, filtré pour séparer le soufre, évaporé à sec, et calciné plus ou moins fortement le résidu avec les précautions précédemment indiquées.

POTASSE ET ACIDE BORIQUE. — Le dosage de la potasse dans une substance qui renferme de l'acide borique est assez difficile ; il faut expulser cet acide avant de procéder à la séparation des bases qui se trouvent, en même temps que la potasse, dans la substance proposée. On expulse l'acide borique en traitant d'abord par l'acide fluorhydrique, et ensuite par l'acide sulfurique, en évaporant à sec et calcinant au rouge sombre le résidu de l'évaporation. La matière calcinée ne contient plus que des sulfates auxquels on applique les procédés de séparation que nous ferons connaître dans les chapitres suivants. La présence de l'acide sulfurique rend souvent ces séparations difficiles, et c'est pour ce motif que l'acide borique a sur le dosage de l'alcali une fâcheuse influence.

Cette difficulté ne se présente pas lorsqu'il s'agit d'une dissolution qui contient seulement de l'acide borique et de la potasse. Après l'expulsion de l'acide borique par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, on dose très-exactement la potasse en la pesant à l'état de sulfate neutre.

§ 3. — Minéraux. — Produits d'art. — Réactifs.

La potasse se trouve dans un grand nombre de substances, dans des minéraux et dans les végétaux, mais elle ne forme qu'un très-petit nombre d'espèces minéralogiques : une seule se trouve en abondance dans la nature, c'est l'azotate de potasse, ou le *nitre*, dont sont imprégnées certaines terres perméables, exploitées dans diverses localités, en Europe, en Afrique, etc. A certaines époques de l'année, le nitre vient former à la surface du sol des efflorescences plus ou moins épaisses : en lessivant les terres, on dissout le sel, qu'on retire ensuite par évaporation. Le nitre ainsi obtenu est généralement trop impur pour être employé ; il faut le purifier par des cristallisations successives. On admet généralement que l'azotate de potasse n'existe pas tout formé à une certaine profondeur au-dessous de la surface du sol, et qu'il est produit progressivement par la fermentation des matières organiques, en présence des alcalis contenus dans les terrains. Depuis longtemps déjà on est parvenu à réaliser artificiellement les conditions dans lesquelles le nitre se produit dans le sol, en exposant à l'action des agents atmosphériques des matières calcaires mélangées avec des substances organiques azotées, disposées en tas plus ou moins considérables, maintenues à un certain degré d'humidité. Nous n'avons pas à discuter ici la théorie de la nitrification, exposée par plusieurs savants distingués ; nous n'aurons à nous occuper que des procédés d'analyse qui sont applicables à l'azotate de potasse.

Le sulfate de potasse existe en très-petite quantité, et sous forme de cristaux prismatiques, disposés en mamelons sur les laves du Vésuve : c'est plutôt un minéral accidentel qu'une véritable espèce minéralogique.

Les produits d'art et les réactifs employés dans les laboratoires sont assez nombreux ; c'est sur leur examen qu'il importe particulièrement d'insister, parce que parmi eux se trouvent comprises les deux seules espèces minérales de la potasse : l'azotate et le sulfate.

Nous examinerons successivement : la potasse brute, produit commercial ; la potasse ordinaire et la potasse pure, livrées par les fabricants de produits chimiques ; le carbonate, l'azotate, le

sulfate, le chlorate de potasse; nous terminerons par quelques considérations sur les sulfures de potassium, qui sont employés dans certains cas particuliers de l'analyse minérale.

POTASSE DU COMMERCE.

On désigne dans le commerce sous le nom de *potasse* une matière extrêmement hétérogène, qu'on retire des cendres des arbres et de plantes diverses. Ce produit contient tous les sels minéraux fixes qui se trouvent dans les végétaux; sa composition est irrégulière, et il n'est pas possible de donner des chiffres qui représentent la composition moyenne des potasses du commerce; nous ne pouvons qu'indiquer la nature des bases et des acides qu'elles renferment le plus ordinairement.

Les bases qui se trouvent en plus forte proportion sont la potasse, la soude et la chaux; mais il se trouve presque toujours une certaine quantité de magnésie, d'alumine, d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse.

Les acides dominants sont les acides carbonique, sulfurique, chlorhydrique et phosphorique. Presque toutes les potasses du commerce contiennent une certaine quantité de silice et d'eau.

L'analyse complète de ces matières est rarement utile, car on ne peut pas s'en servir pour obtenir la potasse employée comme produit chimique dans les laboratoires. Leur emploi dans les arts est fondé seulement sur leur propriété alcaline; on apprécie avec une approximation bien suffisante leur valeur commerciale par le procédé alcalimétrique de Gay-Lussac, déjà décrit dans presque tous les traités de chimie. Nous indiquerons aussi brièvement que possible la marche qu'il faut suivre pour évaluer le titre alcalin d'une potasse, et pour obtenir avec assez d'exactitude sa composition chimique.

PROCÉDÉ ALCALIMÉTRIQUE. — Le principe du procédé est le suivant: on cherche à évaluer le volume d'une dissolution titrée d'acide sulfurique, nécessaire pour neutraliser un poids déterminé de la potasse proposée, et on prend le rapport de ce volume à celui qu'il faudrait employer pour neutraliser également le même poids de potasse pure et anhydre: ce rapport représente la propriété alcaline comparée à celle de la potasse anhydre, ou le *titre* de la potasse proposée.

L'acide sulfurique, versé progressivement dans la dissolution de la potasse dans l'eau, décompose d'abord les carbonates, les silicates, ensuite les chlorures et même en partie les phosphates : il faut chercher, dans l'opération, à saisir le moment où la décomposition des carbonates et des silicates est terminée, et auquel une plus grande quantité d'acide agirait sur les chlorures et sur les phosphates ; on y parvient en colorant la liqueur avec un peu de teinture de tournesol. Il est relativement assez facile de distinguer la coloration vineuse, qui est due à l'acide carbonique mis en liberté, de la couleur rouge que produirait l'acide chlorhydrique.

Le titre commercial, ainsi déterminé, représente la proportion de potasse pure équivalente, pour la saturation des acides forts, à toutes les bases que le produit proposé renferme combinées avec des acides faibles ; il ne donne aucune indication sur la quantité réelle de carbonate de potasse contenu.

Liqueur sulfurique titrée. — La liqueur sulfurique titrée est telle que 50 centimètres cubes, capacité ordinaire des burettes, contiennent 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté ; on prépare cette liqueur en mélangeant 100 grammes d'acide sulfurique, $\text{SO}^3 + \text{HO}$, avec 962^{gr},09 d'eau distillée. Lorsqu'on n'a pas à sa disposition de l'acide réellement monohydraté, on peut employer de l'acide pur plus étendu, mais alors il faut déterminer avec exactitude la proportion d'acide réel qu'il contient, et calculer de combien d'eau il faut l'étendre pour obtenir la liqueur titrée. Dans tous les cas, il est prudent de vérifier, en dosant l'acide sulfurique par l'un des procédés décrits dans le premier volume, que la liqueur titrée préparée renferme exactement 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté pour 50 centimètres cubes de liquide.

Opération. — D'après les équivalents de l'acide et de l'alcali, 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté saturent, en formant du sulfate neutre, 4^{gr},808 de potasse anhydre : c'est sur ce poids de potasse brute qu'il convient d'opérer pour simplifier autant que possible l'interprétation des résultats obtenus. Ainsi que nous l'avons déjà dit, les potasses du commerce ont une composition très-irrégulière ; il faut beaucoup d'attention pour prélever l'échantillon moyen, sur lequel on peut déterminer le titre commercial. Il n'est même pas possible de faire pour la potasse du

commerce, qui est très-hygrométrique, les diverses triturations et manipulations qui permettent d'obtenir, pour des tas un peu considérables de minerais, une *prise d'essai* qui représente assez approximativement le tas tout entier.

Il est indispensable d'exposer le moins possible la potasse au contact de l'air, toujours plus ou moins chargé d'humidité ; on peut seulement prendre quelques morceaux en différents points des barils ou des vases dans lesquels le produit commercial est enfermé. Ces morceaux sont concassés rapidement, et le sable qui en résulte est rendu à peu près homogène ; mais on n'obtiendrait que des résultats très-douteux en prélevant, pour déterminer le titre alcalimétrique, un poids très-faible, 4 à 5 grammes, par exemple. Il est évident qu'on obtient une approximation plus grande, pour le titre cherché, en pesant un poids plus considérable des morceaux concassés. Gay-Lussac a recommandé d'opérer sur 48^{gr},08 ; mais ce nombre nous paraît encore beaucoup trop faible, en raison de l'hétérogénéité du produit commercial, et surtout à cause de la difficulté de prélever l'échantillon moyen en évitant l'absorption d'une notable proportion d'eau. Pour toute livraison un peu importante de potasse brute, il serait bien plus rationnel de peser 480^{gr},80 de morceaux pris en différents points, concassés et mélangés rapidement.

Quel que soit, du reste, le poids sur lequel le chimiste croira convenable d'opérer, il devra le traiter par l'eau, laver complètement la partie insoluble, étendre ensuite d'eau la dissolution obtenue, de telle manière que 500 centimètres cubes de la liqueur contiennent toutes les parties solubles de 4^{gr},808 de la potasse proposée. C'est sur ce volume que l'on détermine le titre alcalimétrique.

La liqueur est placée dans un vase en verre blanc, cylindrique et à fond plat ; elle est légèrement colorée en bleu par un peu de teinture de tournesol ; on y verse peu à peu la liqueur sulfurique titrée, contenue dans une burette graduée dont la capacité est de 50 centimètres cubes, et dont l'échelle est divisée en 100 parties. A chaque addition de la liqueur acide, on a soin d'agiter vivement, dans le but de rendre tout le liquide aussi homogène que possible. La coloration bleue du tournesol passe plus ou moins vite au rouge vineux ; cette couleur indique que la liqueur contient de l'acide carbonique libre, et, par conséquent, que la dé-

composition des carbonates est très-avancée. A partir de ce moment, il faut verser la liqueur sulfurique titrée presque goutte à goutte, afin de pouvoir saisir avec précision le moment où la coloration vineuse est remplacée par une couleur rouge, à la suite de l'addition d'une seule goutte d'acide. La transition ne se fait pas ordinairement avec une rapidité suffisante, et on est toujours exposé à verser plus d'acide qu'il n'en faudrait réellement pour déplacer tous les acides faibles.

Le volume V , qui est lu sur l'échelle de la burette au moment où la couleur du liquide passe au rouge vif, peut être trop fort, et il importe de se ménager les moyens de le corriger. A cet effet, il faut avoir soin de plonger dans la liqueur, après chaque addition d'une goutte d'acide sulfurique, une baguette de verre très-effilée, et de tracer avec la pointe un trait sur une feuille de papier tournesol. Au bout d'une heure environ, on examine ces traits; les uns ont conservé leur couleur rouge vineuse primitive, les autres ont pris une coloration d'un rouge vif; on compte seulement ces derniers; leur nombre indique le nombre de gouttes de la liqueur sulfurique titrée qui ont été versées dans le liquide à partir du moment où la saturation des bases combinées avec les acides faibles était complète. On doit retrancher du volume V le volume V' de ces gouttes. Soit m le nombre des divisions de la burette qui répond au volume $V - V'$, le titre commercial de la potasse proposée est représenté par $\frac{m}{100}$.

Le procédé alcalimétrique, dont nous venons d'indiquer rapidement le principe et le mode d'application, exige seulement un peu d'attention et plus d'habitude pratique que de véritable habileté analytique; il donne ordinairement des résultats satisfaisants pour les besoins industriels. L'approximation à obtenir dépend bien plus des soins qu'on apporte à la prise d'essai que de la conduite d'évaporation elle-même.

ANALYSE DE LA POTASSE DU COMMERCE. — L'analyse à peu près exacte de la potasse brute est longue et difficile; il est heureusement très-rare que cette analyse soit de quelque utilité; nous indiquerons les opérations qu'il est nécessaire de faire, principalement comme exemple d'une analyse très-compiquée.

La prise d'essai présente encore plus de difficultés que lorsqu'il s'agit seulement de déterminer le titre alcalimétrique; on n'a plus la ressource de traiter par l'eau un poids considérable de la matière proposée et d'opérer sur la dissolution; il faut pulvériser les morceaux pris dans les barils et rendre la poudre homogène par une longue trituration, en se mettant à l'abri de l'humidité atmosphérique; on ne peut y arriver qu'en se plaçant dans une chambre bien sèche, pour faire la pulvérisation et le mélange.

La prise d'essai, pulvérisée et parfaitement homogène, est placée dans un flacon bouché à l'émeri; l'analyse complète exige des opérations nombreuses, qui sont faites sur des parties différentes de la poudre; il faut qu'on puisse les prendre successivement dans le flacon, sans avoir à craindre l'hétérogénéité de la matière.

Il n'est pas utile de commencer par une analyse qualitative, car les opérations seraient les mêmes que celles qui conduisent aux dosages; d'ailleurs, les potasses de diverses provenances contiennent toutes les mêmes corps; les proportions seules sont variables.

On doit doser: l'eau, les acides carbonique, phosphorique, sulfurique, chlorhydrique, la silice, l'alumine, l'oxyde de fer, la chaux, la magnésie, la soude et la potasse.

Acide carbonique. — Pour évaluer la proportion de l'acide carbonique, on traite 2 grammes de la potasse par l'acide chlorhydrique très-étendu, en faisant passer le gaz, dégagé par l'action de l'acide, dans une dissolution ammoniacale de chlorure de baryum; on calcule l'acide carbonique d'après le poids du carbonate de baryte qui se précipite de la liqueur ammoniacale. Nous avons indiqué dans le premier volume quelles précautions il convient de prendre pour arriver, par cette méthode, à la détermination à peu près exacte de l'acide carbonique; nous avons cependant quelques recommandations spéciales à présenter pour le cas particulier dont nous nous occupons maintenant.

La décomposition des carbonates alcalins par l'acide chlorhydrique se fait avec une très-grande rapidité; l'acide carbonique gazeux ne peut être absorbé en totalité par la liqueur ammoniacale que si le gaz arrive bulle à bulle dans cette liqueur; il est donc essentiel de modérer beaucoup l'action de l'acide chlorhydrique, en ajoutant beaucoup d'eau dans le ballon qui contient la

potasse, et en se servant d'acide chlorhydrique très-faible, que l'on a soin de verser peu à peu. Quand l'acide ne produit plus d'effervescence, il faut encore en ajouter un certain excès, puis chauffer longtemps le ballon, afin de faire passer tout l'acide carbonique dans la liqueur ammoniacale. Il faut enfin vérifier, avant de cesser de chauffer, que dans le liquide chaud l'acide chlorhydrique ne produit plus du tout d'effervescence.

Silice. — La détermination de la silice ne peut pas être faite avec exactitude, en raison de la proportion considérable des alcalis ; on obtient une approximation en suivant la méthode ordinaire. On traite 4 ou 5 grammes de la potasse par l'acide chlorhydrique étendu, en opérant dans une capsule un peu grande, dans laquelle on place la potasse avec beaucoup d'eau : on doit verser l'acide faible avec beaucoup de lenteur, afin d'éviter les projections que produirait l'acide un peu concentré versé sans précautions. On évapore lentement jusqu'à sec la liqueur chlorhydrique acide ; on maintient pendant au moins vingt-quatre heures le résidu à une température un peu inférieure à 100 degrés, puis on reprend par l'acide chlorhydrique. La partie indissoute, lavée à l'eau bouillante, séchée et calcinée, peut être considérée comme de la silice pure ; on peut du reste s'assurer aisément de sa pureté en l'examinant au microscope après l'avoir pesée, ou bien en la traitant par une dissolution étendue de potasse.

Les causes de perte de silice dans cette opération ont été indiquées dans la première partie de cet ouvrage ; nous rappellerons seulement ici que la détermination de la silice est d'autant plus inexacte que son poids est plus faible. Il est donc important de prendre pour la détermination de la silice la quantité de potasse la plus grande sur laquelle les opérations peuvent avoir de la netteté. En présence de la proportion toujours très-forte des sels alcalins, il est impossible d'opérer sur un poids plus grand que 5 grammes ; il serait difficile de conduire convenablement l'évaporation à sec en traitant par l'acide chlorhydrique 10 ou 15 grammes de la potasse proposée, et on n'obtiendrait pour la silice qu'une évaluation encore plus douteuse.

Acide sulfurique. — On dose l'acide sulfurique sur 2 ou 3 grammes de la potasse, en opérant dans une très-grande fiole, d'au moins deux litres de capacité ; on traite par l'acide chlorhydrique très-

étendu, on chauffe pour chasser l'acide carbonique ; on remplit la fiole d'eau distillée et on laisse en repos pendant au moins deux jours, jusqu'à ce que la silice non dissoute se soit nettement rassemblée. Il faut laver cette silice par décantation à deux ou trois reprises, parce que, la potasse du commerce contenant toujours de la chaux, on doit craindre que le dépôt contienne un peu de sulfate de chaux. Dans la liqueur claire on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium ; le sulfate de baryte est lavé, séché, purifié, calciné et pesé avec les précautions ordinaires ; de son poids on déduit la proportion de l'acide sulfurique. Ce dosage peut être obtenu très-exact.

Acide chlorhydrique. — La détermination de l'acide chlorhydrique ne présente aucune difficulté spéciale, et peut être faite en général avec beaucoup d'exactitude sur 2 ou 3 grammes de matière. On traite la potasse par l'eau, et ensuite par l'acide azotique très-étendu ; il faut ajouter l'acide par petites quantités, de manière à éviter toute élévation de température. On laisse la majeure partie de l'acide carbonique se dégager lentement ; on sépare par décantation la silice et le sulfate de chaux, dans le cas où il s'en dépose ; puis on verse de l'azotate d'argent dans la liqueur claire, et on calcule l'acide chlorhydrique d'après le poids du chlorure d'argent.

Acide phosphorique. — *Alumine.* — *Oxyde de fer.* — *Chaux.* — *Magnésie.* — Avant de procéder aux séparations et aux dosages de ces différents corps, il importe de constater si l'acide se trouve en proportion notable, ou si, au contraire, la potasse proposée ne renferme que des traces d'acide phosphorique. Cette recherche est faite à l'aide du molybdate d'ammoniac. On traite par l'acide azotique 1 gramme de la potasse, et on verse la liqueur acide dans une dissolution azotique de molybdate. On peut aisément reconnaître, à l'abondance plus ou moins grande du précipité jaune, si l'acide phosphorique est ou non en quantité assez grande pour qu'il soit nécessaire d'en faire la séparation et le dosage. Nous supposons que cet essai préliminaire indique la présence d'une proportion appréciable d'acide ; les opérations quantitatives doivent être conduites de la manière suivante :

On traite par l'acide azotique étendu un certain poids de la potasse, de 3 à 5 grammes, suivant la quantité présumée de l'acide phosphorique ; on ajoute un petit excès d'acide sulfurique ; on

évaapore lentement, en chauffant de plus en plus, jusqu'à l'apparition des premières vapeurs blanches d'acide sulfurique. On laisse refroidir, et on traite la liqueur successivement par une dissolution concentrée de sulfate d'ammoniaque et par l'alcool. Il se forme un précipité qui contient : l'alumine et la magnésie à l'état de sulfates doubles ammoniacaux ; la chaux et une grande partie des alcalis à l'état de sulfates simples ; il contient aussi du sulfate d'ammoniaque, dans le cas où le réactif a été mis en trop grande quantité ; il ne renferme pas ordinairement de sulfate de fer, parce que la potasse de commerce ne contient en général que très-peu d'oxyde de fer. Ainsi que nous l'avons exposé dans notre premier volume, la précipitation de l'alumine, de la chaux et de la magnésie, est complète quand on n'a pas employé trop d'acide sulfurique. L'acide phosphorique reste dans la liqueur alcoolique avec le sulfate de fer, et avec une proportion variable des sulfates alcalins.

Dosage
de l'acide
phospho-
rique.

Pour doser l'acide phosphorique, il faut d'abord chasser complètement l'alcool par la chaleur, après avoir ajouté une quantité d'eau suffisante pour empêcher l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool. On précipite ensuite le fer à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque ; on filtre et on précipite l'acide phosphorique par le sulfate de magnésie ammoniacal ; la proportion de l'acide est calculée d'après le poids du phosphate de magnésie. La liqueur contenant des sels alcalins, le lavage du phosphate double de magnésie et d'ammoniaque est très-difficile, et, par conséquent, la détermination de l'acide phosphorique est assez incertaine.

Il est bon d'observer, en outre, qu'il est impossible de laver complètement les sulfates précipités par l'alcool, surtout quand le volume du précipité est rendu considérable par le dépôt de sulfate d'ammoniaque employé en grand excès ; cette cause de perte d'acide phosphorique peut prendre une importance très-grande lorsque les opérations sont conduites par un chimiste peu exercé. Entre des mains très-habiles, la méthode que nous venons d'indiquer, la seule qui puisse être employée, donne à peine une approximation pour l'acide phosphorique.

Le précipité de sulfure de fer, produit dans la liqueur sulfurique par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque, se lave assez facilement, parce que son volume est en général très-petit ; le sul-

fure est dissous sur le filtre même par l'acide chlorhydrique faible ; cette dissolution chlorhydrique est toujours rendue *louche* par une petite quantité de soufre en suspension ; il faut rassembler le soufre par la chaleur, le séparer par filtration, et enfin peroxyder le fer et précipiter par l'ammoniaque ; on dose l'oxyde de fer à l'état de peroxyde calciné. Nous reviendrons, dans la quatrième partie, sur les précautions que nécessite ce dosage.

L'alumine, la chaux et la magnésie sont à l'état de sulfates simples ou doubles, dans le dépôt produit par le sulfate d'ammoniaque et par l'alcool ; ce dépôt contient, en outre, des sulfates alcalins en proportion variable, presque toujours aussi du sulfate d'ammoniaque. Il retient un peu d'acide phosphorique, même lorsque le lavage à l'alcool a été fait avec beaucoup de soin ; mais on est forcé de négliger la présence de cet acide, qui s'oppose cependant à la netteté des séparations et des dosages. Lorsque, par défaut de soin dans les lavages, les sulfates insolubles dans l'alcool contiennent une proportion appréciable d'acide phosphorique, il faut recommencer toutes les opérations, car on ne pourrait avoir d'approximation ni pour l'acide phosphorique ni pour les bases terreuses.

Les sulfates sont sur un filtre, et nous les supposons parfaitement lavés avec de l'alcool ; on sèche à 100 degrés, on sépare autant que possible la matière saline, on brûle le papier à part : les cendres et les sulfates sont mis dans une dissolution concentrée de carbonate de soude pur ; on chauffe pendant vingt-quatre heures à une température voisine de l'ébullition : les sulfates sont décomposés et transformés en oxydes et en carbonates ; la partie insoluble est lavée longtemps avec de l'eau bouillante ; elle contient l'alumine et les carbonates de chaux et de magnésie. Il reste à dissoudre dans un acide et à faire les séparations et les dosages des trois bases : nous indiquerons, dans le chapitre VIII, quels procédés il faut suivre pour obtenir des résultats à peu près exacts ¹.

Dosage de l'alumine, de la chaux et de la magnésie.

¹ La potasse du commerce renferme quelquefois une proportion assez notable de silice ; dans ce cas, il est essentiel de modifier un peu la série des opérations que nous venons d'exposer, car la silice se trouverait répartie entre la liqueur alcoolique et les sulfates insolubles dans l'alcool ; elle gênerait beaucoup les divers dosages. Il faut, dans ce cas, traiter d'abord la potasse par l'acide azotique, évaporer à sec, et reprendre par l'acide azotique ; on ne traite par l'acide sulfurique, le sulfate d'ammoniaque et l'alcool, que cette liqueur acide. L'évaporation à sec permet de séparer la majeure partie de la silice ;

Dans cette série d'opérations, on ne doit pas chercher à doser les alcalis, qui sont divisés en deux parties dans la précipitation par le sulfate d'ammoniaque et par l'alcool : il faut seulement tenir compte de leur présence pour le lavage des divers précipités ; on les détermine dans une opération spéciale.

Dosage
des alcalis,

On traite 3 grammes de la potasse proposée par l'acide azotique, on évapore à sec et on reprend par le même acide : en opérant ainsi, on sépare la plus grande partie de la silice, et on décompose certainement les chlorures. On sature par l'ammoniaque l'acide libre de la liqueur filtrée, en ayant l'attention de ne pas mettre un excès du réactif ; on porte la liqueur à l'ébullition, puis on bouche la fiole et on la laisse en repos à la température ordinaire, jusqu'à ce que le précipité soit parfaitement rassemblé. L'ammoniaque précipite l'alumine, l'oxyde de fer, une partie de la chaux et de la magnésie, et la totalité de l'acide phosphorique.

Cependant, pour ce dernier acide, il importe de faire attention aux quantités d'alumine, de chaux et de magnésie, que renferme la potasse ; quand ces bases sont en excès relativement à l'acide phosphorique, on est certain que la saturation par l'ammoniaque de la liqueur acide détermine la précipitation complète de l'acide phosphorique. Il n'en serait pas de même dans le cas contraire ; ce seraient les bases, alumine, chaux, magnésie, qui se déposeraient complètement à la suite de la saturation par l'alcali volatil. Il serait donc nécessaire de considérer deux cas distincts, dans lesquels il faudrait traiter de manières différentes la liqueur saturée par l'ammoniaque.

Nous ne pensons pas devoir entrer maintenant dans l'examen de ces deux cas ; nous supposerons que les bases terreuses sont en excès relativement à l'acide phosphorique, et, par suite, que ce dernier est entièrement précipité. Nous ferons observer seulement qu'il est toujours possible d'ajouter à la liqueur azotique, avant de la traiter par l'ammoniaque, une quantité d'azotate de chaux telle que l'acide phosphorique soit entièrement précipité par l'ammoniaque.

Le précipité est un peu gélatineux ; il faut le laver longtemps,

la petite portion qui reste dans la dissolution azotique peut être considérée comme n'ayant aucune influence sur les dosages. Ce traitement préalable est inutile quand la potasse renferme seulement 3 ou 4 centièmes de silice.

par décantations et sur un filtre, pour lui enlever la totalité des sels alcalins dont il est imprégné. La liqueur filtrée contient les alcalis, de la chaux et de la magnésie, un peu d'acide sulfurique, de l'acide azotique et de l'ammoniaque.

Il faut d'abord se débarrasser de l'acide sulfurique; dans ce but on acidifie très-légèrement par l'acide azotique, et on verse de l'azotate de baryte tant qu'il se produit un précipité. On rassemble le sulfate de baryte par la chaleur, on le sépare par filtration, on le lave et on le purifie avec le même soin que s'il s'agissait de le peser. La liqueur renferme alors les alcalis, un peu de chaux, de magnésie et de baryte, de l'ammoniaque et de l'acide azotique. On l'évapore lentement jusqu'à sec, en ajoutant de temps en temps une dissolution concentrée d'acide oxalique pur; on traite encore au moins une fois par l'acide oxalique la matière desséchée à 100 degrés, afin d'être certain d'avoir expulsé tout l'acide azotique. On fait alors passer le résidu dans une capsule de platine, et on chauffe avec la plus grande lenteur jusqu'au rouge sombre. La matière contenue dans la capsule est un mélange de carbonates alcalins, de magnésie caustique et de carbonates de chaux et de baryte; on la traite par l'eau, qui dissout les carbonates alcalins.

Dans la dissolution, il reste à séparer et à doser la potasse et la soude. On acidifie par l'acide chlorhydrique, on concentre la liqueur acide par évaporation, puis on précipite la potasse par le chlorure de platine et l'alcool; on calcule la proportion de potasse d'après le poids du chlorure double. On dose enfin la soude à l'état de chlorure, en évaporant la liqueur alcoolique, calcinant le résidu, de manière à décomposer le chlorure de platine, reprénant par l'eau pour dissoudre le chlorure de sodium, évaporant de nouveau dans une capsule de platine tarée d'avance, et chauffant le résidu au rouge sombre.

Les opérations qui conduisent au dosage des alcalis sont extrêmement longues et délicates; les causes de perte sont nombreuses, et il est à peine possible d'espérer des résultats approchés. Nous indiquerons, dans les chapitres suivants, les causes d'erreur, ainsi que les précautions qu'il faut prendre pour séparer les alcalis de l'acide phosphorique, de l'alumine, des terres alcalines et de la soude. Nous ne devons maintenant qu'indiquer la marche générale de l'analyse, et prévenir nos lecteurs que les

séparations ne sont pas parfaitement nettes, que les dosages ne peuvent être exacts. On n'a, du reste, aucune vérification pour les résultats, car il est impossible d'évaluer l'eau autrement que par différence.

POTASSE A LA CHAUX. — POTASSE PURE.

La potasse à la chaux et la potasse pure sont deux réactifs très-fréquemment employés dans les laboratoires pour certaines préparations, pour des essais par voie sèche, et pour un grand nombre d'opérations analytiques.

POTASSE A LA CHAUX. — La potasse à la chaux est obtenue dans les fabriques en décomposant par la chaux caustique le carbonate de potasse plus ou moins impur ; elle contient toujours, en proportion appréciable, la plupart des corps dont nous avons signalé la présence dans les potasses du commerce : un peu de silice et d'alumine, de la chaux, de la soude, des acides phosphorique, chlorhydrique, sulfurique. Les deux alcalis sont d'ailleurs en partie à l'état d'hydrates, en partie à l'état de carbonates ; le réactif contient fréquemment une faible proportion de peroxyde de potassium.

Il est généralement inutile de faire l'analyse complète de la potasse à la chaux ; ce produit, étant certainement impur, ne peut être employé dans les analyses : il ne convient même pas à toutes les préparations chimiques, pour lesquelles il est nécessaire de se servir d'un alcali caustique, car, pour plusieurs d'entre elles, la présence de la chaux, de l'acide phosphorique, etc., pourraient être nuisibles. Pour chaque emploi spécial, il faut examiner quels sont, parmi les corps que renferme ordinairement la potasse à la chaux, ceux qui seraient incommodes dans les opérations que l'on veut effectuer. On constate, par des opérations qualitatives plus ou moins simples, la présence ou l'absence de ces corps dans la potasse proposée ; mais là se borne l'examen chimique du réactif ; s'il est suffisamment pur, on l'emploie ; dans le cas contraire, il faut s'en procurer d'une provenance différente, ou se servir de potasse pure.

Pour les essais par la voie sèche, et pour certaines préparations, le degré de pureté de la potasse n'a pas d'importance, mais il est

utile d'évaluer approximativement quelle proportion de l'alcali se trouve à l'état d'hydrate, car c'est principalement de cette proportion que dépend la propriété *fondante* du réactif. Le seul procédé simple qui puisse conduire à cette évaluation est la détermination du titre alcalimétrique de la potasse. Le nombre que l'on obtient indique, il est vrai, la proportion des alcalis qui sont combinés avec l'eau, l'acide carbonique et la silice ; mais, en observant attentivement l'action de la liqueur sulfurique titrée, on peut assez bien reconnaître si la potasse contient une quantité plus ou moins considérable d'hydrates alcalins.

En effet, l'acide sulfurique étendu, versé progressivement dans la dissolution alcaline, sature d'abord les alcalis hydratés ; il agit ensuite sur les silicates et sur les carbonates ; ces derniers sont transformés en bicarbonates, et enfin l'acide carbonique est mis progressivement en liberté. C'est à ce moment que la coloration bleue de la teinture de tournesol prend la teinte vineuse, qu'elle perd seulement quand l'acide sulfurique commence à agir sur les chlorures et sur les phosphates.

D'après cela, en observant la vivacité de l'effervescence produite par l'acide, et en notant le volume de la liqueur sulfurique titrée qu'il faut verser pour arriver à la coloration vineuse, on peut comparer entre elles les diverses potasses sous le rapport de la proportion d'hydrates et de carbonates alcalins qu'elles renferment. On n'obtient pas pour cette comparaison la même exactitude que lorsqu'il s'agit de déterminer le titre alcalimétrique, car il est difficile de saisir le moment auquel commence la transformation des carbonates neutres en bicarbonates ; et, d'ailleurs, on est exposé à des erreurs par la présence des silicates. Cependant les opérateurs qui ont une grande habitude des essais alcalimétriques reconnaissent aisément, parmi les potasses qui leur sont soumises, celles qui renferment les proportions les plus fortes d'hydrates et de carbonates alcalins. Cette évaluation suffit ordinairement pour la comparaison des potasses qui sont destinées à l'usage de fondants.

Il est utile d'observer que la potasse impure ne peut pas être purifiée, pas plus dans les laboratoires que dans les fabriques de produits chimiques ; le traitement par l'alcool serait beaucoup trop dispendieux ; il donnerait d'ailleurs un produit qui renfermerait une très-forte proportion de carbonates et d'acétates alca-

lins, et, de plus, il ne séparerait pas la soude. La seule opération qu'il est possible de faire pour les potasses trop impures et contenant trop de carbonates, est un second traitement par la chaux caustique ; la chaux sépare une partie des acides sulfurique et phosphorique, elle décompose à peu près complètement les carbonates alcalins. La liqueur alcaline renferme encore de la silice, de l'alumine, de la chaux, des acides sulfurique, phosphorique et chlorhydrique ; elle absorbe de l'acide carbonique pendant l'évaporation, de sorte que la potasse obtenue, plus pure que la première, renferme cependant les mêmes corps étrangers.

POTASSE PURE. — La potasse pure est préparée par des procédés différents dans les diverses fabriques de produits chimiques. Dans les unes, on décompose le carbonate de potasse pur par la chaux caustique ; dans d'autres, on emploie le sulfate de potasse, que l'on décompose par la baryte caustique, la terre alcaline étant en proportion strictement suffisante pour enlever tout l'acide sulfurique à l'alcali. Occupons-nous d'abord de ce dernier procédé, car c'est le seul qui puisse donner de la potasse suffisamment pure pour les analyses exactes.

Premier
procédé de
fabrication.

Le sulfate de potasse doit être en dissolution un peu étendue : on ajoute progressivement à la liqueur la quantité de baryte calculée, en suspension dans l'eau et sous forme de bouillie très-claire ; l'action de la baryte produit de l'hydrate de potasse et du sulfate de baryte. Le sulfate alcalin terreux se rassemble avec une grande lenteur ; lorsqu'il est complètement déposé, on décante la liqueur alcaline, on l'évapore rapidement dans une bassine d'argent ; on chauffe le résidu jusqu'à fusion et on le coule en plaques minces. La potasse, ainsi fabriquée avec du sulfate et avec de la baryte parfaitement purs, contient toujours un peu de carbonate de potasse et de peroxyde de potassium ; elle ne renferme ni baryte ni acide sulfurique, lorsque des soins convenables ont été pris dans sa préparation.

Il est impossible d'éviter l'absorption d'une certaine quantité d'acide carbonique pendant l'évaporation et pendant la fusion ; la potasse contient donc toujours du carbonate ; dans toutes les opérations analytiques dans lesquelles on se sert de l'alcali, le contact de l'air produit une certaine proportion de carbonate : il n'y a donc pas lieu d'attacher de l'importance à la pré-

sence de ce sel dans l'alcali, il suffit de constater que sa proportion n'est pas assez considérable pour être nuisible, soit aux actions que l'on veut produire, soit à la fusibilité du réactif lui-même.

On se rend compte très-aisément de la quantité plus ou moins grande du carbonate en dissolvant quelques grammes de potasse dans un peu d'eau, et en traitant la dissolution concentrée par l'acide chlorhydrique très-étendu; l'effervescence doit être faible et cesser au bout de très-peu de temps. Il ne faudrait pas verser l'acide chlorhydrique concentré sur la potasse en morceaux; la chaleur produite par la formation de chlorure de potassium donnerait lieu à une ébullition très-vive, qui empêcherait de reconnaître l'effervescence due au dégagement de l'acide carbonique.

L'essai rapide dont nous venons de parler doit être suivi de l'analyse qualitative de la potasse; il est indispensable de constater, avant de se servir du réactif, qu'il ne renferme aucune trace des corps que l'on cherche à doser dans la substance proposée, ou de ceux qui pourraient gêner dans le cours de l'analyse. Dans le mode de préparation que nous considérons maintenant, la potasse peut renfermer, soit un peu d'acide sulfurique, soit une très-faible proportion de baryte: pour constater la présence ou l'absence de l'un ou de l'autre de ces deux corps, il faut dissoudre dans l'eau 10 ou 15 grammes de la potasse proposée, acidifier peu à peu par l'acide chlorhydrique, et enfin essayer sur deux fractions différentes de la liqueur acide, sur l'une l'action de l'acide sulfurique faible, sur l'autre celle du chlorure de baryum. Lorsque les deux réactifs ne donnent aucun trouble, on est certain de la pureté de la potasse.

Ces essais sont simples, mais ils suffisent seulement quand on connaît le mode de fabrication de la potasse pure, et quand on sait que pour sa préparation le fabricant n'a employé que du sulfate de potasse et de la baryte, tous les deux parfaitement purs. Mais le plus souvent on ignore quel procédé de fabrication a été employé, et dans un grand nombre de fabriques on obtient la potasse à peu près pure par une méthode entièrement différente, en décomposant le carbonate de potasse par la chaux caustique.

Le carbonate de potasse peut être obtenu presque pur par la décomposition du tartrate par la chaleur ou par l'action du charbon sur l'azotate de potasse. Disons quelques mots sur ces deux modes de préparation.

Second
procédé de
fabrication.

Le tartrate de potasse se prépare lui-même à l'aide d'une matière première que le commerce livre à des prix assez bas, mais qui est ordinairement très-impure, c'est la crème de tartre. La solubilité du tartrate de potasse étant très-faible à froid, et beaucoup plus grande à la température de l'ébullition, on peut obtenir du tartrate à peu près pur en partant de la crème de tartre, et en procédant par des cristallisations successives. Mais ces cristallisations demandent beaucoup de temps, et ne donnent à l'état de sel purifié qu'une fraction de tartrate contenu dans la matière première.

En outre, il faudrait analyser rigoureusement le tartrate avant de l'employer, et s'assurer de sa pureté ; cette analyse est tellement longue et délicate, qu'on ne peut pas raisonnablement s'attendre à ce qu'elle soit faite dans les fabriques. Aussi les fabricants considèrent-ils comme suffisamment pur le sel qu'ils obtiennent à la seconde ou à la troisième cristallisation ; mais ils ne sont nullement certains de sa pureté ; le sel contient encore, ou du moins peut contenir, une faible proportion de divers corps étrangers : soude, chaux, magnésie, alumine, silice, acide sulfurique, acide phosphorique, et même acide chlorhydrique. En décomposant le tartrate par la chaleur, en brûlant le charbon que laisse la décomposition de l'acide tartrique, on expulse tout au plus un peu de chlore ; les corps étrangers que renferme le tartrate se retrouvent tous dans le carbonate.

Lorsqu'on emploie l'azotate de potasse et le charbon pour préparer le carbonate, le produit obtenu n'est pas beaucoup plus pur par suite des matières minérales que renferme le charbon. Le carbonate contient, ou peut contenir, à peu près les mêmes corps étrangers que renferme quelquefois le sel préparé avec le tartrate ; mais il contient, en outre, un peu d'azotate de potasse, qui échappe à l'action du charbon et à celle de la chaleur.

Pour préparer la potasse caustique, on fait une dissolution un peu concentrée de carbonate de potasse, et on la chauffe pendant plusieurs heures, avec un très-faible excès de chaux caustique. Dans certaines limites de concentration de la liqueur et de température, la chaux enlève tout l'acide carbonique à la potasse et produit du carbonate de chaux insoluble ; elle enlève également à l'alcali une fraction de l'alumine, de la silice, des acides sulfurique et phosphorique ; mais la majeure partie de ces corps reste

dans la dissolution alcaline. La liqueur contient, en outre, un peu de chaux, mais elle ne retient pas de magnésie ; elle renferme de l'acide azotique lorsque le carbonate a été préparé avec l'azotate de potasse et le charbon.

Il est utile d'observer que le phosphate de chaux n'est pas rigoureusement insoluble dans les dissolutions alcalines, en sorte que la liqueur, obtenue parfaitement claire par décantation ou par filtration, peut très-bien renfermer en même temps de la chaux et une petite quantité d'acide phosphorique. La proportion de cet acide est certainement très-faible, on a presque toujours beaucoup de peine à constater sa présence ; mais, si minime que soit cette proportion, elle pourrait induire en erreur grave dans quelques analyses dans lesquelles on cherche à doser de petites quantités d'acide phosphorique, après avoir employé un poids relativement considérable de potasse.

La dissolution alcaline, séparée avec soin du dépôt produit par la chaux, est évaporée dans une bassine d'argent, et la matière, desséchée, chauffée jusqu'à fusion, est coulée en plaques minces. Il y a, comme dans le procédé de fabrication dont nous sommes occupé d'abord, absorption d'acide carbonique pendant l'évaporation et pendant la fusion ; il se forme aussi un peu de peroxyde de potassium pendant les dernières parties de l'opération.

La potasse préparée par cette méthode contient donc encore un peu de carbonate et de peroxyde ; elle renferme assez souvent un peu plus d'eau que ne l'indique la formule $KO + HO$; mais, de plus, elle est pure ou impure, suivant les soins apportés à sa préparation ; elle contient ou ne contient pas d'azotate, suivant qu'on a employé l'azotate ou le tartrate de potasse pour la production du carbonate. Avant de s'en servir pour les analyses exactes, il faut la soumettre à des recherches qualitatives, dont la marche générale est celle que nous avons indiquée pour l'analyse des potasses du commerce. Pour chacune des opérations séparées il faut traiter un poids déterminé, et un peu fort, de la potasse proposée, afin de pouvoir se rendre compte approximativement de la proportion des matières étrangères. D'ailleurs, dans certains cas spéciaux, pour lesquels quelques-uns seulement des corps que peut renfermer la potasse seraient nuisibles, il suffit de constater la présence ou l'absence de ces corps.

Le mode de préparation de la potasse dans les fabriques étant

presque toujours inconnu, les opérations qualitatives dont nous venons de parler sont ordinairement indispensables ; lorsqu'on néglige de les faire, on peut s'exposer à de graves erreurs dans les résultats des analyses. Nous citerons un seul exemple de l'importance que peut avoir le défaut de pureté parfaite de la potasse.

Nous avons indiqué dans notre premier volume diverses circonstances dans lesquelles on doit se servir de potasse et de chlore comme agents d'oxydation par voie humide du soufre, du sélénium, etc. Lorsqu'il s'agit de doser exactement le soufre dans un mélange de soufre et de sulfure d'arsenic, pesant de 3 à 4 grammes, il faut employer pour le dissoudre une dissolution de potasse assez concentrée, contenant au moins 50 grammes d'alcali. Si le réactif n'est pas rigoureusement exempt d'acide sulfurique, s'il en contient de 1 à 2 millièmes, on introduit dans les opérations 5 ou 10 centigrammes d'acide sulfurique, et il en résulte, pour la détermination du soufre et pour celle de l'arsenic, une erreur de 2 à 4 centigrammes. Il est du reste inutile d'insister sur ce sujet, car il est facile de discuter chaque cas particulier de l'emploi de la potasse, et d'évaluer les erreurs que peuvent causer des millièmes, et même des dix-millièmes de corps étrangers contenus dans le réactif employé.

On se sert en général d'une quantité de potasse beaucoup plus grande dans les opérations de la voie humide que dans les attaques de silicates au creuset d'argent ; il faut, par conséquent, attacher une plus grande importance à la pureté du réactif quand il doit être employé par voie humide.

CARBONATE DE POTASSE.

On utilise le carbonate de potasse comme réactif dans un assez grand nombre d'opérations. Il sert comme fondant et comme désulfurant dans les essais par la voie sèche ; on l'emploie pour rendre les silicates attaquables par les acides, ou pour décomposer les sulfates alcalins-terreux, soit par voie humide, soit par voie sèche. Pour ces divers usages on se sert de deux qualités différentes de carbonate de potasse : le carbonate ordinaire et le carbonate pur.

CARBONATE DE POTASSE ORDINAIRE. — Le carbonate ordinaire est presque toujours livré aux laboratoires à peu près complètement

desséché. On le prépare par deux procédés, en faisant déflager la crème de tartre mélangée avec du nitre ; en dissolvant la potasse de commerce et faisant évaporer la dissolution.

Le produit obtenu par la déflagration d'un mélange de nitre et de tartrate alcalin varie beaucoup, quant à sa composition chimique et à ses usages, avec la proportion des deux sels, avec l'intimité du mélange. Les anciens docimasistes employaient fréquemment deux flux alcalins : l'un, désigné sous le nom de *flux blanc*, comme fondant simple, ou comme fondant doué de faibles propriétés oxydantes ; l'autre, nommé *flux noir*, comme fondant réductif plus ou moins énergique. Ces deux flux sont encore en usage dans quelques laboratoires.

Pour obtenir le flux blanc, on emploie de 1 à 2 parties de nitre pour 1 partie de crème de tartre ; on place le mélange assez intime dans un vase de fer et on allume avec un charbon ; la déflagration commence immédiatement et se propage avec rapidité dans toute la masse ; quand elle est terminée, et lorsque la matière est à peu près froide, on la met dans des bocaux bien bouchés. On opère de la même manière pour obtenir le flux noir, mais en se servant d'une proportion de nitre moins forte ; on emploie pour 1 partie de nitre 2 ou 3 parties de crème de tartre, suivant l'énergie réductrice que l'on désire obtenir.

Le flux blanc contient principalement du carbonate de potasse, mélangé avec une faible quantité de nitre qui échappe à la décomposition ; il renferme, en outre, des sels divers qui proviennent de l'impureté des matières premières employées ; il contient généralement de 2 à 3 pour 100 de chaux, un peu de soude et de magnésie, des sulfates et des chlorures. La présence de ces corps étrangers est sans importance dans les essais des minerais de plomb, et même dans les essais d'un certain nombre de minerais de cuivre ; cependant, pour obtenir dans l'essai par voie sèche un culot de cuivre à peu près exempt de soufre, il est indispensable que le flux renferme seulement très-peu de sulfates. On doit donc, dans certains cas, n'employer le flux blanc qu'après avoir constaté, par une opération qualitative faite sur un poids déterminé, que le réactif contient une faible quantité de sulfate. C'est là le seul examen auquel il soit utile de soumettre le flux blanc. On sait d'avance qu'il est trop impur pour être employé dans les analyses.

Le flux noir contient de 5 à 10 pour 100 de charbon très-divisé,

Flux blanc.

Flux noir.

intimement mélangé avec du carbonate de potasse ; il contient, en outre, de la chaux, des sulfates et des chlorures, qui proviennent du nitre et de la crème de tartre, employés pour sa préparation. Lorsque le mélange de ces deux sels a été fait avec les soins convenables, lorsque la déflagration s'est faite avec régularité dans toute la masse, le flux noir est assez homogène ; il présente alors comme fondant réductif l'avantage précieux d'être très-facilement fusible avec un faible boursoufflement, et de tenir le charbon très-intimement mélangé avec le carbonate alcalin. L'action réductrice est plus complète que celle produite par un mélange artificiel de charbon de bois pulvérisé et de carbonate de potasse. Le flux noir est, au contraire, un réactif très-incertain lorsqu'il a été mal préparé ; ainsi, quand la déflagration a été peu régulière, lorsque le mélange du nitre et de la crème de tartre n'a pas été rendu très-intime, le produit contient dans certaines parties trop de charbon, dans d'autres, au contraire, un peu de nitre qui n'a pas agi comme oxydant ; avec un pareil réactif on s'expose dans les essais à des boursoufflements considérables ; on ne peut estimer quelle énergie réductrice sera développée dans le creuset.

Il serait bon de préparer soi-même le flux noir, afin d'être certain de sa régularité ; on le fait effectivement dans les laboratoires d'essais, dans lesquels on opère sur un très-grand nombre de minerais. On préfère, au contraire, remplacer le flux noir par des mélanges équivalents, de carbonate de soude et de charbon, dans presque tous les laboratoires dans lesquels les essais par la voie sèche ne sont faits qu'à de longs intervalles.

Nous ferons observer d'ailleurs que le flux noir contient presque toujours des sulfates, et que leur présence est nuisible dans les essais des minerais de cuivre ; il faut donc, dans ce cas, vérifier que le réactif renferme seulement des traces d'acide sulfurique.

Le flux blanc et le flux noir sont très-hygrométriques ; aussi faut-il éviter avec grand soin de les laisser exposés pendant quelque temps au contact de l'air ; dès que, après la fin de la déflagration, la matière est suffisamment refroidie pour qu'on puisse la retirer de la bassine, il faut se hâter de la pulvériser et de l'enfermer dans des flacons bien bouchés.

Le carbonate de potasse ordinaire, étant plus impur et plus hygrométrique que le carbonate de soude, est moins fréquem-

Carbonate
de potasse.

ment employé que ce dernier dans les essais par voie sèche ; nous insisterons très-peu sur ce réactif. On l'obtient en purifiant la potasse du commerce. On traite par l'eau, qui laisse en général un dépôt très-notable, contenant de l'oxyde de fer, de l'alumine, de la chaux, de la magnésie, des acides carbonique, sulfurique et phosphorique. La dissolution renferme la potasse et la soude, un peu d'alumine et de silice, des acides carbonique, sulfurique, chlorhydrique et phosphorique. En évaporant la liqueur, séparée du dépôt par décantation ou par filtration, on obtient du carbonate de potasse, qui est certainement beaucoup moins impur que la potasse du commerce, mais qui renferme encore trop de corps étrangers pour qu'on puisse s'en servir dans les analyses. Il ne peut être purifié par des cristallisations successives ; c'est exclusivement un réactif de la voie sèche, encore ne peut-il être employé pour certains essais de minerais de cuivre que lorsqu'il renferme seulement très-peu de sulfates. Il est quelquefois nécessaire de vérifier, avant de s'en servir, qu'il ne renferme qu'une faible proportion d'acide sulfurique.

CARBONATE DE POTASSE PUR. — Le carbonate de potasse pur est employé dans les analyses, soit pour rendre certains silicates attaquables par les acides, soit pour décomposer les sulfates alcalins terreux par fusion ou par ébullition. Dans tous les cas, le carbonate alcalin est en excès considérable relativement à la substance qu'on soumet à l'analyse ; de là résulte que le réactif doit être parfaitement pur, et c'est là une condition très-difficile à remplir. On prépare le carbonate pur par deux méthodes différentes : 1° en décomposant le tartrate de potasse par calcination et grillage, ou en faisant déflager un mélange intime de tartrate et de nitre ; 2° en chauffant progressivement jusqu'à fusion un mélange de nitre et de charbon.

Nous avons déjà présenté des considérations générales sur ces deux méthodes. Elles ne peuvent donner du carbonate pur que si le tartrate et l'azotate ont été parfaitement purifiés par des cristallisations successives¹.

¹ La préparation du carbonate de potasse à l'aide du nitre et du charbon exige des soins tout particuliers. On fait un mélange à peu près intime de 6 parties de nitre purifié, et de 1 partie de charbon de bois laissant le moins possible de cendres par incinération ; les deux matières sont pulvérisées simplement en sable ; il ne faut pas les employer

Les deux sels présentent de grandes différences de solubilité à chaud et à froid ; il est donc théoriquement possible de les obtenir tous les deux très-purs ; mais, ainsi que nous l'avons déjà dit, on ne peut pas être assuré que les fabricants se résignent aux frais et aux pertes que leur causeraient des cristallisations trop nombreuses. Le réactif vendu comme pur est toujours très-cher, et cependant sa pureté absolue est incertaine. Il faut donc le soumettre, avant de s'en servir, à une analyse qualitative, dans laquelle on s'attache principalement à constater l'absence de corps étrangers qui pourraient gêner dans les séparations et dans les dosages qu'on devra effectuer.

La marche générale des recherches qualitatives est celle que nous avons indiquée pour l'analyse de la potasse du commerce ; nous observerons seulement qu'il est inutile de s'occuper de la soude, car jamais on ne doit doser cet alcali après avoir employé le carbonate de potasse, soit par fusion, soit par voie humide.

AZOTATE DE POTASSE.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, l'azotate de potasse se forme constamment dans la nature dans les terrains poreux, qui contiennent en même temps des substances alcalines et des matières organiques. Dans quelques localités on réalise des conditions analogues en construisant des tas, dans lesquels se trouvent mélangés des matériaux calcaires, renfermant des alcalis et des

réduites en poudre impalpable. Le mélange est projeté, par très-petites quantités à la fois, dans un vase de fonte chauffé presque au rouge sombre. Il y a déflagration très-vive et formation de carbonate de potasse qui entre en fusion pâteuse. Il se produirait des détonations violentes si on opérât d'une fois sur une quantité un peu considérable du mélange, et surtout si les deux corps avaient été parfaitement pulvérisés. Le charbon n'est jamais entièrement brûlé par l'acide azotique ; en sorte que la matière obtenue contient un peu de charbon disséminé dans le carbonate alcalin. Le vase de fonte est d'ailleurs partiellement oxydé, et le carbonate contient un peu d'oxyde de fer. Pour avoir le sel alcalin à peu près pur, il faut dissoudre dans l'eau la matière demi-fondue, filtrer la liqueur pour séparer le charbon et l'oxyde de fer, et enfin évaporer la dissolution.

Le carbonate ainsi obtenu n'est jamais parfaitement pur, même quand on a employé du nitre convenablement purifié ; les matières minérales, que le charbon contient toujours en proportion très-appreciable, se retrouvent à peu près en totalité dans le carbonate ; parmi ces matières il importe de citer la silice, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique.

Avant d'employer le réactif dans une analyse, il faut donc encore s'assurer que les corps étrangers qu'il contient ne sont pas en quantité assez grande pour troubler les réactions, ou pour s'opposer à l'exactitude des dosages.

matières organiques. Ce composé se produit aussi sur les murs de toutes les constructions faites en calcaire, ou recouvertes de plâtre, dans les parties où se trouvent, en présence d'une humidité permanente, des substances alcalines et des matières organiques.

Les terres naturelles, les efflorescences salines recueillies à la surface du sol, et sur les murs de certaines constructions, les matériaux des nitrières artificielles, sont soumis d'abord à la lixiviation : on obtient ainsi une dissolution, de laquelle on précipite par la potasse la majeure partie de la chaux, de la magnésie, etc. La liqueur tirée à clair est évaporée lentement, et donne des cristaux de nitre brut : ce premier produit est purifié par des cristallisations plus ou moins nombreuses.

La dissolution que l'on obtient en traitant par l'eau les terres, etc..., contient un grand nombre de sels divers, qui se retrouvent en grande partie dans le nitre brut, et qu'on ne parvient à séparer à peu près complètement de l'azotate de potasse qu'en multipliant les cristallisations. Le nitre brut contient ordinairement de la potasse, de la soude, de la chaux, de la magnésie, des acides azotique, chlorhydrique et sulfurique ; le nitre purifié par trois cristallisations successives contient encore assez fréquemment de la soude et de l'acide chlorhydrique.

Le nitre ou *salpêtre* est employé dans l'industrie, principalement pour la fabrication de la poudre ; dans les laboratoires on s'en sert comme réactif oxydant, soit dans les essais par voie sèche de certains minerais, soit dans les analyses exactes.

Pour les analyses l'azotate de potasse doit être pur, ou du moins il ne doit renfermer aucune trace d'acide sulfurique, car c'est principalement pour le dosage du soufre que ce réactif peut rendre des services ; la présence d'un peu de soude et de chlore est généralement sans inconvénient. Avant d'employer l'azotate de potasse, on doit constater l'absence de toute trace d'acide sulfurique, ce qui se fait très-aisément en dissolvant dans l'eau 5 grammes du sel proposé, acidifiant légèrement par l'acide azotique, et traitant la liqueur suffisamment étendue d'eau par l'azotate de baryte. Lorsqu'il ne se forme pas de précipité appréciable, on peut employer le nitre sans le soumettre à un examen plus détaillé ; on peut, du reste, purifier aisément l'azotate qui contient de l'acide sulfurique par une ou par deux cristallisations.

Pour les essais de minerais par voie sèche on doit employer,

sans essai préalable, le nitre que vendent les fabricants de produits chimiques ; les corps étrangers qu'il peut renfermer rendent seulement son action oxydante un peu moins énergique, ce qui est sans inconvénient, parce que le réactif est toujours introduit en certain excès dans le mélange des matières qui sont soumises à la fusion.

Dans la fabrication de la poudre la pureté du nitre, l'absence de la soude et du chlore, ont une très-grande importance, car ces deux corps étrangers ont beaucoup d'influence sur la qualité du produit ; l'analyse exacte du nitre est alors indispensable : comme elle exige des opérations longues et délicates, on la remplace quelquefois par un procédé d'essai, dont l'application est assez simple, mais dont les résultats ne sont pas assez exacts pour les besoins de l'industrie. Nous décrirons cependant ce procédé d'essai, mais nous insisterons particulièrement sur l'analyse ; nous aurons ensuite à indiquer de quelle manière on doit procéder à l'examen des terres et des matériaux salpêtrés, et à celui de la poudre.

PROCÉDÉ D'ESSAI DU NITRE. — Le principe sur lequel est fondé le procédé d'essai est le suivant : on lave avec une dissolution saturée d'azotate de potasse pur un poids déterminé du nitre proposé ; on admet que les sels étrangers sont seuls dissous, et que l'azotate de potasse contenu dans le nitre reste seul et en entier insoluble. Le poids de la matière indissoute, convenablement desséchée, rapporté au poids de la matière mise en opération, représente la richesse en azotate de potasse, ou le titre commercial du nitre proposé.

L'application de ce principe présente quelques difficultés et ne peut pas conduire à des nombres exacts, souvent même ne peut pas donner des résultats comparables.

Opération. — On pèse 25 grammes du nitre, séché préalablement à 100 degrés, on les met dans un entonnoir bouché par un petit tampon de coton ou d'amiante ; on verse pendant plusieurs heures sur le nitre une dissolution saturée d'azotate de potasse. On laisse ensuite bien égoutter, on sèche à 100 degrés la partie non dissoute, et on la pèse. L'opération est donc très-simple, mais il importe d'examiner attentivement les causes d'erreur qu'elle présente.

Il est certain qu'une dissolution saturée d'azotate de potasse ne dissout pas une nouvelle quantité du même sel quand on la fait passer sur de l'azotate parfaitement pur ; mais, dans le cas même où on soumet à l'essai du nitre bien pur, le résultat obtenu n'est pas exact : le poids du sel desséché à 100 degrés est plus fort que celui du sel mis en expérience. Les cristaux retiennent, en effet, par adhérence, une certaine quantité de la dissolution saline avec laquelle on les lave ; après la dessiccation à 100 degrés, on doit retrouver un peu plus de sel qu'on n'en a mis dans l'entonnoir.

Lorsqu'il s'agit de nitre contenant des chlorures et des sulfates, et renfermant de la soude, la dissolution saturée d'azotate de potasse dissout les sels étrangers, mais, par là même, sa nature se trouve modifiée ; elle l'est d'autant plus que le nitre proposé est plus impur, et d'autant plus que le tampon, qui bouche l'entonnoir, laisse passer plus lentement la dissolution. La liqueur qui traverse les matières se charge de sels très-divers, ce qui modifie beaucoup sa faculté dissolvante pour l'azotate de potasse. Elle est, suivant la nature des sels alcalins, tantôt augmentée et tantôt diminuée ; après la fin du lavage, les cristaux, qui restent dans l'entonnoir, ne contiennent plus de sels étrangers ; mais ils contiennent quelquefois plus et quelquefois moins d'azotate de potasse que n'en renfermait réellement le nitre mis en expérience. Ces cristaux sont d'ailleurs imprégnés de la dissolution servant au lavage, ce qui tend à faire trouver une trop grande proportion d'azotate. Il y a donc deux causes d'erreur, de même sens ou de sens contraire, suivant la nature des sels étrangers.

Les résultats obtenus avec du nitre impur sont donc très-incertains ; ils ne peuvent être comparables que si le procédé est appliqué, toujours de la même manière et à peu près à la même température, à des échantillons d'une commune origine, pour lesquels on peut supposer à peu près constantes la proportion et la nature des sels étrangers.

CRISTALLISATIONS.—On arrive avec plus de certitude au résultat désiré, c'est-à-dire à déterminer la valeur commerciale du nitre impur, en le soumettant aux opérations par lesquelles on purifie le nitre dans les fabriques.

On dissout dans l'eau bouillante un poids un peu fort, au moins 1 kilogramme, du nitre proposé, après avoir pris toutes les précautions nécessaires pour que cet échantillon représente exactement la masse de la matière livrée à la fabrique. On évapore la dissolution ; on fait cristalliser et on procède à la purification du nitre par cristallisations, en suivant autant que possible la pratique industrielle. On sèche et on pèse les cristaux que l'on considère comme suffisamment purs ; mais, avant de prendre leur poids pour servir à l'évaluation de la valeur du nitre, il convient de vérifier leur pureté, en en soumettant une partie au procédé d'essai par la dissolution saturée d'azotate de potasse. Lorsque, dans cet essai, la variation de poids est notablement plus grande que celle éprouvée par un échantillon de nitre à peu près pur, il faut encore une fois dissoudre les cristaux et faire cristalliser la dissolution, puis sécher, peser et essayer les nouveaux cristaux. Après avoir constaté par l'essai que l'azotate de potasse obtenu peut être considéré comme pur, on compare le poids des cristaux à celui du nitre mis en expérience ; le rapport donne assez exactement, au point de vue industriel, la proportion de sel raffiné qu'on obtiendra dans la fabrique ; on obtient en même temps une indication très-précieuse de la difficulté que présentera le raffinage.

ANALYSE DU NITRE. — La composition du nitre brut, et celle du nitre plus ou moins bien raffiné, sont extrêmement variables, quant à la nature et à la proportion des corps étrangers contenus. L'analyse est comparativement facile quand le sel ne contient pas de chaux et de magnésie ; elle est rendue beaucoup plus compliquée par la présence de ces deux terres alcalines, et principalement par celle de la magnésie.

Considérons d'abord l'analyse du nitre brut, contenant de la potasse, de la soude, de la chaux, de la magnésie et des acides azotique, chlorhydrique et sulfurique. Nous indiquerons ensuite quelle simplification peut être apportée à l'analyse, en l'absence de la chaux, de la magnésie et de l'acide sulfurique.

Acides sulfurique et chlorhydrique. — Les acides chlorhydrique et sulfurique sont déterminés dans deux opérations séparées ; pour chacune desquelles il suffit, en général, d'employer de 2 à 3 grammes de matière. Ces dosages peuvent être faits

avec une grande exactitude ; l'acide chlorhydrique est pesé à l'état de chlorure d'argent, et l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte.

Acide azotique. — La détermination de l'acide azotique peut être faite approximativement par le procédé que nous avons fait connaître dans notre premier volume (décomposition de l'acide azotique par le protochlorure de fer et par l'acide chlorhydrique, transformation du bioxyde d'azote en ammoniaque, évaluation ou dosage de l'ammoniaque). Mais les opérations sont longues et délicates, et on peut se dispenser de les faire quand on est certain de la neutralité absolue de tous les sels que renferme le nitre : on s'assure de cette neutralité à l'aide de la teinture de tournesol. Dans le cas de la neutralité, on calcule l'acide azotique par différence, en retranchant de 400 parties du nitre desséché : l'acide sulfurique ; l'acide chlorhydrique ; les bases diverses : et en tenant compte de l'eau à laquelle correspond l'hydrogène de l'acide chlorhydrique.

On a, de plus, quelques calculs à faire pour vérifier l'exactitude de cette évaluation. On calcule les proportions d'oxygène des bases, des acides azotique et sulfurique, ainsi que l'oxygène qui correspond à l'hydrogène de l'acide chlorhydrique ; la somme des poids de l'oxygène contenu dans les bases doit être égale au tiers du poids d'oxygène de l'acide sulfurique, plus au cinquième du poids d'oxygène de l'acide azotique, plus à l'oxygène qui correspond à l'acide chlorhydrique. Ces deux sommes ne sont pas souvent égales, et cela tient à ce que le dosage des alcalis, en présence de la chaux et de la magnésie, laisse beaucoup à désirer sous le rapport de l'exactitude ; les erreurs commises dans ces deux dosages sont reportées en entier sur l'acide azotique, évalué par différence ; elles deviennent plus évidentes par la comparaison des quantités d'oxygène des bases et des acides.

On doit alors rectifier les déterminations de l'acide azotique et des alcalis en opérant de la manière suivante : on traite par l'eau 2 ou 3 grammes de nitre dans un creuset de platine taré ; on ajoute à la dissolution un petit excès d'acide sulfurique, on évapore à sec, et on calcine progressivement jusqu'au rouge blanc, en prenant les précautions indiquées précédemment pour obtenir du sulfate neutre de potasse. On pèse le creuset, et on obtient

ainsi le poids des sulfates neutres de potasse, de soude, de chaux et de magnésie.

On dissout les sulfates dans l'eau, ce qui exige beaucoup de liquide quand le nitre proposé contient une proportion de chaux un peu forte ¹. Dans la liqueur très-étendue on dose l'acide sulfurique, en le pesant à l'état de sulfate de baryte avec les précautions ordinaires. Ayant ainsi le poids des sulfates neutres et celui de l'acide qu'ils contiennent, on déduit par différence la somme des poids des bases : cette évaluation peut être considérée comme très-exacte : elle est indépendante des soins apportés à la transformation des sels en sulfates neutres : elle exige seulement les précautions ordinaires pour la pesée des sulfates et pour le dosage de l'acide.

Lorsqu'on pense pouvoir se confier dans l'exactitude des résultats obtenus, on a pour les alcalis une vérification précieuse des nombres donnés par les dosages : en retranchant de la somme des poids des quatre bases ceux déterminés d'autre part pour la chaux et la magnésie, on obtient le poids total des alcalis. Ce nombre est généralement plus fort que la somme des deux alcalis dosés directement : et cela n'est pas surprenant, car on n'arrive au dosage de la potasse et de la soude qu'à la suite d'opérations très-longues, dans lesquelles les causes de perte sont nombreuses. Quand les sulfates ont été obtenus rigoureusement neutres on a en même temps la possibilité de corriger les nombres trouvés pour chacun des deux alcalis : soit A la somme des poids de la potasse et de la soude, déduite des pesées des sulfates neutres ; soient a b les poids dosés de ces deux alcalis : la perte faite dans l'analyse est $A - (a + b)$. On peut admettre que les pertes de potasse et de soude sont à peu près proportionnelles aux poids trouvés pour les deux bases, et, par suite, il convient de prendre pour les poids corrigés de potasse et de soude

$$a \frac{A}{a+b} \text{ et } b \frac{A}{a+b}.$$

La proportionnalité des pertes sur laquelle on s'appuie pour

¹ Le sulfate de magnésie ne résiste pas toujours à la température élevée qui est nécessaire pour amener les sulfates alcalins à l'état neutre. On est averti de la décomposition partielle du sulfate de magnésie par l'impossibilité de dissoudre toute la matière. Il faut alors opérer seulement sur la liqueur, et tenir compte ensuite du poids de la magnésie non dissoute.

ces corrections n'est pas rigoureuse ; on est même certain que la perte est relativement plus forte pour la soude que pour la potasse ; mais la différence, $A - (a + b)$, étant assez petite quand les opérations ont été bien conduites, on doit considérer les nombres corrigés comme à peu près exacts, et du moins comme étant certainement plus approchés que les nombres a , b , fournis par les dosages directs.

La détermination de l'acide sulfurique dans les sulfates neutres permet de calculer la proportion de l'acide azotique. On retranche de l'acide sulfurique total les portions qui correspondent, pour former des sels neutres, à l'acide chlorhydrique et à l'acide sulfurique que renferme le nitre proposé. La différence est la quantité d'acide sulfurique qui a remplacé l'acide azotique dans ses combinaisons : comme on sait que les azotates neutres ont été transformés en sulfates également neutres, on peut admettre que 100 d'acide sulfurique ont remplacé 135 d'acide azotique ; on a donc la proportion cherchée de ce dernier acide en multipliant par 1,35 le poids d'acide sulfurique qui lui correspond dans les sulfates neutres. .

Chaux et magnésie. — On dose la chaux et la magnésie dans une opération spéciale, faite sur un poids variable, de 3 à 10 grammes de matière, suivant le degré d'impureté du nitre. On dissout dans l'eau, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et ensuite la magnésie par le phosphate de soude : il faut peser la chaux à l'état de sulfate et la magnésie à l'état de phosphate. Nous indiquerons, dans les chapitres VI et VII, les précautions qu'on doit prendre pour obtenir dans ces deux déterminations des nombres à peu près exacts.

Alcalis. — Le dosage des alcalis présente des difficultés spéciales, sur lesquelles nous ne pourrions insister que dans les chapitres suivants, en examinant les procédés de séparation des alcalis et des terres alcalines dans des dissolutions contenant divers acides. Pour le moment, nous nous contenterons d'exposer la marche qu'il convient de suivre : cela suffira pour faire comprendre quelles sont les principales causes d'erreur, et combien il est utile de disposer du moyen de correction que nous avons signalé précédemment.

On doit opérer sur un poids de nitre assez fort, parce qu'il est très-important de pouvoir évaluer la soude avec quelque approxi-

mation, et que, généralement, le nitre ne contient qu'une faible proportion de cette base. On dissout dans l'eau de 5 à 6 grammes de nitre, on acidifie légèrement la liqueur par l'acide azotique, et on précipite successivement les acides chlorhydrique et sulfurique par l'azotate d'argent et par l'azotate de baryte, en ayant soin de n'employer que les quantités strictement nécessaires de ces deux réactifs. Les précipités de chlorure d'argent et de sulfate de baryte sont séparés successivement par filtration, lavés et purifiés. Les alcalis sont alors contenus dans une liqueur qui ne renferme comme acide que l'acide azotique, mais qui contient plusieurs bases, potasse, soude, chaux, magnésie, oxyde d'argent et baryte. Les deux dernières sont en proportion très-faible, lorsqu'on a fait avec les soins convenables les précipitations des acides chlorhydrique et sulfurique ; mais leur présence ne doit pas être négligée.

A la liqueur azotique on ajoute de l'acide oxalique parfaitement pur ; on évapore lentement à sec, en mettant de nouveau de l'acide oxalique, afin d'être plus certain de l'expulsion complète de l'acide azotique. La matière desséchée est ensuite calcinée jusqu'au rouge ; elle contient alors ; de l'argent métallique ; la magnésie caustique ; la chaux, en partie à l'état de carbonate, en partie à l'état caustique ; la baryte et les alcalis entièrement à l'état de carbonates. En traitant cette matière par l'eau bouillante, dans laquelle on fait arriver de l'acide carbonique en quantité suffisante pour amener toute la chaux à l'état de carbonate, on obtient une dissolution qui renferme la totalité de la potasse et de la soude, combinées avec l'acide carbonique. Pour doser les alcalis, il faut acidifier la liqueur par l'acide chlorhydrique, concentrer par évaporation presque en consistance sirupeuse, précipiter la potasse par le chlorure de platine et l'alcool ; on pèse le chlorure double de platine et de potassium, ce qui donne le dosage de la potasse ; il reste, enfin, à évaporer la liqueur alcoolique, à chauffer le résidu jusqu'au rouge, afin de décomposer le chlorure de platine, à reprendre par l'eau pour dissoudre le chlorure de sodium, et à évaporer de nouveau la liqueur ; on calcule la soude d'après le poids du chlorure de sodium.

Dans ces opérations si longues, on perd certainement une portion très-notable des alcalis ; la perte de soude doit être relativement plus forte que celle de la potasse, puisqu'on obtient le

poids du chlorure de sodium à la suite de deux évaporations à sec et de deux calcinations, après avoir séparé la potasse. Cette observation conduirait à modifier un peu la correction que nous avons indiquée (page 56) pour le dosage des alcalis, et pour laquelle nous avons admis la proportionnalité des pertes aux quantités de potasse et de soude dosées directement. On ne possède malheureusement aucune donnée pour répartir plus justement la différence que nous avons représentée par $A \rightarrow (a+b)$; si la proportionnalité dont nous avons parlé n'est pas admise, il faut laisser à chaque opérateur le soin d'apprécier quelle fraction de cette différence doit être portée au compte de chacun des deux alcalis.

Simplification. — Le dosage des alcalis est beaucoup plus simple quand il s'agit de nitre raffiné, ne contenant ni chaux, ni magnésie, ni acide sulfurique. On dissout dans l'eau un poids déterminé de nitre, on ajoute à la liqueur un petit excès d'acide sulfurique, on évapore à sec, en terminant l'opération dans un creuset de platine taré : on chauffe ensuite peu à peu jusqu'au rouge blanc, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus perte de poids par une calcination plus forte et plus prolongée. L'augmentation de poids du creuset donne le poids des sulfates neutres de potasse et de soude ; on dissout les sulfates dans l'eau, et on dose l'acide sulfurique contenu. De ces deux poids, on peut déduire par calcul les proportions de potasse et de soude, ainsi que nous l'indiquerons dans le chapitre suivant.

MATÉRIAUX SALPÊTRÉS. — L'examen des terres et des matériaux divers qui contiennent du nitre n'exige pas une analyse ; ce qu'il importe principalement de déterminer c'est le rendement industriel ; on doit soumettre les matériaux salpêtrés à des opérations aussi analogues que possible à celles qui sont employées dans les fabriques. On en traite un poids connu et considérable par l'eau, on verse une dissolution de carbonate de potasse tant qu'il se produit un précipité, on évapore et on purifie le premier produit par des cristallisations successives : lorsque les cristaux obtenus ont été reconnus suffisamment purs, on compare leur poids à celui de la matière mise en opération, et on en déduit la valeur de cette matière. Comme complément utile à cet examen purement pratique, on doit faire l'analyse du nitre obtenu après un certain nombre de cristallisations, afin d'être plus certain de

la qualité de l'azotate de potasse que les fabriques pourront obtenir.

Nous n'avons pas à insister sur ces opérations industrielles qui sortent du domaine de la docimasie : nous croyons seulement devoir dire quelques mots sur les précautions que nécessite la prise d'essai. Les terres qui renferment le nitre, ou dans lesquelles le nitre se forme constamment, sont extrêmement hétérogènes ; leur richesse en nitre varie beaucoup, d'un point à un autre, en profondeur et en superficie ; de plus, elle est très-différente en chaque point dans les diverses saisons. Si donc, avant d'exploiter une certaine étendue de terrain, on désire se rendre compte approximativement du produit qu'on pourra en retirer, il faut se résigner à prendre un très-grand nombre d'échantillons, sur toute l'étendue et à toute la profondeur à laquelle on pense pouvoir exploiter ; il faut, de plus, renouveler ces prises d'échantillons après les sécheresses et après les pluies ; tous ces échantillons, convenablement séchés, doivent être pulvérisés et mélangés avec le plus grand soin. C'est sur ce mélange qu'il convient de prélever la prise d'essai, à laquelle on applique ensuite les procédés pratiques d'extraction et de raffinage du nitre.

Les matériaux salpêtrés provenant des constructions calcaires ou des nitrières artificielles sont peut-être encore plus hétérogènes, et la prise d'essai présente des difficultés encore beaucoup plus grandes. Ces difficultés sont telles, qu'on renonce souvent à tout essai préliminaire : c'est par le rendement industriel que la valeur de ces matériaux est déterminée.

POUDRE. — La poudre est un mélange de charbon, de soufre, et d'azotate de potasse. Sa qualité dépend de plusieurs causes ; de la proportion dans laquelle les trois corps sont mélangés ; de la qualité du charbon et du nitre ; du degré de finesse de toutes les matières ; des soins apportés dans la fabrication pour rendre le mélange parfaitement intime et homogène, pour lui donner de la densité. La grosseur et la régularité des grains a une grande influence sur la qualité de la poudre employée dans les armes à feu ; elle en a encore, mais à un degré moins marqué, sur la valeur de la poudre de mine. La rapidité avec laquelle la poudre prend feu, la force de la détonation, dépendent beaucoup de l'état

hygrométrique de cet agent, des soins apportés à sa dessiccation et à sa conservation.

L'examen complet d'une poudre ne peut être fait au laboratoire ; il est impossible de se rendre compte, par des opérations chimiques, de l'intimité du mélange des matières ; on n'arrive même que très-difficilement à évaluer l'état du charbon, c'est-à-dire à reconnaître si la carbonisation a été poussée plus ou moins loin. Quant à la grosseur des grains, à leur régularité, à leur lissage, quant à la densité de la poudre, il n'est pas besoin d'être chimiste pour les apprécier.

Nous nous occuperons ici seulement des opérations utiles auxquelles la poudre doit être soumise au laboratoire. Il faut déterminer : l'eau hygrométrique ; la proportion d'azotate de potasse, de soufre, de charbon ; le degré de pureté du nitre employé, et enfin apprécier l'état de la carbonisation plus ou moins avancée du charbon.

Eau hygrométrique. — La détermination de l'eau hygrométrique ne présente aucune difficulté spéciale. On pulvérise 5 grammes de poudre, on les expose dans une capsule de porcelaine à une température voisine de 100 degrés, et on considère la dessiccation comme terminée quand deux pesées successives, faites à plusieurs heures d'intervalle, donnent rigoureusement le même poids.

Soufre. — Pour doser le soufre contenu dans la poudre on opère sur 2 grammes seulement. On porphyrise, et on met digérer au moins pendant douze heures dans une dissolution un peu concentrée de potasse pure, chauffée jusqu'à l'ébullition : le soufre et le nitre se dissolvent ; le charbon reste seul indissous, en entier ou en partie, suivant qu'il a été plus ou moins complètement carbonisé. Il n'est pas nécessaire de séparer le charbon non dissous ; dans la liqueur chaude on fait passer un courant de chlore, pendant quinze ou vingt minutes, ce qui suffit pour faire passer la totalité du soufre à l'état d'acide sulfurique, et pour dissoudre le charbon. Il reste ensuite à rendre la liqueur acide par l'acide chlorhydrique, à chasser le chlore par la chaleur, à précipiter l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, à laver et à purifier le sulfate de baryte ; de son poids on déduit très-exactement la proportion de soufre que contient la poudre.

Il faut, cependant, quelquefois corriger le nombre obtenu,

quand le nitre employé contient de l'acide sulfurique. Cette proportion d'acide est dosée dans la série suivante des opérations ; il faut alors la retrancher de celle qui est trouvée à la suite de l'action de la potasse et du chlore.

Nitre et charbon. — On évalue le nitre et le charbon dans une même opération, faite sur 5 grammes de poudre. On dissout dans l'eau tous les sels alcalins ; le soufre et le charbon restent seuls insolubles ; on les reçoit sur un filtre pesé d'avance ; on achève leur lavage à l'eau bouillante, puis on sèche à 100 degrés et on pèse. L'augmentation de poids du papier donne en même temps le poids du soufre et du charbon, et, par différence, celui du nitre qui a été dissous. Pour cette dernière évaluation, il faut, bien entendu, tenir compte de l'état hygrométrique de la poudre. Connaissant, par cette opération, la somme des poids du soufre et du charbon, on en conclut la proportion du charbon en en retranchant le soufre déterminé dans la seconde série d'expériences.

La détermination du charbon n'est pas très-rigoureuse ; on pèse le mélange de soufre et de charbon sur le filtre, après avoir chauffé seulement à 100 degrés ; or, cette température n'est pas suffisante pour dessécher une substance aussi hygrométrique que le charbon en poussière très-fine. Le nombre obtenu peut s'écarter de plus de 1 centième de la proportion de charbon réellement employé pour la fabrication.

La dissolution dans l'eau doit être examinée avec beaucoup de soin, car il est très-important de constater le degré de pureté du nitre. Il faut chercher, et doser au besoin dans cette liqueur, en suivant la marche précédemment indiquée, les acides chlorhydrique et sulfurique, la chaux, la magnésie, la potasse et la soude.

Il est très-rare qu'on se serve de nitre impur pour la fabrication de la poudre, même pour celle de qualité inférieure ; par suite, on a généralement à doser, dans la liqueur dont nous nous occupons maintenant, l'acide chlorhydrique, la potasse et la soude ; l'acide azotique est évalué par différence, ou bien calculé d'après l'hypothèse que tous les sels sont rigoureusement neutres.

Nature du charbon. — On n'a que des moyens très-imparfaits pour évaluer la nature du charbon ; il est impossible de reconnaître au microscope l'espèce de bois qui a été employée ; c'est à peine si on peut démontrer, par des opérations chimiques, à quel degré d'avancement la carbonisation a été poussée.

Il faut traiter par l'eau un poids un peu fort, de 8 à 10 grammes, de la poudre, afin d'enlever complètement les sels alcalins : le mélange, soufre et charbon, ainsi obtenu, doit être mis en digestion dans le sulfure de carbone, qui dissout le soufre et laisse le charbon à peu près insoluble.

On pèse le résidu, après l'avoir bien lavé avec du sulfure de carbone, et séché longtemps à la température de 135 degrés : on doit admettre que la matière ainsi desséchée représente le charbon employé dans la fabrication ; mais cette hypothèse ne repose pas sur des bases certaines ; il est très-possible que le charbon soit très-notablement altéré, pendant la fabrication par le contact intime du soufre et des sels alcalins, et, pendant les opérations faites au laboratoire, par l'action de l'eau et du sulfure de carbone.

Le charbon obtenu est calciné fortement, à l'abri du contact de l'air, dans un creuset de platine taré, placé dans un creuset de terre, l'intervalle compris entre les deux couvercles étant rempli de fragments de charbons. On pèse le creuset de platine après refroidissement : la perte de poids éprouvée par le charbon donne une indication approchée de l'avancement de la carbonisation.

Nous donnons quelques exemples numériques de la composition de diverses qualités de poudre, déterminés par la méthode précédente : les analyses ont été faites après dessiccation.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Azotate de potasse.....	74,60	78,40	63,20	66,50	68,50
Charbon.....	12,75	12,00	19,10	19,00	18,00
Soufre.....	12,65	9,60	17,70	14,50	13,50
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

(1), (2), (3) sont des échantillons de poudres de guerre, de chasse, et de mine, de fabrique française ; leur composition s'écarte très-peu des proportions réglementaires de la fabrication. Les deux échantillons (1), (2) contiennent de l'azotate de potasse à très-peu près pur ; au contraire, la poudre de mine (3) est faite avec du nitre assez impur, renfermant près de 2 pour 100 de soude et une quantité très-appreciable de chlorures. Le charbon extrait de cette dernière poudre, desséché à 135 degrés, perd encore 3 pour 100 de son poids par calcination ; les charbons retirés des deux autres échantillons, (1), (2) perdent par calcination 6 et 8,60 pour 100 de leur poids.

(4), (5) sont des poudres de mine de fabrique anglaise; le n° 4 est en grains beaucoup plus gros que ceux des poudres françaises; ces grains sont de forme un peu irrégulière, et parfaitement lissés. Le litre de cette poudre pèse 1057 grammes: c'est la meilleure qualité vendue en Angleterre. La poudre de mine ordinaire anglaise est en grains plus petits et non lissés; elle a presque la même composition, mais la densité est un peu moindre; le litre ne pèse que 1000 grammes. L'échantillon (5) provient d'une poudre employée pour les mèches de Bickford: les grains sont très-petits et ne sont pas lissés. Le nitre employé dans leur fabrication est à peu près pur, et ne renferme que des quantités à peine appréciables de soude et de chlore; le charbon contenu perd seulement 2 pour 100 par calcination.

SULFATES DE POTASSE. — CHLORATE DE POTASSE.

Le sulfate neutre de potasse n'est pas utilisé comme réactif dans les analyses; on se sert seulement du bisulfate, ou bien du sulfate neutre et d'acide sulfurique, pour attaquer un petit nombre de minéraux oxydés, par fusion prolongée au creuset de platine. Les fabriques de produits chimiques livrent les deux sulfates cristallisés suffisamment purs pour les opérations analytiques: ils ne contiennent pas de silice, d'oxydes métalliques et d'acide phosphorique, dont la présence pourrait être nuisible dans l'examen de certains minéraux. Lorsqu'on emploie le sulfate neutre et l'acide sulfurique, il faut avoir soin de vérifier la pureté de ce dernier, car souvent l'acide du commerce renferme du sulfate de plomb.

Le chlorate de potasse a divers usages dans les laboratoires; on s'en sert quelquefois pour la préparation de l'oxygène pur; on utilise, dans un petit nombre d'opérations de la voie humide, le dégagement de chlore qu'il produit quand on le traite par l'acide chlorhydrique.

La préparation du chlorate de potasse dans les fabriques est celle qui est indiquée dans tous les traités de chimie. On fait passer du chlore dans une dissolution chaude et concentrée de potasse, pendant un temps suffisamment long pour que l'alcali soit entièrement transformé en chlorate et en chlorure; on sépare ensuite les deux composés par des cristallisations successives:

on parvient à obtenir le chlorate à peu près exempt de chlorure, grâce à la grande différence de solubilité que possède le chlorate à la température de l'ébullition et à la température ordinaire.

Le chlorate de potasse, livré comme pur par les fabricants de produits chimiques, peut être employé, sans examen préalable, pour la préparation de l'oxygène, car il ne contient pas d'autre matière étrangère que du chlorure de potassium ; la présence de ce composé est également sans inconvénient dans les opérations de la voie humide ; car, en traitant le chlorate par l'acide chlorhydrique, on produit précisément du chlorure de potassium. Nous n'aurons donc pas à insister sur l'analyse du réactif ; nous dirons seulement quelques mots au sujet de son emploi dans les analyses.

Il est assez fréquemment utile d'obtenir, sans employer l'acide azotique, la dissolution dans l'acide chlorhydrique de certains alliages, ou de sulfures qui ne sont pas attaquables par cet acide seul. On atteint le résultat désiré de deux manières différentes : en attaquant la substance proposée par l'acide chlorhydrique, et en faisant arriver du chlore dans la liqueur jusqu'à ce que la dissolution des métaux soit complète ; ou bien en mettant de temps en temps dans la liqueur chlorhydrique, plus ou moins fortement chauffée, de petites quantités de chlorate de potasse. L'effet produit est le même dans les deux cas ; c'est toujours le chlore qui fait passer les métaux à l'état de chlorures. Cependant, il convient d'observer qu'en se servant de chlorate de potasse on introduit dans la dissolution une proportion considérable de chlorure alcalin, et que par là on augmente beaucoup les difficultés du lavage de tous les précipités qui sont ensuite produits. On doit donc toujours préférer l'action du chlore gazeux à celle du chlorate de potasse, et il est difficile de comprendre pour quelle raison divers chimistes ont conseillé de se servir de ce réactif.

SULFURES DE POTASSIUM.

Le potassium forme avec le soufre un grand nombre de composés, le protosulfure, et des polysulfures qui contiennent jusqu'à 5 équivalents de soufre pour 1 équivalent de métal.

Le protosulfure n'a aucun usage dans les analyses, mais on se sert quelquefois des polysulfures comme réactifs sulfurants par

voie sèche, par exemple dans l'analyse des minéraux qui contiennent de l'arsenic et du nickel. Le sulfure de ce métal, quand il est préparé par voie humide, est notablement soluble dans les sulfures alcalins, en sorte qu'il est impossible d'employer le sulfhydrate pour séparer l'arsenic; le sulfure de nickel est, au contraire, insoluble dans le sulfhydrate et dans les sulfures alcalins quand il a été obtenu par fusion à la température rouge. On arrive à la séparation du nickel et de l'arsenic en fondant le mélange du minéral proposé avec du soufre en excès et du persulfure de potassium; en reprenant par l'eau la matière refroidie, on dissout le sulfure d'arsenic et le sulfure alcalin, et on laisse insoluble le sulfure de nickel avec les sulfures de fer, etc., quand le minéral contient ces métaux. La fusion se fait dans un creuset de porcelaine, et les matières doivent être maintenues au rouge pendant un temps assez long; la couverture du creuset est toujours un peu attaquée; aussi ne doit-on pas doser, après la fusion, les gangues terreuses du minéral; le but spécial de l'opération est la séparation du sulfure de nickel du sulfure d'arsenic.

Nous avons donné les indications précédentes dans le but de faire mieux comprendre quels soins spéciaux il faut apporter à la préparation du réactif sulfurant. On l'obtient en fondant dans un creuset de terre de la potasse caustique avec un mélange intime de carbonate de potasse (et quelquefois même de soude) et de soufre en grand excès. La fusion est conduite avec lenteur, afin d'éviter autant que possible le boursoufflement; le creuset est tenu fermé pendant presque toute la durée de l'opération, afin d'empêcher la combustion du soufre par les gaz oxydants du foyer. On laisse la matière en fusion tranquille pendant quelques minutes seulement, puis on retire le creuset du feu et on le fait refroidir fermé par son couvercle.

Dans cette préparation, si l'on parvient à éviter le contact de l'air, on a dans le creuset un mélange de sulfure de potassium plus ou moins sulfuré et de divers sels de potasse principalement sulfate et silicate; mais il ne reste plus ni alcali caustique ni carbonate alcalin. Le silicate provient de l'action exercée par l'alcali sur les parois siliceuses du creuset; il est tout à fait impossible d'empêcher sa formation. Le sulfure ainsi obtenu doit être pulvérisé rapidement, et conservé dans des vases hermétiquement bouchés.

Dans l'emploi du réactif, pendant la fusion au creuset de porcelaine, la couverte est à peine attaquée par le sulfure et par les sels alcalins ; on peut maintenir les matières en fusion pendant tout le temps nécessaire pour enlever au sulfure de nickel sa solubilité dans les sulfures alcalins, sans crainte de voir le creuset se percer.

En traitant par l'eau après refroidissement, on arrive assez facilement à détacher toutes les matières du creuset ; l'opération peut être conduite à bonne fin. Il n'en est pas ainsi quand, dans la préparation du persulfure, on a laissé l'air pénétrer trop facilement dans le creuset de terre : le soufre ayant été brûlé en grande partie, la matière fondue contient encore de la potasse et du carbonate de potasse ; avec un pareil réactif, employé dans un creuset de porcelaine, il arrive presque toujours des accidents ; la porcelaine est attaquée et percée par l'alcali et le carbonate, avant que la fusion ait été suffisamment prolongée.

Le même effet se produit quand la préparation du persulfure a été mal faite, et quand ce réactif contient de la potasse et du carbonate de potasse ; par exemple, lorsqu'on a employé trop peu de soufre relativement à l'alcali, ou bien lorsqu'on a volatilisé la majeure partie du soufre par une élévation trop brusque de la température, etc. Il est très-difficile de constater la présence de l'alcali et du carbonate alcalin dans le persulfure ; il est impossible d'évaluer même approximativement leur proportion, et par conséquent de savoir si un persulfure qu'on n'a pas préparé soi-même, peut être employé sans danger ; ce réactif se conserve d'ailleurs difficilement. On est donc obligé de le préparer soi-même chaque fois qu'on en a besoin ; les soins qu'on apporte à sa préparation sont la seule garantie qu'on puisse avoir de sa bonne qualité.

D'après les observations précédentes, il ne faudrait pas fondre les minerais proposés avec un mélange de soufre et de carbonate de potasse : même en employant un énorme excès de soufre, on n'éviterait pas l'action du carbonate sur la porcelaine, et d'ailleurs l'action sulfurante ne serait pas aussi énergique.

Ce mélange, soufre et carbonate alcalin, ne peut suffire que dans les préparations ; on ne doit l'employer que dans des creusets de terre, qui résistent bien plus longtemps que la porcelaine à l'action du carbonate alcalin.

CHAPITRE II.

SODIUM. $Na = 290,897$.

Le sodium ressemble beaucoup au potassium par ses propriétés, chimiques et par les caractères de tous ses composés ; son affinité pour l'oxygène est à peu près aussi grande, mais la combinaison n'a pas lieu avec la même facilité ; ainsi, dans la préparation du sodium, le métal sortant du condenseur arrive fondu au contact de l'air, et ne prend feu que très-rarement. Le sodium doit cependant être conservé dans l'huile de naphte, car il s'oxyde lentement à l'air, même à la température ordinaire.

§ 1. — Combinaisons du sodium avec l'oxygène.

Le sodium forme deux oxydes : le protoxyde ou soude, NaO , et le peroxyde Na^2O^3 .

La soude est une base à peu près aussi énergique que la potasse, et possède des propriétés analogues. Le peroxyde est décomposé avec rapidité par l'eau et par les acides les plus faibles ; il ne se forme pas aussi facilement que le peroxyde de potassium ; cependant il s'en produit une proportion notable dans la calcination de la soude hydratée au contact de l'air. Nous nous occuperons seulement de la soude.

SOUDE. NaO .

La soude est employée en dissolution ou à l'état d'hydrate solide ; les fabricants de produits chimiques livrent cet hydrate fondu au rouge sombre, coulé en plaques minces, et concassé en fragments irréguliers ; il est très-hygrométrique et contient toujours un peu plus d'eau que l'indique la formule $NaO + HO$.

La composition de la soude anhydre est la suivante :

Sodium.....	74,42
Oxygène.....	25,58
	<hr/>
	100,00

L'hydrate $\text{NaO} + \text{HO}$ contient :

Soude.....	77,65
Eau.....	22,35
	100,00

Les propriétés de l'hydrate de soude étant analogues à celles de la potasse hydratée, nous n'insisterons pas sur elles, et nous passerons de suite aux caractères des sels.

SELS DE SOUDE.

Tous les sels de soude sont solubles dans l'eau, à l'exception de l'hydrofluosilicate; ce dernier n'est insoluble que dans des liqueurs à peu près neutres; il se dissout dans l'acide hydrofluosilicique en excès, dans l'acide azotique et dans l'acide chlorhydrique étendus. Il est facilement et complètement décomposé par l'acide sulfurique, à l'aide d'une douce chaleur. Ces caractères établissent une distinction assez nette entre la potasse et la soude, mais ils ne sont pas de nature à permettre la séparation des deux alcalis dans les analyses.

Les sels de soude cristallisent en général avec facilité, soit par évaporation lente, soit par refroidissement des dissolutions saturées faites à la température de l'ébullition. Presque tous les sels peuvent être obtenus anhydres et hydratés, suivant la température à laquelle se fait la cristallisation; les cristaux hydratés contiennent jusqu'à 10 équivalents d'eau, et s'effleurissent avec une grande rapidité; on peut leur enlever complètement l'eau par la chaleur; les sels anhydres ou desséchés sont en général déliquescents.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DE LA SOUDE.— La solubilité générale des sels de soude empêche de se servir, pour constater la présence de cette base, de réactions analogues à celles qui sont employées pour reconnaître les autres oxydes. Une dissolution étant donnée, on parvient à démontrer qu'elle renferme de la soude, en s'assurant qu'elle ne contient aucune base fixe autre que la potasse et la soude; qu'elle contient une base fixe, et que cette base n'est pas la potasse.

En présence de la potasse, il est nécessaire de faire la séparation des deux alcalis, et, dans ce cas, on doit toujours faire en même temps la recherche qualitative et les dosages des deux

alcalis. En l'absence de la potasse, la constatation de la soude est encore assez souvent délicate, mais elle peut ordinairement réussir quand la dissolution proposée ne renferme que des acides aisément volatilisables, comme les acides azotique et chlorhydrique; elle est déjà plus difficile quand la liqueur contient de l'acide sulfurique; elle est plus difficile encore, et souvent impossible, en présence des acides fixes ou peu volatils, comme les acides borique et phosphorique.

Nous donnerons quelques indications sur ces différents cas, en supposant dans tous l'absence de la potasse et de toute base fixe, mais en admettant que la dissolution contient des sels ammoniacaux.

Acides facilement volatils. — La dissolution est évaporée lentement jusqu'à sec, et le résidu est chauffé au rouge sombre; à cette température, les sels ammoniacaux sont certainement décomposés ou volatilisés; s'il reste une matière fixe dans la capsule on peut être assuré de la présence de la soude. Cependant on est dans l'incertitude dans un cas spécial qui se présente assez souvent, lorsque, dans les opérations précédentes, on a dû employer l'acide oxalique ou l'oxalate d'ammoniaque. Il est tellement difficile d'obtenir ces deux réactifs à l'état de pureté parfaite, qu'un faible résidu, obtenu dans la calcination dont nous venons de parler, peut être attribué au défaut de pureté de ces réactifs, et ne caractérise pas suffisamment la soude. Pour sortir de cette incertitude, il faut traiter le résidu¹ par un peu d'acide chlorhydrique; on évapore lentement la liqueur, et on observe, soit à l'œil nu, soit à la loupe, s'il se forme pendant l'évaporation des cristaux de chlorure de sodium; ils sont très-faciles à reconnaître, et leur formation est une preuve bien nette de la présence de la soude.

Acide sulfurique. — La marche que nous venons d'indiquer ne réussit pas toujours lorsque la dissolution proposée contient de l'acide sulfurique; le sulfate d'ammoniaque n'est décomposé qu'à une température très-élevée, et sa décomposition donne lieu à des projections qui font sortir de la capsule ou du creuset une partie des matières fixes contenues. Si donc la soude se trouve

¹ Nous supposons que le résidu est très-faible, car, s'il est un peu abondant, son aspect et sa fusibilité suffisent pour démontrer la présence de la soude.

en très-faible quantité dans la dissolution, il n'en reste qu'une partie dans le vase, et alors on est dans l'incertitude, car un résidu à peine appréciable ne caractérise pas suffisamment la soude. L'évaporation à sec et la calcination du résidu au rouge très-vif ne donnent des résultats certains que lorsqu'il s'agit de reconnaître une quantité notable d'alcali.

Quand on cherche à constater de faibles proportions de soude, il faut se débarrasser d'abord de l'acide sulfurique. On acidifie légèrement la dissolution par l'acide chlorhydrique, et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium, en ayant soin d'employer très-peu de réactif en excès. On sépare le précipité et on le purifie absolument comme s'il s'agissait de peser le sulfate de baryte. On évapore à sec la dissolution ainsi que toutes les eaux de lavage; on expulse les sels ammoniacaux par la chaleur, on traite ensuite le résidu par l'eau et l'acide chlorhydrique; dans la liqueur on précipite la baryte par l'acide sulfurique, et enfin on cherche à constater la présence d'une base fixe dans le liquide acide, qui ne peut plus renfermer que des acides sulfurique et chlorhydrique, et de la soude. Il faut, pour cela, évaporer de nouveau et chauffer au rouge sombre; un résidu fixe caractérise alors très-bien la soude.

Acides phosphorique et borique. — En présence de ces deux acides on est souvent très-embarrassé, et la marche qu'il convient de suivre varie beaucoup avec la nature de la dissolution, suivant qu'elle contient l'un ou l'autre acide.

Supposons une dissolution contenant de l'acide phosphorique et des sels ammoniacaux, azotate, chlorhydrate, carbonate; on demande de constater la présence ou l'absence de la soude. On n'obtient pas de résultat certain par l'évaporation à sec et par la calcination du résidu, parce que l'acide phosphorique étant fixe et fusible, l'aspect du résidu ne permet pas de reconnaître s'il contient seulement de l'acide phosphorique, ou bien en même temps de l'acide phosphorique et de la soude.

Il faut opérer d'une manière entièrement différente et séparer d'abord l'acide phosphorique; on y arrive assez aisément en versant de l'azotate de plomb, en faible excès, dans la dissolution préalablement saturée par l'ammoniaque. On sépare le précipité par filtration: on fait arriver de l'hydrogène sulfuré dans la liqueur, afin de se débarrasser de l'oxyde de plomb. On doit fil-

Acide
phospho-
rique.

trer encore une fois, chasser l'hydrogène sulfuré par la chaleur, et enfin filtrer de nouveau pour séparer le soufre qui s'est rassemblé. La soude, si elle existe, se trouve alors dans une liqueur extrêmement étendue, ne renfermant plus que de l'ammoniaque et des acides volatils; on peut constater la présence ou l'absence de l'alcali par évaporation à sec, et par calcination modérée du résidu.

Dans ces opérations nombreuses, principalement dans la dernière évaporation et par la calcination, on perd certainement une proportion assez forte de la soude; le résultat ne peut donc être net que si on obtient un résidu appréciable, et on peut alors en déduire que la dissolution proposée contient une assez grande quantité d'alcali. Lorsque le résidu de la calcination est nul, ou à peine sensible, on n'est pas en droit de conclure que la dissolution ne renferme pas de soude, mais bien seulement que, si elle en contient, la proportion de l'alcali est trop faible pour qu'on puisse la constater par des opérations aussi imparfaites.

Acide
borique.

La présence de l'acide borique introduit des difficultés d'une nature différente. En évaporant à sec une dissolution contenant des sels ammoniacaux, de la soude et de l'acide borique, en calcinant le résidu de l'évaporation pour expulser les sels ammoniacaux, on volatilise en même temps la plus grande partie de l'acide borique et de l'alcali. C'est cependant dans ce résidu de la calcination qu'on doit chercher à constater la présence de la soude. L'aspect et la fusibilité de ce résidu ne donnent aucune indication suffisamment nette, parce que l'acide borique pur est aussi fusible que le borate de soude. Il faut l'analyser en chassant l'acide borique par l'acide fluorhydrique, l'acide sulfurique, l'évaporation à sec et la calcination. Si, par ces opérations, on obtient une matière fixe et fusible, ce doit être du sulfate alcalin, la présence de la soude est bien démontrée. Lorsque la calcination ne laisse aucun résidu, on peut seulement admettre que la dissolution proposée renferme peu ou point d'alcali; le résultat négatif manque de netteté, à cause des pertes très-considérables qui sont faites pendant l'expulsion des sels ammoniacaux.

Le traitement par l'acide fluorhydrique et par l'acide sulfurique est peu commode: il est impraticable dans un certain nombre de laboratoires, dans lesquels, les cheminées n'ayant pas un tirage actif, l'emploi de l'acide fluorhydrique serait dangereux. Il est possible de remplacer ces opérations par des réactions plus sim-

ples, mais moins nettes. Après avoir évaporé à sec la dissolution proposée, après avoir volatilisé les sels ammoniacaux, on traite le résidu de la calcination par l'acide chlorhydrique ; on évapore très-lentement la liqueur acide, et on observe s'il se forme des cristaux de chlorure de sodium.

L'acide borique n'empêche pas la cristallisation, et la forme cubique du chlorure alcalin est très-facile à reconnaître ; on peut donc aisément constater ainsi la présence de la soude, au moins quand elle existe en quantité un peu notable.

Il est utile d'observer que la principale cause d'incertitude dans la recherche qualitative de la soude, dans une dissolution qui renferme de l'acide borique et des sels ammoniacaux, résulte de la volatilisation de l'alcali pendant l'expulsion de l'ammoniaque ; on obtient des résultats beaucoup plus nets quand il s'agit d'une dissolution moins complexe, par exemple quand on cherche à constater de petites quantités d'alcali dans l'acide borique du commerce, ou bien lorsqu'on veut reconnaître si une liqueur contient de l'acide borique ou du borate de soude. Par les acides fluorhydrique, sulfurique, ou par la cristallisation du chlorure de sodium, on arrive à des résultats très-certains.

Nous n'avons examiné qu'un très-petit nombre des cas qui peuvent se présenter pour la recherche qualitative de la soude ; mais les indications que nous avons données suffisent pour faire connaître quelle marche on doit suivre dans chaque cas spécial, et nous n'insisterons pas davantage sur ce sujet.

CHALUMEAU. — L'hydrate de soude se reconnaît très-facilement à la couleur jaune qu'il communique à la flamme du chalumeau et à celle de l'alcool ; occupons-nous d'abord du chalumeau, qui est d'un emploi beaucoup plus commode.

L'alcali étant chauffé au bout du fil de platine, et à la flamme intérieure, on voit presque immédiatement la flamme extérieure se colorer en jaune très-vif. La coloration est sensible, même lorsque la quantité de soude est très-faible ; elle se manifeste en présence d'une proportion assez forte de potasse, tandis qu'une petite quantité de soude empêche de distinguer la coloration violette que la potasse donne à la flamme.

Tous les sels de soude communiquent à la flamme du chalumeau cette couleur jaune, sensible alors même que l'alcali n'entre

que pour une proportion très-faible dans un mélange de différents sels ; on peut encore reconnaître la teinte jaune particulière à la soude dans les flammes les plus fortement colorées par des bases différentes ; il faut cependant une grande habitude du chalumeau pour constater de très-petites quantités de soude dans des combinaisons multiples, qui renferment des bases fortement colorantes.

La coloration jaune donnée à la flamme de l'alcool par la soude, et par ses composés salins, est également très-prononcé et très-facile à reconnaître. Il suffit de faire digérer pendant quelque temps dans l'alcool le sel de soude, ou le mélange de sels divers contenant de la soude, après l'avoir très-finement pulvérisé, d'allumer l'alcool, et de remuer de temps en temps les matières ; la flamme se colore en jaune, soit sur une grande étendue, soit seulement à l'extrémité.

§ 2. — Dosage de la soude.

On dose la soude, à l'état de sulfate neutre, de chlorure de sodium, ou de carbonate de soude, suivant la nature des dissolutions qui renferment l'alcali ; tout ce que nous avons dit dans le premier chapitre au sujet du dosage de la potasse s'applique identiquement à la détermination de la soude ; il faut prendre les mêmes précautions pour obtenir des résultats exacts, ou seulement approchés ; les causes de perte et d'erreur sont les mêmes. Il est, par conséquent, inutile de décrire ces divers procédés de dosage ; nous avons seulement à indiquer quelle proportion de soude contiennent les trois composés.

Le sulfate neutre de soude, $\text{SO}^3 + \text{NaO}$, contient.....	43,83	pour 100 de soude.
Le carbonate, $\text{CO}^2 + \text{NaO}$, renferme.....	58,71	—
100 de chlorure de sodium, Na.Cl , répondent à.....	53,27	de soude.

SÉPARATION DE LA POTASSE ET DE LA SOUDE. — La plupart des substances minérales qui contiennent des alcalis renferment en même temps de la potasse et de la soude, et on a très-fréquemment à faire la séparation des deux bases, ou du moins à évaluer approximativement la proportion de chacune d'elles.

On n'arrive que difficilement à la séparation à peu près exacte et aux dosages des deux alcalis ; les difficultés et les causes de

perte varient beaucoup avec la nature des acides et des bases qui existent dans la substance ou dans la dissolution proposée.

Considérons d'abord le cas le plus simple, une dissolution contenant seulement de l'acide chlorhydrique, de la potasse et de la soude. On ajoute un peu d'acide chlorhydrique à la liqueur, de manière à la rendre franchement acide, puis du chlorure de platine en quantité suffisante pour former des chlorures doubles avec les chlorures alcalins, et on évapore à une douce chaleur; on doit expulser la majeure partie de l'eau, mais cependant ne pas amener le liquide en consistance sirupeuse, ni surtout à un degré de concentration tel que le chlorure double de platine et de sodium commence à cristalliser par refroidissement.

Acide
chlorhy-
drique,
potasse
et soude.

La majeure partie du potassium se dépose à l'état de chlorure double de platine et de potassium; on rend sa précipitation à peu près complète en ajoutant un volume d'alcool à 36 degrés au moins égal au volume de la liqueur acide, et en laissant en repos pendant vingt-quatre heures dans une fiole bouchée. Le chlorure double est lavé avec de l'alcool, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre pesé; on détermine la potasse, comme nous l'avons précédemment indiqué, d'après l'augmentation de poids du filtre, considérée comme étant due au chlorure double de platine et de potassium, ou bien d'après le poids du platine métallique obtenu par calcination du précipité.

La liqueur alcoolique est évaporée à siccité; le résidu est calciné au rouge sombre jusqu'à décomposition complète du chlorure de platine; la matière calcinée est ensuite traitée par l'eau, qui laisse insoluble le platine métallique, et dissout le chlorure de sodium. La dissolution est de nouveau évaporée à sec, et le chlorure alcalin est chauffé pendant quelques instants dans une capsule tarée, à la température à laquelle commence la fusion. L'augmentation de poids de la capsule donne le poids du chlorure de sodium, et permet de calculer la soude.

Observations. — Dans les conditions que nous avons admises, une dissolution contenant seulement l'acide chlorhydrique et les deux alcalis, la détermination de la potasse peut être faite assez exactement; le degré d'approximation dépend principalement de l'habileté de l'opérateur, des soins qu'il apporte à la précipitation, au lavage et à la pesée du chlorure double de platine et de potassium. Lorsque les opérations sont conduites avec l'attention

convenable, le chlorure double précipité contient à peu près tout le potassium, et ne retient qu'une proportion négligeable de chlorure de sodium.

Pour la soude, les conditions du dosage sont plus défavorables ; lors même qu'on peut admettre que la liqueur alcoolique renferme la totalité du chlorure de sodium, et ne retient plus de chlorure de potassium, le dosage ne saurait être exact. On perd certainement une proportion appréciable de chlorure alcalin dans les deux évaporations et dans les deux calcinations, qui sont nécessaires pour arriver au chlorure de sodium fondu, dont le poids sert à calculer la soude. L'habileté de l'opérateur peut diminuer les pertes, mais elle ne peut pas les rendre négligeables. Le dosage de la soude est donc tout à fait incertain lorsque cet alcali entre seulement pour une très-faible proportion dans la dissolution proposée ; il n'est qu'approché, et certainement *en moins*, quand la soude est en quantité notable.

Il est possible de rectifier la détermination de la soude quand on dispose d'un volume un peu considérable de la dissolution chlorhydrique ; on en consacre une partie aux opérations que nous venons de décrire ; on en déduit assez exactement le dosage de la potasse, et plus ou moins approximativement la proportion de la soude. Une autre partie de la dissolution est réservée pour la vérification, ou plutôt pour la correction du dosage de la soude.

On traite un volume déterminé de la dissolution par l'acide sulfurique, on évapore à sec, et on calcine le résidu dans un creuset de platine taré, en prenant les précautions précédemment indiquées pour obtenir les sulfates neutres. On pèse le creuset, son augmentation de poids donne assez exactement le poids des sulfates neutres de potasse et de soude. On dissout les sulfates dans l'eau, on acidifie la liqueur par l'acide chlorhydrique, et on dose l'acide sulfurique, en le pesant à l'état de sulfate de baryte ; de ces dosages on déduit par différence la somme du poids de la potasse et de la soude. En retranchant de cette somme des deux alcalis la proportion de potasse, qui a été déterminée dans la première série d'opérations, on en conclut la soude.

Il est utile d'observer que, dans cette rectification, les erreurs commises dans toutes les expériences sont reportées sur la soude, qui est déterminée par différence, c'est-à-dire que la rectification manque de netteté ; aussi le dosage de la soude, même avec cette

correction, laisse beaucoup à désirer sous le rapport de la certitude. Les nombres obtenus peuvent être considérés comme suffisamment approchés lorsque la soude est en quantité un peu grande ; mais, s'il s'agit d'une très-petite proportion de cet alcali, les diverses causes d'erreur prennent une importance relativement considérable, on n'obtient pour la soude qu'une approximation douteuse.

Dans les analyses des minéraux, ou des substances minérales, qui renferment des alcalis, on n'arrive qu'à la suite d'opérations très-longues à obtenir une dissolution qui ne contienne que de l'acide chlorhydrique, la potasse et la soude, et dans ces opérations on perd certainement une proportion appréciable des deux alcalis ; ces pertes sont inévitables. Leur importance est variable avec la nature des substances soumises à l'analyse, avec la quantité de potasse et de soude qu'il s'agit d'évaluer ; on peut admettre que les pertes sont à peu près proportionnelles aux poids réels des alcalis ; les nombres que l'on obtient, en analysant la dissolution des chlorures, indiquent approximativement le rapport dans lequel la potasse et la soude existent dans la substance proposée, bien plus qu'ils ne donnent leurs quantités absolues.

Lorsqu'on soumet à l'analyse des minéraux contenant de la magnésie, on obtient, après la séparation de cette base, la potasse et la soude dans une dissolution qui ne contient pas d'acide chlorhydrique. On arrive à la séparation de plusieurs manières différentes ; nous décrirons plus loin ces procédés ; nous indiquons ici seulement ce qui est nécessaire pour faire comprendre dans quelles conditions on peut avoir à faire les déterminations ou les séparations de la potasse et de la soude.

Pour séparer la magnésie des alcalis, il faut obtenir une dissolution qui contienne comme seul acide, soit l'acide acétique, soit l'acide azotique, et qui ne renferme pas d'autre base fixe que la magnésie et les alcalis.

Dans le cas d'une liqueur acétique, on évapore à sec, on calcine au contact de l'air assez longtemps pour détruire l'acide organique ; la matière grillée est un mélange de magnésie caustique et de carbonates alcalins ; en reprenant par l'eau, on laisse la magnésie seule insoluble ; on doit alors doser la potasse et la soude dans la liqueur qui contient ces deux bases à l'état de carbonates.

On arrive au même résultat lorsque la dissolution est azotique ; on évapore à sec en ajoutant, par fractions, un excès d'acide oxalique pur, en calcinant au rouge le résidu de l'évaporation, et en traitant par l'eau après refroidissement. On peut encore évaporer à sec la dissolution azotique et calciner le résidu dans une capsule d'argent, à la température la plus élevée que le métal puisse supporter, assez longtemps pour que l'azotate de magnésie soit certainement décomposé en totalité ; on laisse refroidir et on traite par l'eau, qui dissout les alcalis, en partie à l'état d'hydrates et de carbonates, en partie à l'état d'azotates ; la magnésie reste seule insoluble.

Il faut donc encore considérer deux cas pour la séparation et le dosage des alcalis ; une dissolution renfermant les deux carbonates, une dissolution contenant les alcalis combinés avec l'eau, l'acide carbonique et l'acide azotique.

Dans le premier cas, on acidifie par l'acide chlorhydrique, et on se trouve ramené dans les conditions précédemment examinées ; nous n'avons donc à nous occuper que du second cas, d'une dissolution renfermant de l'acide azotique.

Acide
azotique,
potasse
et soude.

On peut opérer de deux manières : 1° Évaporer à sec avec de l'acide chlorhydrique en excès assez grand pour décomposer l'acide azotique, et faire ensuite la séparation des alcalis par le chlorure de platine et l'alcool ; 2° traiter par l'acide sulfurique pur, évaporer à sec, calciner, peser les sulfates neutres de potasse et de soude, doser l'acide sulfurique, et enfin calculer les proportions des deux alcalis. La première de ces deux méthodes ne peut pas donner des résultats exacts, en raison de la facilité avec laquelle les chlorures alcalins se volatilisent et sont entraînés par les vapeurs d'eau et d'acides. Entrons dans quelques détails pour le second procédé.

On doit chercher à introduire dans la dissolution le moindre excès possible d'acide sulfurique, afin de rendre moins longue et moins difficile l'évaporation à sec, qui suit l'addition de l'acide sulfurique. Il faut conduire l'évaporation avec lenteur, afin d'éviter les pertes par projections, et prendre pour la calcination des sulfates alcalins toutes les précautions que nous avons indiquées dans le premier chapitre pour obtenir le sulfate neutre de potasse. Soit P le poids des deux sulfates, dont on admet la neutralité pour la seule raison que leur poids ne varie pas entre deux pesées

successives, faites après calcination à la température du rouge très-vif.

Les sulfates sont dissous dans l'eau, la liqueur est acidifiée par l'acide chlorhydrique, et l'acide sulfurique est précipité par le chlorure de barium; le précipité est lavé, séché, purifié, comme nous l'avons indiqué dans le premier volume, au chapitre du soufre, et enfin pesé; soit P' le poids de l'acide sulfurique calculé d'après le poids du sulfate de baryte. En partant de ces deux nombres, et en admettant que les sulfates alcalins ont été réellement amenés à l'état neutre, on peut calculer les proportions des alcalis.

Désignons par x et y les poids inconnus de la potasse et de la soude, par s, s' les quantités d'acide sulfurique qui leur sont combinées dans les sulfates neutres, on peut poser les équations suivantes :

$$x + y + s + s' = P; \quad s + s' = P'; \quad \frac{x}{s} = \frac{KO}{SO^3}; \quad \frac{y}{s'} = \frac{NaO}{SO^3}.$$

On en déduit :

$$x = 2,967 P - 5,282 P'; \quad y = 4,282 P' - 1,967 P.$$

Observation. — La détermination des alcalis par le calcul laisse beaucoup à désirer sous le rapport de la certitude des résultats, et on ne doit y recourir que dans des cas exceptionnels; il est du reste facile de se convaincre, en étudiant les deux formules précédentes, qu'on ne peut espérer une approximation que lorsque la potasse et la soude se trouvent toutes deux en proportion assez forte.

Examinons, en effet, quelle influence peuvent avoir sur les valeurs de x et de y des erreurs commises dans les déterminations des deux nombres P, P' . La partie la plus délicate des opérations est la calcination des sulfates alcalins; il est très-difficile de les obtenir rigoureusement neutres; et c'est là qu'on est principalement exposé à commettre une erreur, en n'expulsant pas la totalité de l'acide sulfurique qui devrait être volatilisé: désignons par α le petit excès d'acide qui reste avec les sulfates neutres. On peut admettre que le dosage de l'acide sulfurique est fait avec une grande exactitude; il en résulte que les

deux nombres P et P' sont trop forts, et tous les deux de la même quantité α .

Les formules précédentes donnent pour la potasse et pour la soude des résultats qui sont : l'un, pour la potasse, trop faible de 2,315 . α ; l'autre, pour la soude, trop fort également de 2,315 . α .

En opérant avec les plus grands soins on ne peut pas, en général, répondre de la neutralité des sulfates et de l'exactitude de leur pesée, à deux ou trois centigrammes près ; les erreurs commises dans les déterminations des alcalis par le calcul peuvent donc s'élever très-aisément à 5 et même à 7 centigrammes, en plus ou en moins sur l'une ou l'autre base, suivant le signe de l'erreur faite dans la pesée des sulfates, et généralement en plus pour la soude, et en moins pour la potasse.

La méthode que nous venons d'exposer conduirait donc à des résultats très-incertains si on cherchait à l'appliquer à des substances qui contiennent l'un des deux alcalis en proportion très-faible ; elle ne peut donner quelque approximation que lorsque la potasse et la soude sont toutes les deux en quantité assez grande.

On voit d'après tout ce qui précède combien on est embarrassé pour séparer et pour doser de petites quantités d'alcalis dans les substances minérales ; il faut d'abord isoler la potasse et la soude des autres bases, des acides phosphorique, silicique, etc. Les opérations qui sont nécessaires pour conduire à ce résultat font presque toujours perdre une partie des alcalis. Quand on est parvenu à les obtenir tous les deux, seuls dans une dissolution chlorhydrique, on ne peut les séparer qu'approximativement par le chlorure de platine et l'alcool, on perd encore de la soude dans les opérations qui précèdent la pesée de chlorure de sodium. D'un autre côté si, d'après la marche générale de l'analyse, on obtient les alcalis dans une liqueur qui contient de l'acide azotique ou de l'acide sulfurique, on doit chercher à produire les sulfates neutres et à calculer les proportions des alcalis, et de cette manière encore on n'a que des résultats incertains ; on ne peut évaluer avec exactitude que la somme des deux alcalis. Aussi, dans un grand nombre de substances minérales, leur détermination offre des difficultés à peu près insurmontables.

Transformation des sulfates en chlorures.— Nous avons dit précédemment que le calcul de la potasse et de la soude, d'après le poids des sulfates et de l'acide sulfurique contenu, ne donne pas

des résultats certains, principalement parce qu'on ne peut pas répondre d'obtenir les sulfates rigoureusement neutres; il est possible d'éviter le calcul en opérant de la manière suivante : après avoir pesé les sulfates alcalins, on les dissout dans l'eau, on acidifie la liqueur par l'acide azotique, et on précipite par l'azotate de baryte; on lave et on purifie le sulfate de baryte dont le poids sert à calculer l'acide sulfurique, et à évaluer par différence la somme des poids de la potasse et de la soude.

La liqueur acide renferme des azotates de baryte, de potasse et de soude; on ajoute un excès d'acide oxalique, on évapore à sec, et on calcine le résidu en cherchant à produire successivement la décomposition des azotates par l'acide oxalique, et la transformation des oxalates en carbonates. On laisse refroidir et on reprend par l'eau qui dissout les carbonates alcalins; le carbonate de baryte reste insoluble. On traite enfin les carbonates alcalins par l'acide chlorhydrique, et dans cette liqueur acide, on dose la potasse en pesant le chlorure double de platine et de potassium. On ne tient compte de la soude que pour les soins qu'il faut apporter au lavage du précipité; la soude est évaluée par différence, par la comparaison du poids de la potasse à la somme du poids des deux alcalis.

Ces opérations sont longues et ne donnent pas des résultats beaucoup plus certains que le calcul dont nous avons parlé précédemment; la transformation des azotates en carbonates par l'acide oxalique ne réussit pas facilement; l'acide oxalique est rarement pur; l'évaporation de la liqueur chlorhydrique, l'imparfaite insolubilité du chlorure double de platine et de potassium, font perdre une quantité appréciable de potasse, et toutes les erreurs se trouvent reportées sur la soude.

§ 3. — Minéraux. — Produits d'art. — Réactifs.

La soude existe en très-grande abondance; combinée avec l'eau ou avec divers acides, elle a des usages nombreux et importants dans les arts et dans les laboratoires.

Elle se trouve dans toutes les plantes marines, dans tous les végétaux qui croissent au bord de la mer : par l'incinération des *varechs* on obtient une matière imparfaitement fondue, dont la

composition est très-complexe, et qui renferme beaucoup de carbonate de soude. On extrait du carbonate de soude très-impur en traitant les cendres de varechs par l'eau, et en faisant cristalliser la dissolution; les eaux mères contiennent de l'iode, qu'on en retire dans un petit nombre de fabriques.

Le carbonate de soude se trouve en dissolution dans les eaux de plusieurs lacs, en Hongrie, en Egypte, en Asie, dans l'Amérique du Sud, et se présente assez souvent, soit sous forme d'efflorescences, soit en masses solides, provenant, dans les deux cas, de l'évaporation spontanée des eaux; il est alors extrêmement impur, et mélangé de divers sels et de matières terreuses. On obtient du carbonate de soude un peu plus pur par la voie des cristallisations artificielles; les cristaux obtenus n'ont pas tous la même composition. On a signalé: le carbonate neutre à 10 équivalents d'eau; le même carbonate à 1 seul équivalent d'eau; le sesquicarbonate, dont les cristaux ne renferment que 2 équivalents d'eau; le carbonate de soude et de chaux (*gay-lussite*) $\text{NaO.CO}^2 + \text{CaO.CO}^2 + 5\text{HO}$.

Le carbonate de soude existe en dissolution dans plusieurs eaux minérales; en France, les eaux de Vichy sont celles qui en contiennent la plus forte proportion. La soude s'y trouve certainement à l'état de bicarbonate, car les eaux renferment de l'acide carbonique en grand excès.

Depuis le commencement du siècle actuel on fabrique la soude, dans un grand nombre d'usines, en décomposant le chlorure de sodium par l'acide sulfurique, et en calcinant le sulfate de soude qui en résulte avec de la chaux et du charbon, à une température élevée. La matière fondue est traitée par l'eau après refroidissement; la dissolution, soumise à l'évaporation, donne des cristaux de carbonate de soude, tenant ordinairement 10 équivalents d'eau de cristallisation, et de l'eau interposée: ils sont d'une pureté suffisante pour la plupart des usages industriels.

On a même cherché, dans ces derniers temps, à faire réagir le carbonate d'ammoniaque sur le chlorure de sodium; la double décomposition a lieu dans certaines conditions spéciales, et permet de préparer le carbonate de soude très-pur, sans perdre cependant une forte proportion d'ammoniaque. L'application de ce procédé a été faite sur une échelle assez large pour qu'on puisse être certain du résultat; l'élévation des droits perçus sur le sel a

seule empêché la construction de plusieurs fabriques employant cet ingénieux procédé.

Le sulfate de soude se présente à l'état d'efflorescences dans divers terrains volcaniques, ou en dissolution dans les eaux de certains lacs ; on le trouve également en masses considérables, complètement incolores et transparentes, associées dans des amas très-puissants avec la *glauberite*, sulfate double de soude et de chaux. La *glauberite* contient 1 équivalent de chacun des deux sulfates neutres ; le sulfate simple renferme 10 équivalents d'eau, mais il s'effleurit rapidement à l'air en perdant une partie de son eau de cristallisation. Le plus beau gisement de ces sulfates est en Espagne.

Dans le même pays, aux salines d'Esportine, on obtient accidentellement des cristaux transparents qui sont considérés comme du sulfate de soude anhydre ; mais ces cristaux s'effleurissent rapidement au contact de l'air, ce qui porterait à concevoir des doutes sur leur état anhydre.

Dans les salines du midi de la France on doit appliquer prochainement un procédé nouveau d'extraction du sulfate de soude contenu dans les eaux mères, en utilisant la double décomposition qui a lieu, à une température suffisamment basse, entre le chlorure de sodium et le sulfate de magnésic. La réaction donne le sulfate alcalin sous forme de très-petits cristaux indépendants les uns des autres, en sable imitant la neige très-fine ; grâce à son mode de dépôt, le sulfate de soude, ainsi produit dans des eaux chargées de sels divers, sera probablement d'une pureté remarquable.

L'azotate de soude est connu au Pérou en dépôts puissants, qui sont exploités depuis un grand nombre d'années. Ils contiennent l'azotate mélangé avec des sels divers, principalement avec du sulfate de soude et avec du chlorure de sodium, et avec des matières terreuses, argile et calcaire. La purification de l'azotate de soude naturel présente beaucoup plus de difficultés que celle de l'azotate de potasse, parce que le sel de soude n'a pas la même différence de solubilité à froid et à chaud. Le sel obtenu après plusieurs cristallisations successives retient encore une proportion très-appreciable de chlorure et de sulfate.

Le borate de soude existe en dissolution dans les eaux de plusieurs lacs de l'Inde ; on en extrait le sel par évaporation ; les

cristaux mal définis contiennent le *borax*, $2\text{BO}^3 + \text{NaO} + 10\text{HO}$, mélangé de matières terreuses. Il arrive en Europe recouvert d'une matière organique de nature inconnue ; on peut le purifier par cristallisation. Du reste, les arrivages de borax de l'Inde sont devenus presque nuls depuis la mise en grande exploitation de l'acide borique en Toscane : les fabricants de produits chimiques trouvent un intérêt notable à employer l'acide borique pour la préparation du borate de soude.

Le borax est livré au commerce sous deux formes différentes : prismatique et contenant 10 équivalents d'eau ; octaédrique, avec 5 équivalents d'eau seulement. Le second a l'avantage de contenir sous le même volume un poids beaucoup plus grand de la matière utile, et de moins se boursouffler pendant la fusion.

Le chlorure de sodium est le composé le plus abondant dans la nature : on le trouve en amas puissants, en couches très-étendues, dans les marnes irisées ; on l'exploite de diverses manières en un grand nombre de localités, dans le département de la Meurthe, en Pologne, en Transylvanie, etc. Quelquefois il est parfaitement pur, à peu près incolore, cristallisé, cristallin, ou compacte : mais le plus ordinairement il est intimement mélangé avec des sels de chaux, de fer, de magnésic, principalement chlorures et sulfates, avec des matières terreuses, et surtout il est presque toujours imprégné de matières organiques, dont la nature ne saurait être déterminée, et qui lui communiquent des colorations brunes, rouges, vertes, etc. Certains bancs de sel gemme contiennent des rognons d'une matière compacte, colorée en rouge très-foncé, irrégulièrement répartis dans de l'argile imprégnée de chlorure de sodium. Cette matière paraît être un mélange de sulfates divers, simples ou doubles, sulfates de soude, de chaux, de magnésic et même de potasse. Elle est désignée sous le nom de *polyalithe*.

Le sel gemme est ordinairement purifié par dissolution et par cristallisation. Les cristaux sont assez purs pour les usages industriels, et ne contiennent que des proportions très-faibles d'acide sulfurique, d'oxyde de fer, de chaux et de magnésic ; les matières étrangères se concentrent dans les dépôts, dans les écumes et dans les eaux mères.

Le chlorure de sodium existe encore dans les eaux d'un grand nombre de sources minérales, de plusieurs lacs ; il entre en une

forte proportion dans les eaux des mers. Ces eaux contiennent divers sels, chlorures, sulfates, etc., de soude, de chaux, de magnésie ; la plupart d'entre elles renferment de très-petites quantités de brome et d'iode. Dans un grand nombre de localités on extrait le chlorure de sodium des eaux des sources salées, ou des eaux de la mer, par évaporation et par cristallisation ; les eaux mères sont même utilisées dans quelques fabriques pour la préparation de l'iode, du brome, du sulfate de soude, etc. La pureté du sel retiré des eaux dépend en grande partie des soins apportés à la concentration et à la cristallisation ; le plus ordinairement on ne peut y constater que des quantités très-petites d'acide sulfurique, de chaux et de magnésie.

On emploie dans les laboratoires l'hydrate de soude, le carbonate de soude, le borax, le monosulfure et le persulfure de sodium, et l'hyposulfite de soude ; ce dernier sert principalement pour la photographie. Le persulfure de sodium n'est jamais préparé seul, il se produit en même temps que le sulfure de potassium, quand on fond au creuset de terre un mélange de fleur de soufre, de carbonate de soude et de potasse hydratée, pour préparer le réactif sulfurant ordinaire de la voie sèche. Le monosulfure de sodium est employé seulement en dissolution, comme liqueur titrée, pour la précipitation du cuivre et du zinc. Le borax, le carbonate de soude et la soude hydratée servent dans les préparations, dans les essais par voie sèche et dans les analyses, et la pureté de ces réactifs doit être plus ou moins absolue, suivant l'usage auquel ils sont destinés.

Nous examinerons les minéraux, les produits d'art et les réactifs, au point de vue de leur composition, de leur analyse et de leur emploi.

HYDRATE DE SOUDE.

La soude hydratée est employée, dans les laboratoires, comme fondant dans les essais de plomb par la voie sèche ; elle ne sert que très-rarement dans les analyses, on lui préfère toujours la potasse, que les fabricants de produits chimiques ont plus l'habitude de préparer pure.

Pour les essais par voie sèche, on prend la soude ordinaire ou soude à la chaux, produit toujours assez impur, mais qui suffit.

parfaitement pour l'emploi auquel il est affecté. On le prépare comme la potasse, en décomposant par la chaux caustique le carbonate de soude en dissolution assez concentrée; on attend que le carbonate de chaux soit déposé, on sépare par décantation la liqueur alcaline, puis on l'évapore à sec, on chauffe le résidu jusqu'à fusion, on coule en plaques minces, et on casse en morceaux irréguliers.

L'hydrate de soude, ainsi préparé, contient toujours un peu plus d'eau que ne l'indique la formule $\text{NaO} + \text{HO}$; il renferme, en outre, un peu de chaux, et souvent des quantités appréciables d'acides chlorhydrique, carbonique et sulfurique. Quand on le chauffe au delà du rouge sombre, il fond rapidement en se boursoufflant beaucoup; aussi est-il prudent, quand on se sert de ce réactif, de le faire fondre d'avance jusqu'à ce que le boursoufflement soit entièrement apaisé: on ne met les autres matières dans le creuset qu'après avoir opéré la fusion préalable de la soude, et laissé refroidir, autant que possible, à l'abri de l'air. Il n'est, du reste, jamais nécessaire de l'analyser, car les substances étrangères que l'hydrate de soude contient sont, en général, sans aucune influence nuisible sur la réussite des essais.

Cependant, lorsqu'on emploie la soude pour faire fondre des minerais métalliques à une température moins élevée que celle exigée par les carbonates alcalins, il peut être utile d'examiner si la soude ordinaire ne contient pas une proportion trop forte d'acide carbonique, auquel cas son action comme fondant serait quelquefois insuffisante. Il ne s'agit pas de doser l'acide carbonique, mais bien seulement d'évaluer, d'après l'effervescence plus ou moins forte produite par un acide, si le réactif ne contient pas trop de carbonate. Pour faire cet essai on dissout un poids déterminé de soude dans l'eau, et on traite la dissolution par l'acide chlorhydrique. Avec un peu d'habitude on arrive aisément à se rendre compte de l'effervescence produite par l'acide, et à reconnaître si la proportion de carbonate est trop forte pour que le réactif puisse être employé dans les essais.

L'hydrate de soude, vendu comme pur et destiné aux analyses, doit être préparé avec les mêmes soins que la potasse pure; cependant il est rarement d'une pureté suffisante: il contient quelquefois de petites quantités de silice, d'acide sulfurique, d'acide chlorhydrique, de terres alcalines; il renferme toujours une cer-

taine proportion de carbonate de soude. Avant de l'employer pour des analyses exactes, il faut l'examiner qualitativement, et constater l'absence de tous les corps qui pourraient être nuisibles dans les opérations ultérieures, auxquelles la substance proposée doit être soumise. Ces recherches qualitatives sont faites en suivant la marche que nous avons indiquée dans le chapitre 1^{er}.

SOUDE DE VARECHS. — CARBONATES DE SOUDE.

On désigne sous les noms de *soude brute* ou *soude de varechs* le produit qu'on obtient en incinérant certaines plantes marines ; les désignations de *soude*, de *natron*, de *carbonate de soude*, sont appliquées ordinairement aux diverses variétés de carbonate de soude qui se trouvent dans la nature, ou qui sont obtenues dans les fabriques de produits chimiques.

SOUDE DE VARECHS. — Ce produit est plus impur et d'une composition plus complexe que la potasse qui est préparée par l'incinération des végétaux terrestres. Dans la combustion des plantes marines il y a toujours agglomération, quelquefois même fusion véritable ; la matière organique n'est pas entièrement brûlée, le charbon qui résulte de sa décomposition est préservé en partie du contact de l'air par la fusion des sels alcalins. Le charbon agit comme réductif sur les sulfates, et la soude obtenue renferme des sulfures alcalins, dont l'altération ultérieure donne lieu à des sels contenant du soufre combiné avec une proportion d'oxygène moins forte que celle de l'acide sulfurique.

La soude de varechs contient de la soude, un peu de potasse, de l'oxyde de fer, de la chaux, de la magnésie, très-peu d'alumine, de l'eau, de l'acide carbonique, de la silice ; de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique, du chlore, et même des traces de brome et d'iode, des sulfures alcalins, des hyposulfites ou des sulfites.

Cette énumération suffit pour prouver combien l'analyse de la soude serait longue et difficile ; à toutes les opérations que nous avons indiquées pour la potasse il faudrait ajouter celles qui seraient nécessaires pour déterminer l'état chimique du soufre, la proportion d'acide sulfurique, d'acide hyposulfureux, de soufre,

à l'état de sulfures. Pour cette dernière partie de l'analyse, on n'obtiendrait certainement qu'une approximation douteuse.

L'analyse complète de la soude brute n'est du reste jamais indispensable, et nous ne pensons pas devoir nous y arrêter ; les personnes qui désireraient l'entreprendre trouveront tous les renseignements utiles dans ce que nous avons dit précédemment pour l'analyse de la potasse, et dans notre premier volume, pour la détermination du soufre sous différents états chimiques.

Dans les fabriques, on traite la soude de varechs par l'eau, qui dissout tous les sels alcalins ; la partie insoluble contient du charbon, un peu de silicate, de phosphate et de sulfate de chaux, de l'alumine, de l'oxyde de fer et des carbonates de chaux et de magnésie. On la sépare par filtration ; en concentrant la dissolution on obtient deux produits utiles : du carbonate de soude impur, en cristaux ; des eaux mères qui renferment de l'iode. Ces deux produits peuvent être examinés au laboratoire.

Cristaux. — Le carbonate de soude est très-impur ; il contient beaucoup de silicate et de sulfate de soude, et même un peu de sulfure et d'hyposulfite, du chlorure de sodium et des traces de magnésie ; les cristaux retiennent beaucoup d'eau, car le carbonate et le sulfate cristallisent avec 10 équivalents d'eau.

Leur analyse est longue et délicate, et d'ailleurs elle ne donne que très-peu d'indications utiles pour les usages industriels ; on se borne généralement à l'évaluation de l'énergie alcaline de ce produit, par un procédé alcalimétrique analogue à celui que nous avons décrit pour la potasse. On détermine le volume d'une liqueur sulfurique titrée qu'il faut verser dans une dissolution du carbonate de soude pour arriver à la neutralité exacte. La liqueur sulfurique titrée contient encore 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté pour 50 centimètres cubes ; la dissolution du carbonate de soude renferme 3^{gr},187 de sel par demi-litre ; ce nombre est le poids de soude anhydre qui sature exactement 5 grammes d'acide sulfurique-monohydraté.

La liqueur sulfurique est contenue dans une burette graduée, dont la capacité, de 50 centimètres cubes, est divisée en 100 parties ; le nombre donné par l'expérience représente le titre du carbonate rapporté à la faculté alcaline de la soude anhydre.

L'évaluation du titre alcalimétrique ne donne pas elle-même des renseignements bien précis aux industriels qui emploient

ce produit ; elle n'indique pas quelle proportion de soude est combinée avec l'acide carbonique, et quelle autre proportion est engagée dans des combinaisons différentes, également décomposées par l'acide sulfurique, silicate de soude, hyposulfite, sulfure de sodium.

Eaux mères. — Les eaux mères contiennent des sels très-divers, chlorures, sulfates, carbonates, silicates, iodures ; elles contiennent comme bases la potasse, la soude et la magnésie¹.

Il est inutile de faire leur analyse, à moins qu'on ne cherche à les utiliser par la préparation de produits industriels autres que l'iode ; dans ce cas, on pourra suivre la marche que nous avons indiquée pour l'analyse de la potasse du commerce. Dans l'état actuel, on extrait seulement l'iode des eaux mères ; c'est donc à ce point de vue particulier qu'il convient de les examiner.

Il est convenable de procéder à cet examen par une méthode analogue à celle qui est suivie dans les fabriques ; mais, les procédés industriels étant tenus secrets, nous ne pourrions parler ici que de la méthode adoptée dans les laboratoires.

On traite les eaux mères par l'acide sulfurique, on chauffe progressivement jusqu'à ce que les vapeurs d'iode aient disparu. Ces vapeurs sont condensées dans un récipient convenablement refroidi. L'iode doit être ensuite purifié par une nouvelle distillation, après avoir été lavé avec de l'eau légèrement alcaline. Ce procédé de préparation est appliqué à un volume déterminé et un peu considérable des eaux mères, et on pèse l'iode obtenu. C'est une méthode rapide et simple d'essayer les eaux mères ; elle donne des résultats presque aussi exacts qu'une analyse dans laquelle on appliquerait les procédés de dosage que nous avons fait connaître dans notre premier volume.

Examinons, en effet, les réactions et les causes de perte.

L'acide sulfurique, ajouté progressivement et avec précautions, décompose d'abord les carbonates alcalins en produisant une effervescence très-vive d'acide carbonique ; tant qu'il y a dégagement rapide de gaz, on doit verser l'acide par très-petites quantités à la fois, afin de le faire agir sur les carbonates sans qu'il

¹ Il ne faut pas s'étonner de trouver la magnésie dans les eaux mères ; cette base est notablement soluble dans une dissolution concentrée de carbonate de soude ; la magnésie se dissout en partie dans la lixiviation de la soude de varechs ; les eaux mères contiennent souvent des azotates.

y ait décomposition des iodures ; cette précaution est, du reste, nécessaire pour éviter qu'une effervescence trop vive fasse sortir une partie du liquide de la cornue. Dans cette première phase de l'opération on n'a pas à craindre de perdre de l'iode.

Dès que l'effervescence vive a cessé, on ajoute un excès d'acide sulfurique, et on chauffe progressivement ; on adapte le condenseur dès qu'on aperçoit les vapeurs violettes colorer l'intérieur de la cornue. L'acide sulfurique décompose tous les sels des eaux mères, à l'exception des sulfates ; il sépare la silice, qui se dépose et se dissout en partie ; il produit de l'acide chlorhydrique avec les chlorures, de l'acide azotique en agissant sur les azotates, et de l'iode et de l'acide sulfureux par son action sur les iodures. Ces produits divers réagissent en partie les uns sur les autres ; quand les eaux mères contiennent une certaine quantité d'azotates, il ne se dégage pas d'acide sulfureux, mais à sa place les produits de la décomposition de l'acide azotique par l'acide sulfureux et par l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire du bioxyde d'azote et du chlore. Les gaz et vapeurs sont d'ailleurs accompagnés de vapeur d'eau et d'acide carbonique.

Considérons seulement le cas d'eaux mères contenant des azotates ; les produits qui se rendent dans le condenseur sont : le chlore et le chlorure d'iode, l'iode, l'acide chlorhydrique, le bioxyde d'azote, la vapeur d'eau, et l'acide carbonique. Le bioxyde d'azote se transforme, au moins en partie, en acide azotique. Lorsque l'expérience est terminée, on trouve dans le condenseur des cristaux d'iode, imprégnés d'acide, et un liquide qui contient de l'acide chlorhydrique, un peu d'acide azotique et du chlorure d'iode. On traite séparément ces deux parties.

Les cristaux d'iode sont lavés rapidement, d'abord avec un peu d'eau à peine alcaline, puis avec de l'eau pure ; ils sont ensuite séchés dans du papier non collé, soumis à une seconde distillation dans une petite cornue ; les nouveaux cristaux sont enfin introduits dans un tube, ou dans un flacon taré d'avance.

Le liquide acide condensé est saturé par un alcali, évaporé à sec et calciné.

L'action de l'alcali produit du chlorure, de l'iodure, de l'iodate et de l'azotate ; le but de la calcination est de décomposer l'iodate et l'azotate et d'obtenir une matière solide qui renferme seulement du chlorure et de l'iodure. Le mélange des deux composés

alcalins est de nouveau traité par l'acide sulfurique, ce qui permet de recueillir encore une petite quantité d'iode. On ajoute ce qu'il est possible de condenser à l'iode déjà obtenu, et on pèse le tout dans le flacon.

Le traitement de ces deux parties, solide et liquide, données par la distillation en présence de l'acide sulfurique en excès, fait perdre une portion notable du métalloïde qu'on cherche à évaluer. On perd un peu d'iode dans le lavage et dans la seconde distillation des cristaux; on en perd une proportion plus grande encore dans le traitement du liquide acide. On diminue la perte en dosant l'iode contenu dans la partie liquide des produits condensés; on le précipite à l'état d'iodure de palladium, après avoir saturé à peu près exactement les acides. Quant à la partie solide, à l'iode déposé en cristaux sur les parois du condenseur, il est toujours préférable de le purifier comme nous l'avons indiqué, et de le peser à l'état libre.

Les difficultés sont bien moindres quand il s'agit d'eaux mères qui ne contiennent pas d'azotates; dans ce cas, en effet, le traitement par l'acide sulfurique donne comme produits volatils, seulement de la vapeur d'eau, de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux et de l'iode; le métalloïde se condense en entier à peu près pur, les cristaux ne retiennent que très-peu d'acide chlorhydrique, interposé entre les lamelles. Leur purification est très-simple, et leur poids donne assez exactement la proportion d'iode contenue dans les eaux mères proposées.

CARBONATES DE SOUDE NATURELS. — On trouve dans le commerce plusieurs variétés de carbonates de soude qui peuvent être qualifiés du nom de *produits naturels*, mais qui cependant ont subi une élaboration plus ou moins longue. On les obtient par l'évaporation des eaux de certains lacs, qui tiennent du carbonate de soude en dissolution, ou bien en dissolvant les efflorescences ou les dépôts salins produits par l'évaporation spontanée des eaux naturelles, et en faisant cristalliser la dissolution.

Le carbonate des lacs de Hongrie cristallise avec 10 équivalents d'eau, mais on ne le transporte pas à cet état d'hydratation; on lui fait perdre 9 équivalents d'eau par efflorescence, ou par dessiccation, avant de le livrer au commerce. Ce produit est assez im-

pur; il contient, outre le carbonate neutre $\text{CO}^2 + \text{NaO} + \text{HO}$, une proportion considérable, de 12 à 15 pour 100, de sulfate de soude et de chlorure de sodium.

Le *natron* d'Égypte renferme le sesquicarbonate de soude à 2 équivalents d'eau, également mélangé avec une quantité très-notable de sulfate de soude et de chlorure de sodium.

Ces deux variétés ne peuvent être que partiellement purifiées par des cristallisations répétées, et pour ce motif on doit les employer dans l'industrie telles qu'elles sont livrées au commerce. Leur analyse ne présente aucune difficulté spéciale; il s'agit de faire, dans des opérations séparées, les dosages des acides sulfurique, chlorhydrique, carbonique, et d'évaluer la proportion de l'alcali en le transformant en sulfate neutre; l'eau est déterminée par différence.

Nous n'avons donc pas à insister sur les détails de cette analyse, bien souvent inutile, du reste, pour les usages industriels. Pour ces usages, comme pour les transactions commerciales, il suffit presque toujours de déterminer le titre alcalimétrique au moyen d'une liqueur sulfurique titrée.

Nous ne parlerons pas maintenant de l'analyse des eaux des lacs salés, ni de celle des eaux minérales contenant du carbonate de soude; nos lecteurs trouveront tous les renseignements nécessaires dans le chapitre spécialement consacré aux eaux minérales.

GAY-LUSSITE. — Ce nom est donné à une espèce minérale qui n'a encore été rencontrée que dans une seule localité, près de la ville de Mérida (Amérique du Sud); elle se rapporte à la formule $\text{CO}^2.\text{NaO} + \text{CO}^2.\text{CaO} + 5\text{HO}$. Les cristaux sont presque tous intimement mélangés d'argile. Nous donnerons quelques détails sur l'analyse de ce minéral: elle offre de l'intérêt parce qu'il faut, autant que possible, doser tous les corps sur la même quantité de matière.

Analyse. — Après avoir séché la partie du minéral qu'on sacrifie à l'analyse, on en pèse exactement 2 grammes; on les traite par l'acide azotique étendu dans l'appareil que nous avons décrit dans notre première partie, et on recueille l'acide carbonique dans une dissolution ammoniacale de chlorure de baryum. Le poids du carbonate de baryte sert à déterminer l'acide carbonique.

La liqueur azotique, convenablement étendue d'eau, est filtrée;

on sépare par là l'argile, qui peut être considérée comme n'ayant pas été notablement attaquée par l'acide azotique faible. Après lavage à l'eau bouillante le filtre est séché et brûlé sous le moufle. On pèse l'argile après calcination, et on doit avoir soin de tenir compte des cendres du filtre, qui forment une fraction notable de la matière calcinée.

Dans la liqueur azotique filtrée, il faut déterminer la soude et la chaux.

On sature l'acide par l'ammoniaque ; on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, avec les précautions qui seront indiquées dans le chapitre VI, et on dose la chaux à l'état caustique. La liqueur, de laquelle on a séparé l'oxalate de chaux par filtration, contient les acides azotique et oxalique, la soude et une assez grande quantité d'ammoniaque; on l'évapore à sec, et on calcine le résidu dans une capsule d'argent, de manière à expulser complètement l'ammoniaque. La soude reste dans la capsule, combinée en partie avec l'acide carbonique, en partie avec l'acide azotique; on dissout la matière saline dans l'eau, on traite la dissolution par l'acide sulfurique, on évapore la liqueur acide et on fait le dosage de la soude en la pesant à l'état de sulfate neutre. Comme vérification et du dosage de la soude, et de l'absence de la potasse, il est utile de déterminer l'acide sulfurique contenu dans le sulfate neutre, et de comparer son poids à celui du sulfate. Si les nombres obtenus ne correspondent pas à la formule $SO^3 + NaO$, et si, d'ailleurs, on a pris toutes les précautions nécessaires dans la calcination du sulfate pour arriver à la neutralité parfaite, on doit penser que le minéral contient de la potasse. On peut évaluer sa proportion par le calcul, mais il est préférable d'attaquer par l'acide chlorhydrique une autre partie de la matière, de séparer la chaux par l'ammoniaque et par l'oxalate d'ammoniaque, d'expulser les sels ammoniacaux par l'évaporation à sec et la calcination, et enfin de doser directement la potasse en la précipitant à l'état de chlorure double de platine et de potassium.

CARBONATE DE SOUDE ARTIFICIEL. — Le carbonate de soude artificiel est rarement pur, il contient presque toujours une proportion assez notable de sulfate, et même un peu de silicate de soude et d'aluminate de soude ; la présence de ces sels est une consé-

quence évidente du mode de préparation suivi dans les grandes fabriques : transformation du chlorure en sulfate, décomposition du sulfate par le charbon et par la chaux, traitement par l'eau, et cristallisation. Le carbonate est vendu en cristaux plus ou moins bien définis, qui renferment au moins 60 pour 100 d'eau, et tout au plus 20 pour 100 de soude.

Son analyse est très-simple quand on néglige le silicate, dont la proportion est généralement trop faible pour qu'il y ait intérêt à en tenir compte dans les usages industriels. Elle exige seulement trois opérations séparées : dans l'une, on détermine l'eau par calcination ; dans une seconde, on dose l'acide sulfurique ; enfin, dans la troisième, on pèse la soude à l'état de sulfate neutre. Ainsi que nous l'avons dit précédemment, l'analyse est, en général, inutile, et on se borne à déterminer le titre par le procédé d'essai alcalimétrique.

Dans les laboratoires, on se sert de carbonate de soude pur et de carbonate ordinaire pour les analyses et pour les essais par la voie sèche.

Carbonate de soude pur. — Le carbonate de soude pur est livré par les fabricants en cristaux, dont la composition répond assez nettement à la formule $\text{CO}_3 + \text{NaO} + 10 \text{HO}$, et qui contiennent :

Soude.....	21,83
Acide carbonique.	15,34
Eau.	62,83
	<hr/>
	100,00

On se sert des cristaux pour faire les dissolutions concentrées employées pour décomposer, par voie humide, les carbonates alcalins terreux, pour dissoudre la silice, etc. Dans les opérations de la voie sèche, fusion des silicates au creuset de platine dans le but de les rendre attaquables par les acides, transformation de certains sulfates en carbonates, etc., il est essentiel de dessécher complètement le carbonate, afin d'expulser complètement l'énorme excès d'eau, de ne mélanger avec les matières que la partie réellement utile du réactif, et d'éviter le boursoufflement considérable auquel donnent lieu les cristaux hydratés. La dessiccation doit être faite dans une grande capsule d'argent ou de platine ; on chauffe progressivement, de manière à éviter des projections trop vives, et on élève la température à peu près au

rouge sombre. La matière, bien desséchée et pulvérisée de suite après son refroidissement, est conservée dans des flacons bien bouchés.

Le carbonate de soude vendu comme pur provient ordinairement du carbonate artificiel, livré par les grandes fabriques et purifié par des cristallisations successives, dans chacune desquelles on a soin de fractionner les produits. Ces opérations ne suffisent pas toujours pour séparer complètement le sulfate de soude, lorsque la matière première, le carbonate de soude des fabriques, en contient une forte proportion. On doit donc constater la pureté du réactif avant de l'employer, et vérifier, par un essai qualitatif, qu'il ne retient pas une quantité appréciable d'acide sulfurique. Il n'y a pas lieu de s'inquiéter de la présence du silicate et de l'aluminate de soude ; le carbonate en contient certainement un peu, car ces composés ne sont pas séparés par les cristallisations, mais leur proportion est tellement faible, qu'on ne parviendrait pas à isoler la silice et l'alumine par les moyens très-imparfaits dont on dispose. Ainsi, pour la silice, il est impossible de la rendre insoluble en suivant la marche générale : traitement par l'acide chlorhydrique, évaporation à sec, dessiccation à 100 degrés, reprise par l'eau acidulée.

D'un autre côté, quand on reçoit au laboratoire du carbonate de soude pur, on n'est pas assuré que le fabricant ait employé du carbonate artificiel préparé avec les soins convenables ; il arrive quelquefois que l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium n'a pas été suffisamment prolongée, et le carbonate de soude brut renferme du chlorure de sodium. Le produit vendu comme pur retient alors une certaine quantité de chlore. Il en est de même quand le fabricant emploie comme matière première du natron ou un autre carbonate naturel. Il est donc nécessaire, au laboratoire, de constater également l'absence du chlore, avant de se servir du carbonate de soude pur dans des opérations pour lesquelles la présence du chlore serait nuisible.

Carbonate de soude ordinaire. — Le carbonate de soude destiné aux essais par la voie sèche est ordinairement vendu après avoir été complètement desséché dans des bassines de fonte. Il contient toujours une certaine quantité de silice, d'alumine, d'oxyde de fer, d'acides chlorhydrique et sulfurique. Ces corps étrangers sont, en général, sans influence nuisible sur les résul-

tats des essais, et dans ce cas il est inutile de faire l'analyse du réactif : on se contente de constater par l'emploi qu'il se comporte comme fondant et comme réactif suffisamment énergiques. Cependant, pour le cas spécial des essais des minerais de cuivre, il est essentiel que le carbonate de soude, employé conjointement avec le charbon, ne contienne que très-peu de sulfate; on ne doit s'en servir qu'après avoir constaté, par un essai qualitatif, que la proportion d'acide sulfurique est très-faible.

Comme il est, du reste, bien certain que le carbonate de soude ordinaire renferme divers sels étrangers, principalement du sulfate et du chlorure, il ne faut jamais l'appliquer aux opérations analytiques; ainsi que nous l'avons déjà dit, le carbonate qui est livré comme pur ne l'est même pas toujours assez pour cet usage.

Produits secondaires. — Dans la fabrication du carbonate de soude par le procédé Leblanc, on obtient deux produits secondaires : l'acide chlorhydrique, produit par la décomposition du chlorure de sodium par l'acide sulfurique; les résidus d'*oxysulfure* de calcium, qui forment la partie insoluble dans l'eau, quand on lessive la matière fondue retirée des fours à réverbère, après la dernière opération de voie sèche (fusion du sulfate de soude mélangé avec de la chaux et du charbon).

L'acide chlorhydrique est partiellement recueilli et livré au commerce; nous n'avons pas à nous en occuper ici. Les résidus de la fabrication n'ont pas encore été utilisés, et ils sont pour les fabriques, comme les laitiers dans les usines à fer, une matière encombrante dont il faut se débarrasser. Tant qu'on les considère seulement sous ce point de vue, il est parfaitement inutile d'en faire l'analyse; mais il est évident que leur utilisation serait un perfectionnement considérable apporté à la fabrication du carbonate de soude. Pour cette raison nous pensons devoir indiquer brièvement de quelle manière il faudrait procéder à leur analyse, qui serait le point de départ des inventeurs qui s'occuperont de cette question.

Ces résidus doivent contenir : du carbonate de chaux; du sulfate de chaux; une combinaison jusqu'à présent fort mal définie de chaux et de sulfure de calcium; du silicate de chaux; de l'aluminate de chaux; un peu d'oxyde de fer provenant de la sole et des parois des réverbères. Ils doivent retenir une très-faible proportion de carbonate de soude, lorsque la lixiviation a été faite

avec les soins convenables ; ils sont très-imparfaitement desséchés et contiennent de l'eau hygrométrique ou combinée. Nous devons ajouter qu'ils sont presque certainement très-hétérogènes, et que, par conséquent, il est indispensable de prendre des précautions spéciales pour prélever une prise d'essai représentant réellement une masse considérable de ces résidus. C'est là un problème difficile à résoudre, parce qu'il faut prendre un grand nombre d'échantillons, et les mélanger très-intimement sans les dessécher, car la dessiccation au contact de l'air produirait une altération notable dans l'état chimique du calcium.

Le meilleur procédé de mélange est peut-être le broyage sous une meule verticale ; de la matière broyée on prend un échantillon qui est envoyé au laboratoire ; il est soumis à l'analyse après avoir été desséché sous la cloche de la machine pneumatique.

Plusieurs opérations sont nécessaires pour arriver à la composition approchée de cette matière :

1° On détermine l'acide carbonique en traitant 2 ou 3 grammes par l'acide chlorhydrique, et en recevant les gaz dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium ; l'acide chlorhydrique dégage de l'hydrogène sulfuré en même temps que l'acide carbonique, mais ce gaz ne s'oppose en rien à la pesée exacte du carbonate de baryte.

2° On évalue le soufre combiné avec le calcium en traitant de nouveau 2 ou 3 grammes de la matière par l'acide chlorhydrique, et en faisant passer les gaz dans une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre ; on acidifie par l'eau régale le soufre précipité à l'état de sulfure de cuivre, et on le dose à l'état de sulfate de baryte.

3° Dans l'une de ces deux liqueurs chlorhydriques, étendue de beaucoup d'eau, on verse un peu de chlorure de barium ; s'il se forme un précipité, on pèse le sulfate de baryte, après l'avoir lavé et purifié avec les précautions indiquées au chapitre du soufre ; de son poids on conclut la proportion de l'acide sulfurique.

4° On traite 5 à 6 grammes de la matière par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec ; on laisse pendant environ vingt-quatre heures le résidu exposé à une température voisine de 100 degrés, on reprend par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et on pèse, s'il y a lieu, la silice restée insoluble.

Dans la liqueur acide on précipite l'acide sulfurique par le

chlorure de barium, en employant le moindre excès possible de réactif. Après avoir séparé le sulfate de baryte, on verse de l'ammoniaque dans la liqueur, afin de précipiter l'alumine et l'oxyde de fer; ces deux oxydes entraînent une proportion appréciable de toutes les bases contenues dans la dissolution, chaux, baryte, alcalis; il faut les purifier par l'une des méthodes qui seront exposées plus tard; nous indiquerons seulement la marche qu'il convient de suivre.

Le précipité est dissous dans l'acide azotique, la liqueur est évaporée à sec, le résidu est chauffé jusque vers 180 degrés, de manière à produire la décomposition des deux azotates de fer et d'alumine; la matière desséchée est ensuite traitée par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque, qui dissout très-aisément les terres alcalines et l'alcali. Restent insolubles l'alumine et l'oxyde de fer, que l'on pèse, et dont on fait au besoin la séparation.

3° Le dosage de la chaux et de la soude présente d'assez grandes difficultés; la méthode la plus simple nous paraît être la suivante: on traite 2 ou 3 grammes de la substance proposée par l'acide azotique très-étendu et froid; on cherche à dégager le plus possible de soufre à l'état d'hydrogène sulfuré, et à limiter l'action oxydante de l'acide employé.

On évapore à sec et on chauffe le résidu à 180 degrés environ, de manière à décomposer complètement les azotates de fer et d'alumine. On traite ensuite la matière desséchée par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque, en chauffant jusqu'à 100 degrés; on dissout par là l'alcali et la majeure partie de la chaux, en laissant insolubles l'alumine, l'oxyde de fer et la silice. Cependant la séparation n'est pas très-nette; d'un côté, la silice n'est pas rendue complètement insoluble, parce que dans la dessiccation on est obligé d'élever la température au-dessus de 100 degrés, pour décomposer les azotates de fer et d'alumine; d'un autre côté, le sulfate de chaux n'est peut-être pas entièrement redissous par l'azotate d'ammoniaque. Il est permis, dans une analyse industrielle, comme celle dont nous nous occupons ici, de négliger la petite portion de la silice qui se dissout dans le sel ammoniacal; mais il n'en est pas de même pour le sulfate de chaux.

Il est nécessaire de soumettre le résidu, lorsque son volume paraît un peu considérable, à la même série d'opérations: traite-

ment par l'acide azotique, évaporation à sec; dessiccation du résidu à la température de 180 degrés, reprise par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque. On réunit les deux liqueurs et on peut admettre qu'elles contiennent à très-peu près toute la chaux et la soude.

On précipite alors la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et on la dose à l'état de sulfate de chaux; on évapore ensuite à siccité, on calcine au rouge, afin d'expulser tous les sels ammoniacaux, et on dose enfin la soude à l'état de sulfate neutre. On perd certainement une petite quantité d'alcali pendant l'expulsion des sels ammoniacaux, à cause de la présence de l'acide sulfurique, le sulfate d'ammoniaque donnant toujours lieu à des projections assez vives au moment de sa décomposition par la chaleur. L'erreur commise dans le dosage de l'alcali ne saurait avoir aucune influence fâcheuse sur les applications industrielles, qui seront peut-être plus tard adoptées pour ces résidus.

Tous les dosages étant faits, on calcule la proportion de sulfure de calcium d'après le poids de soufre que l'on sait être à l'état de sulfure; mais nous devons dire qu'il n'est nullement certain que les résidus renferment seulement du sulfure de calcium, il est, au contraire, très-probable qu'une partie du fer et peut-être même du sodium se trouvent à l'état de sulfures. L'hypothèse que nous venons de poser n'a pas d'autre but que de permettre de calculer approximativement, par différence, la proportion d'eau que contiennent les résidus desséchés dans le vide.

SULFATE DE SOUDE.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, le sulfate de soude se présente dans la nature sous forme d'efflorescences dans des terrains volcaniques, ou en amas considérables qui renferment également du sulfate de chaux. Nous n'avons pas à insister sur l'analyse des efflorescences, car elles contiennent ordinairement de la soude, de l'acide sulfurique et de l'eau, et nous n'avons rien à ajouter à ce qui a été dit précédemment pour la détermination de ces trois corps; considérons seulement le sulfate de soude en amas. On peut avoir à examiner des échantillons très-divers; les uns, parfaitement incolores et transparents, contiennent le sulfate neutre de soude à 10 équivalents d'eau, sans aucun mélange de

sulfate de chaux ; les autres renferment, au contraire, une proportion plus ou moins forte de sulfate de chaux ; dans d'autres, enfin, les deux sulfates hydratés sont mélangés avec des matières terreuses.

L'analyse du sulfate de soude transparent ne présente en elle-même aucune difficulté pour la détermination de l'acide sulfurique et de la soude ; ces deux corps sont évalués dans deux opérations distinctes. Le dosage de l'eau demande des précautions un peu plus grandes, en raison de la rapidité avec laquelle le sel hydraté s'effleurit au contact de l'air ; il faut se hâter de peser les fragments qui ne présentent pas trace d'efflorescence, afin de pouvoir rapporter au sel naturel, non effleuré, la perte de poids éprouvée par dessiccation et calcination. En opérant ainsi, on s'expose à compter comme eau de cristallisation une partie de l'eau qui peut se trouver seulement à l'état hygrométrique ; mais on ne peut faire autrement, car la pulvérisation et la dessiccation dans le vide enlèvent certainement une portion notable de l'eau de cristallisation. Nous avons analysé plusieurs échantillons de sulfate de soude d'Espagne, et la perte de poids, déterminée comme nous venons de l'indiquer, a donné pour tous des nombres très-peu éloignés de ceux que représente la formule $\text{SO}^3 + \text{NaO} + 10\text{HO}$.

Les échantillons qui renferment en même temps du sulfate de chaux et du sulfate de soude sont un peu plus difficiles à analyser. Dans une première opération on détermine la perte de poids éprouvée par dessiccation et calcination, et on peut admettre qu'elle représente l'eau de cristallisation des sulfates de soude et de chaux. On obtient en même temps le poids des deux sulfates neutres anhydres.

La même opération peut donner également la proportion de l'acide sulfurique ; à cet effet, on traite par l'eau les sulfates calcinés ; si l'on éprouve de la peine à les dissoudre entièrement (ce qui a lieu quand la proportion du sulfate de chaux est un peu forte), on fait chauffer la partie insoluble, pendant vingt-quatre heures et à une température voisine de 100 degrés, dans une dissolution concentrée de carbonate de soude, ce qui décompose complètement le sulfate de chaux. On réunit les deux liqueurs, on acidifie par l'acide chlorhydrique, et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Comme la précipitation a lieu dans une

liqueur très-chargée de sels alcalins, et contenant du sulfate de chaux, il faut laver et purifier le sulfate de baryte avec les précautions que nous avons indiquées au chapitre du soufre.

Pour doser la chaux et la soude il faut une seconde opération, pour laquelle il convient d'employer de 3 à 5 grammes du minéral. Il faut arriver à dissoudre entièrement les deux sulfates dans l'eau ; quand on y est parvenu, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et on pèse la chaux à l'état de sulfate. En comparant le poids du sulfate de chaux à ceux donnés par la première opération, pour la somme des deux sulfates et pour l'acide sulfurique total, on en conclut assez exactement la soude. On peut, du reste, déterminer directement cette base, dans la liqueur de laquelle on a séparé l'oxalate de chaux par filtration ; on l'acidifie par l'acide azotique, et on précipite l'acide sulfurique par l'azotate de baryte ; on traite le précipité absolument comme s'il s'agissait de le peser dans le but de doser l'acide sulfurique.

Toutes les liqueurs étant réunies, on évapore à sec en ajoutant peu à peu de l'acide oxalique pur, ou bien de l'oxalate d'ammoniaque, qui produit tout aussi bien l'expulsion ou la décomposition de l'acide azotique ; on chauffe ensuite progressivement le résidu jusqu'au delà du rouge sombre, ce qui chasse complètement les sels ammoniacaux, et transforme les oxalates en carbonates. On laisse refroidir et on reprend par l'eau, qui dissout seulement le carbonate de soude. On évapore de nouveau la dissolution alcaline, et on pèse la soude à l'état de carbonate, ou bien on dose l'alcali à l'état de sulfate neutre. Il est impossible d'éviter quelques pertes dans ces opérations un peu longues, et par suite on ne doit pas espérer beaucoup d'exactitude du dosage direct de l'alcali : la détermination par différence, que nous avons d'abord indiquée, donne des résultats plus certains.

Les opérations doivent être conduites un peu différemment lorsque le minéral contient du sable et de l'argile mélangés avec les sulfates.

La présence de l'argile ou du sable quartzeux empêche de doser l'eau avec exactitude, car on doit craindre l'action de ces matières siliceuses sur les sulfates pendant la calcination ; la perte de poids ne donne pour l'eau qu'une approximation incertaine ; on ne doit pas tenter le dosage de l'acide sulfurique sur la matière calcinée, la calcination ne doit servir qu'à la détermination de l'eau. Pour

doser le sable, l'argile, la chaux, la soude et l'acide sulfurique, il faut opérer sur d'autres parties de la matière minérale.

On en traite un poids déterminé, 2 ou 3 grammes, par l'eau employée en quantité suffisante pour dissoudre certainement tous les sulfates; la partie insoluble est le sable et l'argile; on la pèse après calcination, et il est inutile d'en faire l'analyse. Dans la liqueur on dose seulement l'acide sulfurique.

Pour la chaux et la soude, il faut dissoudre dans l'eau de nouveau 2 à 3 grammes de la matière, et traiter cette dissolution comme nous l'avons indiqué ci-dessus. On n'a plus, comme dans l'exemple précédent, la somme du poids des sulfates pour déterminer la soude, il faut en faire le dosage; on peut seulement vérifier le nombre obtenu en comparant les proportions de l'acide sulfurique, de la chaux et de la soude, et en admettant que le minéral contient les deux sulfates rigoureusement neutres. On peut, du reste, s'assurer aisément de la neutralité des deux sels à l'aide de la teinture de tournesol.

Autres sulfates. — On a signalé l'existence en diverses localités de minéraux contenant du sulfate de soude, du sulfate de magnésie, et quelques autres sels, sulfates ou chlorures, de fer, de manganèse, de chaux, etc. Ces espèces minérales ne sont pas nettement cristallisées, et ne sont pas admises par tous les minéralogistes, bien que des noms spéciaux leur aient été donnés. Nous indiquerons comme exemple, et sans insister sur les détails, la marche qu'il faut suivre pour analyser un minéral composé principalement de sulfates de soude et de magnésie, contenant en outre de l'eau, de l'acide chlorhydrique et de petites quantités de chaux, d'oxydes de fer et de manganèse.

L'eau doit être déterminée par différence, nous n'aurons donc pas à nous en occuper; pour doser les acides et les bases plusieurs opérations sont nécessaires.

1° On traite 2 grammes de la matière par l'eau, on acidifie la liqueur par l'acide azotique, et on précipite le chlore par l'azotate d'argent; le poids du chlorure d'argent permet de calculer l'acide chlorhydrique ou le chlore. Il est, en général, préférable de porter au tableau de l'analyse les bases et les acides, car on ne peut savoir avec quel métal le chlore est combiné; il vaut donc mieux calculer l'acide chlorhydrique.

2° On traite 2 grammes du minéral par l'eau acidulée avec de

l'acide azotique ; on précipite l'acide sulfurique par l'azotate de baryte, et on pèse le sulfate de baryte lavé, purifié et calciné ; son poids donne le dosage de l'acide sulfurique.

La liqueur acide est évaporée à sec, ce qui détruit certainement la petite proportion d'acide chlorhydrique que contient la substance proposée. Le résidu est chauffé jusque vers 180 degrés, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes ; on reprend par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque, portée à 100 degrés ; par là on laisse insolubles les oxydes de fer et de manganèse, dont les azotates sont aisément décomposés par la chaleur.

La liqueur ammoniacale contient la soude, la magnésie, la chaux et la baryte introduite en excès par l'azotate de baryte, employé pour précipiter l'acide sulfurique. On peut admettre que le seul acide contenu dans cette liqueur est l'acide azotique. On lui ajoute en plusieurs fois un excès d'acide oxalique pur, et on évapore à sec ; l'évaporation doit être terminée dans une capsule d'argent, et le résidu chauffé jusqu'au rouge sombre. On reprend par l'eau, qui dissout seulement le carbonate alcalin, et laisse insolubles la magnésie et les carbonates de baryte et de chaux. La partie insoluble est traitée comme nous l'indiquerons bientôt pour la séparation et le dosage de la baryte, de la chaux et de la magnésie ; nous dirons seulement ici que la détermination de la chaux est un peu incertaine, en raison des difficultés que présente la séparation de la baryte.

La soude est dosée à l'état de carbonate ou de sulfate.

SULFATE DE SOUDE ARTIFICIEL. — Dans les fabriques de soude on prépare des quantités considérables de sulfate de soude, en décomposant le chlorure de sodium par l'acide sulfurique ; on opère dans de grands réverbères, et à une température très-élevée. Le sulfate ainsi obtenu est immédiatement transformé en carbonate, et il n'est pas utile d'en faire l'analyse ; elle serait, du reste, assez complexe, parce que le sel marin employé est en général assez impur, et que les parois des fourneaux sont rongées avec plus ou moins de rapidité.

RÉACTIFS. — Le sulfate de soude est rarement employé comme réactif dans les laboratoires ; les fabricants de produits chimiques livrent les deux sulfatés, neutre et acide, à l'état de pureté presque

parfaite. On peut aussi employer le sulfate neutre naturel, exploité en Espagne ; on reconnaît aisément à sa transparence s'il est exempt de sulfate de chaux ; dans le cas où le sel est effleuré, il est très-facile de constater l'absence de la chaux avant de se servir du produit naturel comme réactif.

AZOTATE DE SOUDE.

L'azotate de soude, tel qu'il est extrait des gisements du Pérou, est assez impur ; par dissolution dans l'eau, et par cristallisation, on en sépare la totalité des matières terreuses et la plus grande partie des sels étrangers ; les cristaux convenablement desséchés contiennent l'azotate neutre, $AzO^b + NaO$, et seulement des traces de sulfate et de chlorure alcalins.

L'azotate de soude n'est pas employé dans les laboratoires, il sert seulement dans les fabriques à la préparation de l'acide azotique ; on n'a donc à l'examiner qu'au point de vue industriel ; il importe principalement de constater la proportion d'acide azotique qu'on peut obtenir en traitant l'azotate par l'acide sulfurique ; il est en même temps très-important de constater la pureté du produit obtenu, c'est-à-dire l'absence du chlore.

L'examen au laboratoire d'un échantillon d'azotate de soude, brut ou purifié par cristallisation, remis comme représentant une livraison plus ou moins considérable de cette matière première, comprend deux opérations très-distinctes. La première a pour but de déterminer la proportion d'acide azotique que le fabricant peut espérer obtenir ; dans la seconde, on doit chercher surtout à constater la présence ou l'absence du chlore dans l'acide azotique obtenu.

Première opération. — On doit suivre autant que possible la marche adoptée pour l'opération en grand. On place dans une grande cornue de verre un poids considérable, au moins 100 grammes, de l'azotate de soude proposé, on ajoute de l'acide sulfurique moyennement concentré, et en excès ; on adapte au col de la cornue un condenseur, composé d'un tube en verre légèrement incliné, traversant un manchon dans lequel on fait circuler un courant d'eau froide ; à l'extrémité du tube on place une fiole refroidie extérieurement par un linge mouillé, destinée à recueillir l'acide condensé.

L'appareil étant ainsi disposé, on chauffe progressivement, de manière à volatiliser lentement, mais complètement, l'acide azotique mis en liberté par l'acide sulfurique. Il faut que ce dernier renferme assez d'eau pour qu'il n'y ait pas décomposition d'une proportion notable de l'acide azotique. Avec cette précaution, on peut recueillir dans la fiole à très-peu près tout l'acide azotique que renferme la matière mise en expérience. On mesure en volume, ou en poids, le liquide acide obtenu, et on évalue la proportion d'acide réel qu'il contient, en opérant seulement sur une portion du liquide. On emploie pour cette détermination l'un des procédés que nous avons fait connaître dans notre premier volume ; le plus simple est l'évaluation de l'énergie acide à l'aide d'une dissolution alcaline titrée.

Seconde opération. — La recherche du chlore dans le liquide acide condensé ne présente aucune difficulté ; il suffit d'en prendre une fraction, de l'étendre de beaucoup d'eau, et de verser un peu d'azotate d'argent dans la liqueur. S'il se forme un précipité appréciable de chlorure d'argent, on le pèse avec les précautions ordinaires, et de son poids on déduit la proportion de chlore que renferme l'acide azotique.

Il est utile d'observer qu'en opérant ainsi dans une cornue de verre, sur une quantité relativement faible de matière, en employant de l'acide sulfurique peu concentré, on obtient plus d'acide azotique, et de l'acide plus pur, que ne peut en produire la fabrication elle-même. Les résultats obtenus pourraient faire attribuer au nitrate de soude une valeur supérieure à celle qu'il a réellement pour le fabricant d'acide : mais il doit avoir d'avance, pour l'aider dans ses calculs commerciaux, des données certaines tirées de la comparaison des résultats obtenus, dans les essais et dans la fabrication, pour un assez grand nombre de livraisons d'azotate de soude.

ANALYSE. — L'analyse un peu exacte de l'azotate de soude naturel exige des opérations longues et délicates ; nous les indiquons aussi brièvement que possible.

Après avoir desséché, dans le vide ou à une température voisine de 100 degrés, un poids un peu grand du minéral, on pulvérise et on rend la matière homogène par trituration ; on en prélève 12 à 15 grammes pour les divers dosages, et il est pru-

dent de la faire sécher de nouveau, afin d'expulser certainement toute l'eau hygrométrique.

On traite 10 grammes par l'eau, ce qui sépare les matières terreuses; on les reçoit sur un filtre taré d'avance; on sèche dans le vide ou à 100 degrés, et on pèse de nouveau; l'augmentation de poids du filtre donne la proportion de ces matières terreuses, desséchées de la même manière que l'a été la substance proposée; on en déduit par différence le poids des sels qui se trouvent en dissolution, azotate et sulfate de soude, d'alumine, etc., chlorures et iodures.

On mesure exactement le volume de cette dissolution, on l'agite pour la rendre homogène, et on effectue sur des fractions séparées la détermination de l'acide sulfurique, celle du chlore, et celle de l'iode.

On consacre une autre partie de la liqueur à rechercher l'alumine, la magnésie et la chaux, ce qui se fait en traitant successivement par l'ammoniaque, par l'oxalate d'ammoniaque et par le phosphate de soude. Ces bases sont ordinairement en proportion très-faible; nous supposons qu'on peut les négliger.

On traite une autre portion de la liqueur par l'acide sulfurique, on évapore à sec, et on calcine le résidu jusqu'au rouge très-vif dans un creuset de platine taré. On prend les précautions nécessaires pour amener le sulfate de soude à l'état neutre. L'augmentation de poids du creuset donne alors le moyen de calculer la soude d'après le poids du sulfate neutre. Comme vérification de l'absence de la potasse, on dissout le sulfate neutre dans l'eau, on acidifie par l'acide chlorhydrique, on verse du chlorure de barium, et on dose l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte; on compare le poids de l'alcali à celui de l'acide sulfurique, et on vérifie s'ils se trouvent dans le rapport que représente la formule du sel neutre $\text{SO}^3 + \text{NaO}$. S'il n'y a pas concordance, on peut présumer la présence de la potasse, et en calculer approximativement la proportion. La séparation des deux alcalis présente trop de difficultés pour qu'il soit convenable de l'essayer dans le cas spécial dont nous nous occupons ici.

Après ces divers dosages, on calcule les poids de soude qui correspondent aux acides sulfurique, chlorhydrique et iodhydrique, pour former des sels neutres, et on en déduit par différence la proportion de soude qui doit être combinée avec l'acide

azotique ; on calcule l'acide azotique en partant de l'hypothèse de l'azotate neutre.

BORATES DE SOUDE.

On trouve dans le commerce le borax naturel ou artificiel, à 10 ou à 5 équivalents d'eau, et plus ou moins pur ; dans les laboratoires on emploie principalement le borax fondu pour les essais par la voie sèche ; dans des cas très-rares on se sert, pour des opérations analytiques, soit du borax pur, soit du borate neutre de soude. Il y a donc lieu d'examiner les borates de soude sous plusieurs points de vue différents : pour les usages industriels, pour l'emploi dans les essais de laboratoire ; on doit les considérer enfin comme réactifs purs.

USAGES INDUSTRIELS. — Le borax est employé dans l'industrie comme fondant ; il est essentiel, dans plusieurs industries, qu'il soit à peu près pur, et, dans toutes, il est important de connaître à très-peu près quelle proportion d'eau il renferme. On doit donc assez fréquemment soumettre à l'analyse le borax livré par le commerce.

Le borax contient de l'eau, de l'acide borique et de la soude ; il renferme assez souvent du sulfate et du carbonate de soude, du chlorure de sodium ; il contient plus rarement un peu de chaux et de magnésie. Son analyse exige les opérations suivantes, dont plusieurs peuvent être inutiles, suivant les usages auxquels le borax est destiné.

1° *Détermination de l'eau.* — La détermination de l'eau est toujours importante, et doit être faite avec toutes les précautions que nous avons indiquées dans le chapitre du bore. On dissout 2 à 3 grammes de borax dans le moins d'eau possible, on ajoute un poids connu d'hydrate de plomb, dont la teneur réelle en oxyde de plomb a été préalablement évaluée ; on évapore lentement à sec dans un creuset taré, en ayant soin d'agiter à peu près constamment, afin de maintenir l'hydrate de plomb en suspension jusqu'à ce que toute la matière soit desséchée ; on chauffe jusqu'à fusion, et on pèse. La perte de poids éprouvée par le borax, déterminée en tenant compte du creuset et de l'oxyde de plomb ajouté, donne approximativement l'eau contenue.

2° *Evaluation des acides.* — On dose sur des parties différentes

du borax, et par les méthodes ordinaires, l'acide sulfurique, l'acide carbonique et l'acide chlorhydrique; ces déterminations sont presque toujours utiles, parce que les sels formés par ces acides ne se comportent pas de la même manière que le borax comme fondants.

3° *Dosage des bases.*—Pour déterminer la soude, et au besoin la chaux et la magnésie, il faut d'abord expulser l'acide borique; on opère sur 2 ou 5 grammes de matière, suivant la pureté présumée du borax; on place la matière dans une capsule de platine, avec un peu d'eau; on fait arriver de l'acide fluorhydrique pendant une heure environ; on chauffe ensuite assez doucement, puis on achève d'expulser le bore et le fluor en versant peu à peu de l'acide sulfurique, en évaporant à sec, et chauffant progressivement au rouge. Il est utile de terminer la calcination au rouge très-vif, et de chercher à ramener tous les sulfates à la neutralité parfaite. On prend le poids des sulfates neutres, on les dissout dans l'eau, et on fait les dosages de la chaux et de la magnésie en ne tenant compte de la présence de la soude que pour les soins à donner aux lavages. Si ces opérations indiquent une proportion appréciable de ces deux bases, on a par différence l'évaluation de la soude; lorsque, au contraire, on ne trouve que des traces de chaux et de magnésie, le poids du sulfate neutre de soude permet de calculer la soude avec une grande approximation, et le dosage de l'acide sulfurique sert de vérification à la détermination de l'alcali.

L'acide borique est toujours évalué par différence; on n'a pour cet acide aucune vérification, pas même celle qui résulterait de la comparaison de l'oxygène des bases avec l'oxygène de l'acide, car on ne peut être certain de la composition atomique réelle des borates.

Dans le cas que nous considérons maintenant, du borax destiné aux usages industriels, les deux premières séries d'opérations suffisent ordinairement pour indiquer la valeur commerciale du produit, car elles donnent la proportion des sels fixes et celle des sulfates, carbonates, etc., qui peuvent être supposés neutres, et dont les poids se déduisent exactement des quantités dosées des acides. En prenant pour du borate de soude, $2\text{OB}^3 + \text{NaO}$, la différence de poids entre les sels fixes et les sels étrangers ainsi calculés, on obtient une approximation bien suffisante;

l'importance de l'erreur commise dépend principalement de la présence de la chaux et de la magnésie en quantité notable. Avant d'entreprendre la troisième série d'opérations, il est utile de s'assurer, par une expérience qualitative, que la chaux et la magnésie existent réellement dans le borax en proportion dosable.

ESSAIS PAR LA VOIE SÈCHE. — Le borax est employé comme fondant dans les essais par voie sèche d'un certain nombre de substances minérales, minerais ou produits d'usines, contenant du plomb ou du cuivre. On se sert ordinairement de celui que livrent les fabricants de produits chimiques, sans le soumettre à aucun examen préalable, et en le desséchant au rouge sombre, s'il ne l'a pas été déjà avant d'être livré au laboratoire. On s'aperçoit très-vite en l'employant s'il remplit les conditions désirées, c'est-à-dire s'il permet de fondre à une température relativement assez basse les oxydes métalliques, les gangues calcaires et magnésiennes. Lorsque l'énergie fondante a été constatée par l'usage, il est, en général, tout à fait indifférent que le borax renferme un peu plus ou un peu moins de sels étrangers.

Cependant, il est utile, dans quelques cas spéciaux, par exemple pour les minerais de cuivre, de constater que le borax contient très-peu de sulfates, car en présence de ces composés on n'obtiendrait par l'essai que du cuivre impur, contenant du soufre ; son poids ne donnerait pas avec exactitude la teneur en cuivre des minerais. Il faut donc quelquefois soumettre le borax à un examen préalable, mais les opérations sont simples, car il s'agit seulement de rechercher qualitativement l'acide sulfurique sur un poids connu de borax ; la pesée du sulfate de baryte n'est pas utile ; on reconnaît aisément, au volume du précipité, si la proportion des sulfates est trop grande pour que le réactif doive être employé. D'ailleurs, s'il devenait nécessaire, dans des cas exceptionnels, de faire l'analyse d'un borax, il faudrait opérer comme nous l'avons indiqué précédemment pour les usages industriels.

EXAMEN DES BORATES EMPLOYÉS DANS LES ANALYSES. — On se sert très-rarement des borates de soude dans les analyses exactes, ou pour des recherches scientifiques ; les seuls cas, pour ainsi

dire, dans lesquels on ait occasion de les employer sont les suivants :

Lorsqu'on cherche à déterminer le degré d'oxydation du fer dans un silicate difficilement attaquable par l'acide chlorhydrique, on commence par fondre le silicate avec du borax, en opérant à l'abri du contact des gaz, oxydants ou réductifs, des foyers.

Quand on veut étudier l'action de l'eau sur les sels formés par les acides faibles, c'est ordinairement sur les deux borates de soude que les expériences sont faites ; les réactions des sels d'argent permettent de reconnaître nettement l'état de combinaison de l'alcali avec l'acide borique.

Dans ces cas spéciaux, comme dans les circonstances analogues qui pourraient se présenter, il est nécessaire que le borate employé soit parfaitement pur ; il faut de plus connaître rigoureusement le rapport de l'acide à l'alcali. L'examen des borates comprend alors deux séries d'opérations : la démonstration qualitative de l'absence des acides et des bases autres que l'acide borique et la soude ; la détermination aussi exacte que possible de la base et de l'acide.

Nous n'avons rien à ajouter à ce que nous avons dit précédemment pour les recherches qualitatives ; il faut chercher les acides carbonique, sulfurique, chlorhydrique, et ensuite la chaux et la magnésie, en opérant pour chaque expérience sur un poids un peu fort, de 5 à 10 grammes, du borate, afin d'être bien certain de l'absence des corps étrangers.

La détermination de la soude et de l'acide borique ne doit être faite que sur les borates reconnus purs, et contenant seulement de l'eau, de l'acide borique et de la soude. On suit pour l'analyse la marche précédemment tracée. On détermine l'eau par la perte de poids qu'éprouve la matière lorsqu'on la chauffe jusqu'à fusion, dans un creuset taré, après l'avoir intimement mélangée avec un poids connu d'oxyde de plomb hydraté. On traite une autre partie de borate, de 2 à 3 grammes, d'abord par l'acide fluorhydrique, ensuite par l'acide sulfurique, on évapore à sec, et on chauffe jusqu'au point d'obtenir le sulfate de soude rigoureusement neutre ; le poids de ce sulfate donne le dosage de la soude ; on le vérifie en déterminant l'acide sulfurique contenu dans le sulfate neutre. L'acide borique est évalué par différence.

CHLORURE DE SODIUM.

Le chlorure de sodium sous ses divers états, sel gemme, sel marin, sel purifié par cristallisation, a des usages nombreux et importants dans l'industrie ; mais il n'est que très-rarement employé dans les laboratoires. On s'en sert seulement pour préparer le chlore ou le sel ammoniac, pour faciliter la dissolution du chlorure de plomb, et dans les essais par voie sèche des minerais de cuivre.

Pour chaque usage spécial, il convient de déterminer avec plus ou moins d'exactitude le degré de pureté du chlorure de sodium, la nature et la proportion des matières étrangères qu'il renferme. Il nous paraît inutile d'insister sur les recherches analytiques qu'il faut faire dans les divers cas spéciaux : dans chacun il est facile de reconnaître les opérations qui sont nécessaires d'après le but qu'on désire atteindre ; nous donnerons seulement, comme exemple, la marche à suivre pour l'analyse d'un échantillon de sel gemme.

Le sel contient ou peut contenir des gaz et de l'eau interposés ; de l'argile plus ou moins ferrugineuse ; des matières organiques bitumineuses ou colorantes ; des chlorures et des iodures divers ; des sulfates, et même des azotates, de potasse, de soude, de chaux et de magnésie. Le sulfate de chaux est anhydre ou hydraté suivant le gisement, et il est important, au point de vue géologique, de mettre hors de doute l'hydratation de ce sulfate.

Ces diverses déterminations exigent plusieurs séries d'opérations.

1° L'état du sulfate de chaux ne peut être nettement démontré que si on parvient à séparer mécaniquement quelques fragments de cette matière minérale ; lorsqu'elle est intimement mélangée avec le sel, et quand ce dernier est imprégné de matières organiques, il est en général impossible de démontrer si le sulfate de chaux est anhydre ou hydraté. Lorsqu'on peut isoler quelques fragments, la perte de poids qu'ils éprouvent au rouge sombre résout immédiatement la question.

2° Pour reconnaître la nature et la proportion du gaz que le sel tient quelquefois enfermé dans ses pores, il faut opérer de la manière suivante : on monte un appareil comprenant : une fiole

d'environ un litre de capacité, dont le col peut être fermé par un bouchon traversé par un tube à dégagement de gaz ; une éprouvette pleine de mercure, renversée sur une petite cuve à mercure. On remplit la fiole et le tube d'eau privée de tout gaz par une ébullition prolongée ; on introduit dans la fiole un poids connu de sel en morceaux, on adapte le tube au col, et on introduit l'autre extrémité dans l'éprouvette. Quand le sel est dissous, on chauffe progressivement à l'ébullition, et on maintient cette température pendant un temps assez long pour que le gaz passe en entier dans l'éprouvette.

Dans cette dernière se trouvent alors, au-dessus du mercure, un volume d'eau assez grand et le gaz qu'il s'agit de recueillir et d'évaluer ; il faut faire passer le gaz dans une cloche graduée avant que l'eau, condensée dans l'éprouvette, ait eu le temps de se refroidir ; on peut ainsi négliger, sans erreur trop grande, la petite quantité de gaz qui reste dissoute dans l'eau.

On mesure le volume gazeux contenu dans la cloche graduée, en tenant compte de la température et de la pression, et en observant, d'ailleurs, qu'on mesure le gaz saturé de vapeur d'eau. On cherche ensuite à reconnaître sa nature en suivant la marche que nous indiquerons dans notre troisième partie. Nous devons dire que jusqu'à présent on a fait peu d'expériences sur les gaz que laisse dégager le sel gemme en se dissolvant dans l'eau ; on a principalement signalé l'hydrogène pour le sel extrait dans les mines de Wiliczka, en Pologne.

3° Il serait certainement très-intéressant d'étudier les matières organiques dont le sel est imprégné dans la plupart des gisements exploités, mais cette étude présente des difficultés insurmontables ; on ne peut même obtenir qu'une approximation douteuse pour leur proportion. Il faut, en effet, évaluer d'abord l'eau hygrométrique en desséchant dans le vide le sel pulvérisé, déterminer ensuite la perte de poids qu'éprouve le sel par une calcination modérée, et calculer par différence la proportion des matières organiques, en tenant compte de l'eau combinée au sulfate de chaux et à l'argile, également volatilisée par la calcination. Les causes d'inexactitude sont très-nombreuses, nous signalerons seulement les principales.

La dessiccation du sel dans le vide ne suffit pas pour expulser certainement toute l'eau hygrométrique, et, d'un autre côté, on

ne sait pas si les matières organiques ne perdent pas elles-mêmes une fraction de leur poids quand on laisse le sel pendant un jour ou deux sous la cloche de la machine pneumatique. La perte de poids constatée de cette manière ne donne donc pour l'eau hygrométrique qu'une approximation assez incertaine.

La calcination modérée chasse complètement l'eau hygrométrique, l'eau combinée au sulfate de chaux, les matières organiques ; mais elle n'expulse peut-être pas en totalité l'eau de l'argile, car on ne doit pas dépasser le rouge-sombre, dans la crainte de volatiliser ou de décomposer partiellement les chlorures. Et même avec cette précaution de ne pas chauffer beaucoup, on n'est pas certain que l'argile n'exerce aucune action chimique sur les sels alcalins ; lorsque le sel renferme des azotates, on ne peut éviter leur décomposition partielle ou totale. La perte de poids éprouvée par cette calcination ne se rapporte donc pas exactement à l'eau hygrométrique et combinée, et aux matières organiques.

D'ailleurs, on ne peut évaluer l'eau combinée qu'en s'appuyant sur des hypothèses plus ou moins probables, relativement à la proportion de sulfate de chaux et à l'état d'hydratation de l'argile ; rien ne prouve que la chaux donnée par l'analyse se trouve entièrement à l'état de sulfate, et, comme nous l'avons déjà dit, il n'est pas toujours possible de savoir si ce composé est anhydre ou hydraté.

Il y a donc fréquemment de l'incertitude pour l'eau hygrométrique, et surtout pour l'eau combinée : on ne sait pas quelles actions chimiques peuvent exercer les uns sur les autres pendant la calcination les corps divers qui existent dans le sel : l'incertitude est encore plus grande pour les matières organiques, qui sont déterminées par différence.

4° La détermination des acides ne présente pas ordinairement des difficultés spéciales.

Pour l'acide sulfurique, dont la proportion est en général assez faible, il faut opérer sur un poids très-fort, sur 8 ou 10 grammes de sel, dissoudre dans l'eau, séparer par filtration l'argile indissoute, acidifier la liqueur par l'acide chlorhydrique, précipiter par le chlorure de baryum, et peser le sulfate de baryte, après l'avoir lavé et purifié avec le plus grand soin. Dans cette même opération on pèse l'argile après l'avoir calcinée. Ces deux dosages offrent quelquefois une difficulté qu'il est utile de

signaler : l'argile se délaye, et reste en suspension dans l'eau ; elle ne se dépose pas, même après plusieurs jours de repos, et bouche les pores du papier lorsqu'on cherche à la séparer par filtration ; la liqueur ne passe pas à travers le filtre, ou bien le liquide passe trouble, et tient encore de l'argile en suspension. On est fort embarrassé quand cette difficulté de détail se présente ; on n'a d'autre ressource que de dessécher longtemps le sel pulvérisé, à une température un peu supérieure à 100 degrés, dans le but d'enlever à l'argile une partie de sa divisibilité dans l'eau. Ce moyen réussit ordinairement, mais non pas toujours : quand il est insuffisant on ne parvient pas à obtenir une dissolution parfaitement claire, le dosage de l'acide sulfurique n'est pas très-exact. Nous supposons qu'il est possible d'empêcher, par dessiccation prolongée, l'argile de passer à travers les pores du papier et de s'opposer à la filtration.

Pour doser l'acide chlorhydrique, on dissout 1 gramme de sel dans l'eau, on sépare l'argile insoluble, on acidifie la liqueur par l'acide azotique et on précipite par l'azotate d'argent ; on peut ordinairement prendre le poids du chlorure d'argent pour calculer la proportion du chlore, sans tenir compte de la présence de l'iode, dont la quantité est généralement trop faible pour influencer sur l'exactitude du dosage.

Il faut une opération spéciale pour constater l'iode, et employer pour cette recherche de 15 à 20 grammes de sel. En traitant par l'eau, l'amidon et l'acide azotique, on parvient sans peine à reconnaître si la quantité d'iode est assez grande pour qu'on doive chercher à en faire le dosage ; dans ce cas on pèse l'iode à l'état d'iodure de palladium, avec les précautions indiquées dans le premier volume.

Il est probable que le brome doit exister dans un certain nombre de gisements de sel gemme, mais on se trouve fort embarrassé pour constater sa présence d'une manière certaine, au moins dans le cas où par l'amidon on a démontré la présence de l'iode : pour ces difficultés spéciales nous renverrons les lecteurs aux chapitres du brome et de l'iode.

La recherche et la détermination de l'acide azotique offrent un grand intérêt ; on peut procéder par la méthode que nous avons déjà fait connaître : on décompose les azotates par l'acide chlorhydrique et le protochlorure de fer, et on fait passer le

bioxyde d'azote soit à l'état d'acide azotique, soit à l'état d'ammoniaque, suivant la proportion et la nature des matières organiques que renferme le sel.

5° Il faut enfin déterminer les bases, magnésie, chaux, potasse et soude; les trois premières sont ordinairement en proportion très-faible, ce qui oblige à opérer sur un poids considérable de sel, et par suite à doser la soude par différence. Il est nécessaire de faire deux opérations, l'une pour évaluer approximativement la magnésie, la chaux et la potasse; l'autre pour obtenir la somme des poids de toutes les bases.

On arrive à cette somme des bases en dissolvant dans l'eau de 3 à 4 grammes de sel, en évaporant la dissolution (après avoir séparé l'argile) avec un excès d'acide sulfurique, en calcinant le résidu, pesant les sulfates neutres, et en déterminant l'acide sulfurique contenu. En comparant les poids des sulfates et de l'acide sulfurique on a, par différence, la somme du poids des bases: si, de plus, on conduit la calcination avec les précautions nécessaires pour que les sulfates soient certainement neutres, on obtient une vérification précieuse pour les dosages de la potasse et des deux terres alcalines.

Pour doser la chaux et la magnésie, on dissout dans l'eau 10 grammes de sel, on sépare par filtration l'argile insoluble; dans la liqueur on précipite successivement la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et la magnésie par le phosphate de soude. Lorsque les deux précipités sont en quantité appréciable, on pèse la chaux à l'état de sulfate, et la magnésie à l'état de phosphate; nous indiquerons dans les chapitres suivants quelles précautions il convient de prendre, et quel degré d'exactitude on peut espérer dans ces deux dosages.

La recherche de la potasse doit être faite sur une nouvelle partie du sel, également sur 10 grammes. On commence encore par dissoudre dans l'eau et par filtrer; on traite ensuite successivement la liqueur par l'acide azotique, l'azotate de baryte et l'azotate d'argent. On sépare les deux précipités de sulfate de baryte et de chlorure d'argent; la liqueur obtenue renferme alors un seul acide, l'acide azotique; elle contient comme bases la magnésie, la chaux, la baryte, l'oxyde d'argent, la potasse et la soude. On doit éviter, dans ces opérations, d'employer un excès inutile des deux réactifs, azotates d'argent et de baryte, les deux

bases ne se trouvent alors dans la liqueur qu'en faible proportion, de même que la chaux, la magnésie et la potasse. On évapore à sec la liqueur azotique afin d'expulser l'acide azotique libre; on reprend par l'eau, on ajoute de l'acide oxalique pur, et on évapore de nouveau; on traite encore une fois le résidu par l'eau et l'acide oxalique, et on continue ainsi jusqu'à la transformation complète des azotates en oxalates. En chauffant ensuite jusqu'au rouge sombre, on obtient l'argent à l'état métallique, la magnésie caustique, la chaux, la baryte, et les alcalis à l'état de carbonates. On traite par l'eau, qui dissout seulement les deux carbonates alcalins : la dissolution est concentrée par évaporation, acidifiée peu à peu par l'acide chlorhydrique, et enfin traitée par le chlorure de platine et l'alcool; on pèse, s'il y a lieu, le chlorure double de platine et de potassium.

Ayant ainsi déterminé la magnésie, la chaux et la potasse, on retranche leurs poids de la somme des bases, pesées à l'état de sulfates neutres, on évalue la soude par différence. On compare l'oxygène de toutes les bases à celui de l'acide sulfurique des sulfates neutres; le rapport doit être à très-peu près celui de 3:4, si les déterminations sont exactes. Une discordance notable démontre la nécessité de recommencer au moins une partie des opérations, principalement les pesées des sulfates neutres, de l'acide sulfurique, de la chaux et de la magnésie, qui sont relativement moins longues que le dosage de la potasse.

Il faut enfin comparer les bases aux acides dosés, et vérifier que ces divers corps sont dans les proportions que représentent les formules des sels neutres: il n'est permis de considérer l'analyse comme satisfaisante que lorsque cette vérification est réalisée.

Au tableau de l'analyse il convient d'écrire séparément les bases et les acides, car les déterminations n'admettent pas une exactitude assez grande pour qu'on puisse se permettre de reconstituer par le calcul les chlorures, sulfates, azotates, etc., que peut renfermer le sel gemme proposé. En adoptant cette manière d'écrire les résultats, on arrive à une somme supérieure à 100 ; l'excès doit représenter à très-peu près le poids de l'eau formée par l'hydrogène des acides chlorhydrique et iodhydrique.

SULFURES DE SODIUM.

Nous n'avons aucune observation particulière à présenter sur le persulfure de sodium, qui est employé comme sulfurant par voie sèche dans les mêmes cas que le sulfure de potassium, et presque toujours mélangé avec lui. On prépare assez souvent le réactif en chauffant progressivement jusqu'au rouge vif, à l'abri de l'air, un mélange de soude ou de potasse, de carbonate de soude, et de soufre en excès. Ainsi que nous l'avons déjà dit, les persulfures contiennent toujours des sulfates alcalins, dont la présence n'offre aucun inconvénient, mais il est essentiel qu'ils ne contiennent pas d'alcalis ou de carbonates, et on ne peut remplir cette condition que par les soins apportés à la préparation.

Le protosulfure, en dissolutions titrées, sert pour l'évaluation de certains métaux par leur précipitation à l'état de sulfures ou d'oxysulfures (voir la quatrième partie, aux chapitres du zinc et du cuivre). Pour cet usage, il n'est pas utile que le sulfure de sodium soit pur, il est seulement nécessaire qu'il ne renferme pas de sulfure plus riche en soufre que le monosulfure. On s'en assure aisément en dissolvant une certaine quantité du réactif dans l'eau, et en traitant par l'acide chlorhydrique: il doit y avoir dégagement d'hydrogène sulfuré, sans dépôt appréciable de soufre libre.

Dès que cette condition est remplie, on peut employer le réactif sans plus ample examen, la présence du sulfate ou d'un peu d'alcali n'exerce aucune influence nuisible sur les résultats des évaluations; or, le sulfate et l'alcali sont les deux corps étrangers qui doivent se trouver le plus ordinairement dans le protosulfure, d'après les deux modes de préparation adoptés dans les fabriques de produits chimiques.

CHAPITRE III.

LITHIUM. $Li = 81,320$.

Le lithium est bien moins connu à l'état métallique que les deux premiers métaux alcalins; ses affinités chimiques paraissent être notablement moins énergiques, mais cependant présenter une assez grande analogie avec celles du potassium et du sodium. L'étude des propriétés du lithium et de ses composés offre un intérêt purement scientifique, et pour ce motif nous passerons sur ce métal plus rapidement que sur les deux précédents.

Le lithium ne forme avec l'oxygène qu'un seul composé, la *lithine*, base un peu moins forte que la soude et la potasse, et surtout beaucoup moins soluble dans l'eau : elle est très-fusible, et donne une très-grande fusibilité aux silicates qui en contiennent une proportion un peu notable. Tous les sels de lithine, et en général tous les composés du lithium, sont également très-fusibles. La lithine attaque les silicates et le platine avec plus d'énergie que la potasse et la soude. Le lithium existe dans la nature combiné avec l'oxygène dans plusieurs minéraux assez rares, dans le mica lépidolite, dans le pétalite, dans la tourmaline apyre, etc.

§ 1. — Lithine. LiO .

La lithine n'a été obtenue jusqu'à présent qu'à l'état de combinaison avec l'eau et avec les acides : la composition de l'hydrate est représentée par la formule $LiO + HO$.

La lithine anhydre contient :

Lithium.....	44,85
Oxygène.....	55,15
	<hr/>
	100,00

L'hydrate $LiO + HO$ renferme :

Lithine.....	61,71
Eau.....	38,29
	<hr/>
	100,00

L'hydrate peut être fondu et coulé en plaques minces comme ceux de potasse et de soude, et comme eux il absorbe un peu d'acide carbonique pendant la fusion ; mais on n'a pas encore pu reconnaître s'il se forme en même temps une certaine quantité d'un oxyde supérieur. L'hydrate fondu se dissout lentement dans l'eau froide et plus rapidement dans l'eau bouillante : on obtient en évaporant la liqueur de l'hydrate déliquescent et très-rapidement soluble dans l'eau. On peut supposer, d'après cela, que la lithine forme avec l'eau plusieurs hydrates, mais un seul est nettement défini, c'est celui dont nous avons donné la composition.

Avant d'exposer les caractères principaux des sels de lithine, nous indiquerons brièvement par quel procédé on peut extraire cet alcali du mica lépidolite, qui est un silicate anhydre contenant : de l'alumine, des oxydes de fer et de manganèse, de la potasse, de la lithine, et du fluor; il n'est pas impossible que le lépidolite contienne, comme d'autres variétés, du mica, de la chaux ou de la magnésie et de l'eau.

Préparation
de la
lithine.

On mélange le lépidolite avec un poids égal au sien de carbonate de baryte pur, avec la moitié de son poids de sulfate de baryte, et environ le tiers de sulfate de potasse. Le mélange est chauffé au rouge très-vif, et maintenu en fusion pendant une heure. Après refroidissement on sépare la matière du creuset, on la pulvérise, et on la traite par l'eau, qui dissout seulement les sulfates alcalins. Le silicate multiple est décomposé par la baryte du carbonate et par les sulfates de baryte et de potasse ; la majeure partie de la lithine passe à l'état de sulfate neutre : on ne doit pas espérer que la réaction soit complète, on arrive seulement à rendre soluble dans l'eau la plus grande partie de l'alcali contenu dans le silicate : le procédé que nous décrivons ne doit être employé que comme moyen simple de préparation, il ne saurait servir à l'analyse des minéraux lithinifères.

La dissolution aqueuse des sulfates alcalins est traitée par le chlorure de barium; le précipité de sulfate de baryte étant séparé, on obtient une nouvelle liqueur qui renferme principalement les chlorures de potassium, de lithium et de barium; on l'évapore à sec, et on traite le résidu par un mélange d'alcool et d'éther absolu, dans lequel le chlorure de lithium est seul soluble. On sépare par filtration la partie insoluble, et on expulse par une

douce chaleur l'alcool et l'éther, après avoir ajouté beaucoup d'eau.

Pour retirer la lithine hydratée de cette dissolution, on peut suivre deux procédés : 1° traiter la liqueur chlorhydrique par l'acide sulfurique, évaporer à sec, calciner le sulfate; puis décomposer par la baryte caustique, employée en quantité strictement suffisante pour précipiter l'acide sulfurique; 2° ou bien traiter par l'acétate d'argent, séparer le précipité de chlorure d'argent, évaporer la liqueur et calciner le résidu dans un vase d'argent, en élevant la température un peu au-dessus du rouge sombre : on reprend par une grande quantité d'eau bouillante, on traite alors par la chaux caustique la liqueur qui renferme la lithine à l'état de carbonate. Il faut enfin évaporer la dissolution alcaline, et faire fondre le résidu dans une bassine d'argent.

L'hydrate ainsi obtenu correspond pour sa pureté à la potasse préparée par les procédés analogues; il contient un peu d'acide carbonique et presque toujours un peu de baryte ou de chaux. La dissolution de chlorure de lithium est certainement beaucoup plus pure, c'est elle qu'il faut employer lorsqu'on désire étudier les caractères des sels de lithine.

CARACTÈRES DES SELS DE LITHINE.

Les sels de lithine diffèrent notablement des sels de potasse et de soude; plusieurs d'entre eux sont beaucoup moins solubles que les sels correspondants des deux autres alcalis.

Aucun cependant n'est complètement insoluble dans l'eau; la faible solubilité de quelques sels de lithine peut servir, dans les recherches qualitatives, à faire reconnaître la présence de cette base, mais pour le dosage on ne doit pas songer à précipiter la lithine.

Les sels les moins solubles sont le carbonate, l'hydrofluosilicate, et le phosphate.

Le carbonate est peu soluble dans l'eau froide, il se dissout, au contraire, assez bien dans l'eau bouillante; il est moins soluble encore en présence de l'ammoniaque et du carbonate de soude; il se dissout, au contraire, plus facilement dans une liqueur contenant du sel ammoniac.

L'hydrofluosilicate est peu soluble dans l'eau, et sa solubilité

n'augmente pas à beaucoup près autant que celle du carbonate sous l'influence de la chaleur ; il se dissout assez facilement dans l'acide hydrofluosilicique en excès.

Le phosphate est grenu, peu gélatineux, assez soluble dans l'eau pure, surtout à l'aide de la chaleur ; il est, au contraire, très-peu soluble dans l'eau qui contient en dissolution du phosphate de soude ou de l'ammoniaque libre ; il forme avec le phosphate d'ammoniaque un sel double, dont la solubilité est à peu près la même que celle du phosphate simple, et qui se dissout facilement en présence du sel ammoniac.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — D'après ces propriétés, on peut constater assez aisément la présence de la lithine dans une dissolution acide : nous ne considérons ici que le cas d'une liqueur dans laquelle on a démontré l'absence de toute base autre que les alcalis, ce qu'il est facile de faire en faisant agir séparément ou successivement l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque, le sulfhydrate et le carbonate de soude. Les caractères distinctifs sont les suivants :

La dissolution étendue ne se trouble pas quand on la traite par le carbonate de soude ; elle donne un précipité par concentration et refroidissement ; le précipité disparaît par addition d'eau, lentement quand on se sert d'eau froide, bien plus rapidement quand on emploie l'eau bouillante.

Le phosphate de soude ne trouble pas la dissolution, même quand elle est assez concentrée ; il se forme un précipité blanc, grenu, quand on ajoute de l'ammoniaque ou du phosphate de soude en excès ; le précipité ainsi produit disparaît, au moins en grande partie, par addition de sel ammoniac.

L'acide tartrique, l'acide perchlorique, le chlorure de platine et l'alcool ne produisent pas de précipités, à moins que la dissolution ne soit très-concentrée, et dans ce cas les précipités disparaissent dès qu'on étend d'eau.

CHALUMEAU. — Tous les composés qui renferment de la lithine, chauffés au chalumeau au bout du fil de platine et à l'extrémité de la flamme intérieure, communiquent à la flamme extérieure une couleur très-vive d'un rouge carmin ; cependant cette coloration est à peine sensible dans un certain nombre de cas parti-

culiers, sur lesquels il est utile de présenter quelques observations. Les silicates qui contiennent de très-petites quantités de lithine et beaucoup de silice, ne donnent qu'une coloration à peine sensible lorsqu'on les chauffe seuls au chalumeau; la couleur rouge est bien plus apparente quand on chauffe le silicate après l'avoir mélangé très-intimement avec un flux composé de 1 partie de spathfluor et de 2 parties de bisulfate de potasse. Quelques chimistes ont conseillé d'employer le bisulfate d'ammoniacal, mais il vaut mieux se servir du sulfate de potasse, qui ne donne pas à la flamme du chalumeau une coloration propre aussi intense que celle du réactif ammoniacal.

Quand on essaye au chalumeau des composés de la lithine mélangés avec des sels de potasse, on distingue la coloration rouge due à la lithine avec presque autant de netteté qu'en l'absence de la potasse; c'est, au contraire, la coloration propre à ce dernier alcali qui se trouve masquée par la présence de la lithine. La soude se comporte différemment; elle donne à la flamme du chalumeau une couleur jaune très-intense, qui empêche de distinguer la coloration propre à la lithine, à moins que cette base ne soit en excès relativement à la soude. Il est impossible de reconnaître au chalumeau un peu de lithine en présence de beaucoup de soude, tandis qu'on peut très-aisément constater un peu de soude en présence d'une proportion très-forte de lithine; la flamme extérieure, très-fortement colorée en rouge carmin par la lithine, laisse encore apercevoir des languettes jaunes, caractéristiques de la soude.

ALCOOL.—La plupart des sels de lithine sont solubles dans l'alcool, et communiquent à la flamme de ce liquide une coloration très-vive, également d'un rouge carmin; le chlorure de lithium est celui de tous les composés qui donne la couleur la plus intense; avec les sels insolubles, on obtient encore une coloration sensible, mais en général seulement sur la fin de la combustion, et lorsqu'on agite un peu vivement avec une baguette de verre; les silicates ne présentent ce caractère qu'après avoir été décomposés, au moins partiellement, par l'acide sulfurique. De même que dans les essais au chalumeau, la potasse n'empêche pas autant que la soude de distinguer la coloration rouge due à la lithine. Lorsqu'on opère sur des mélanges de sels alcalins, c'est toujours la

coloration de la soude qui se reconnaît avec le plus de facilité, et masque le plus les couleurs propres de la lithine et de la potasse.

DOSAGE DE LA LITHINE.

Le dosage de la lithine peut être fait assez simplement et avec une grande exactitude lorsqu'on obtient une dissolution qui ne renferme aucune autre base, et qui contient seulement des acides volatilisables. Dans ce cas spécial, on ajoute à la dissolution un faible excès d'acide sulfurique, on évapore à sec et on calcine le résidu jusqu'au rouge vif dans un creuset de platine, préalablement taré; on pèse après refroidissement. L'augmentation de poids du creuset est considérée comme du sulfate neutre de lithine, $\text{SO}^3 + \text{LzO}$, qui contient 26,57 pour 100 de lithine.

La lithine n'a pas, comme la potasse et la soude, la propriété de former un bisulfate résistant énergiquement à l'action de la chaleur; son dosage à l'état de sulfate neutre est en même temps plus facile et plus certain que celui des deux alcalis précédemment étudiés.

La lithine peut encore être dosée à l'état de carbonate neutre, $\text{CO}^2 + \text{LzO}$; ce sel contient 39,74 pour 100 d'alcali; mais on ne peut l'obtenir que par l'évaporation à sec d'une dissolution qui ne renferme pas d'autre acide que l'acide carbonique, l'acide oxalique ou l'acide azotique, et qui ne contient pas d'autre base fixe que la lithine. Dans les analyses des minéraux lithinifères, il est fort difficile d'obtenir une pareille dissolution, et par suite le dosage à l'état de carbonate n'est presque jamais applicable.

Il ne faut jamais tenter de déterminer la lithine à l'état de chlorure, d'abord parce que ce composé est encore plus volatil que le chlorure de sodium¹; ensuite et principalement parce qu'il est trop hygrométrique pour être pesé avec quelque exactitude.

Avant d'indiquer de quelle manière on doit procéder à l'analyse des minéraux qui contiennent de la lithine, nous présenterons quelques observations sur la séparation de la lithine, de la po-

Potasse.
Soude.
Lithine.

¹ Le chlorure de lithium est considéré généralement comme un peu moins volatil que le chlorure de potassium; il l'est certainement plus que le chlorure de sodium.

tasse et de la soude. La séparation des trois alcalis n'est possible que lorsqu'ils sont contenus, seules bases fixes, dans une dissolution qui ne renferme pas d'autre acide que l'acide chlorhydrique. Il faut donc diriger les opérations de l'analyse de telle manière qu'on arrive à cette dissolution chlorhydrique ; ainsi que nous l'exposerons bientôt, il est souvent impossible d'éviter des pertes notables d'alcalis dans ces opérations ; occupons-nous maintenant seulement de la dissolution chlorhydrique.

La liqueur est d'abord évaporée lentement jusqu'à siccité ; il faut de plus dessécher fortement le résidu, et le chauffer jusqu'au rouge sombre, dans le cas où cette liqueur renferme de l'ammoniaque ; il y a perte sensible des chlorures alcalins pendant l'évaporation ; la perte est encore plus grande quand il est nécessaire d'expulser le sel ammoniac par calcination ; ce sont là malheureusement des causes d'erreur qu'il est impossible d'éviter ; il faut seulement chercher à en diminuer l'importance, en conduisant les opérations de telle manière que la dissolution chlorhydrique soit le moins possible étendue, et ne renferme on sel ammoniac que la quantité strictement nécessaire pour les précipitations qui ont été faites préalablement.

Le résidu de l'évaporation, calciné ou desséché, suivant la présence ou l'absence de l'ammoniaque, est d'abord pesé, ce qui donne la somme des poids des chlorures alcalins ; il est ensuite traité par un mélange d'alcool à 40 degrés et d'éther rectifié, qui dissout seulement le chlorure de lithium. On reçoit les chlorures insolubles sur un filtre taré, on les lave avec le même mélange d'alcool et d'éther, puis on sèche à 100 degrés et on pèse. La perte de poids des trois chlorures alcalins, éprouvée dans ce traitement par les dissolvants organiques, peut être considérée comme représentant le chlorure de lithium, et permet de calculer approximativement la proportion de la lithine.

Pour vérifier ce dosage par différence, il faut se résigner à des opérations assez longues ; il faut d'abord ajouter beaucoup d'eau à la liqueur, et chasser par une douce chaleur la totalité de l'alcool et de l'éther ; on doit ensuite transformer le chlorure de lithium en sulfate de lithine, soit en évaporant à sec la liqueur chlorhydrique à laquelle on ajoute progressivement de l'acide sulfurique en excès, soit en suivant une marche encore plus longue, mais peut-être plus certaine, en transformant le chlorure en acétate,

l'acétate en carbonate, et en traitant ce dernier par l'acide sulfurique. Dans les deux cas on pèse le sulfate neutre de lithine après l'avoir calciné au rouge vif.

Les deux chlorures de potassium et de sodium sont dissous dans une petite quantité d'eau, la liqueur est acidifiée légèrement par l'acide chlorhydrique, et traitée par le chlorure de platine et par l'alcool; on pèse le chlorure double de platine et de potassium; son poids sert à calculer la proportion de la potasse. Quant à la soude, il convient de la déterminer par différence, en calculant le poids du chlorure de potassium correspondant au chlorure double, et en le retranchant de la somme des poids des deux chlorures alcalins. En dosant directement la soude par la pesée du chlorure de sodium, on obtient une approximation plus incertaine pour cet alcali : on perd, en effet, une fraction très-notable du chlorure alcalin dans les opérations qui sont nécessaires pour le retirer de la liqueur alcoolique, dans laquelle il est accompagné de chlorure de platine.

Plusieurs minéraux contenant de la lithine ne renferment pas de soude, mais bien de la potasse. Pour eux, la détermination des alcalis est un peu plus simple, mais il faut encore suivre la marche que nous venons d'indiquer; peser ensemble les chlorures de lithium et de potassium; les séparer par l'alcool et l'éther, peser le chlorure de potassium, et vérifier l'évaluation de la lithine en transformant le chlorure de lithium en sulfate. On n'aurait pas une plus grande exactitude en précipitant d'abord la potasse par le chlorure de platine et l'alcool, précipitation qui réussit assez bien en présence du chlorure de lithium; car il faudrait toujours évaluer le chlorure de lithium par différence, ou bien traiter la liqueur alcoolique, qui contient du chlorure de platine, de manière à obtenir le sulfate de lithine.

Potasse
et
lithine.

§ 2. — Minéraux contenant de la lithine.

La lithine existe en proportion assez faible dans un petit nombre de minéraux, le pétalite, le triphane, la tourmaline apyre, le mica-lépidolite. Nous donnons dans le tableau suivant les résultats des analyses faites sur des échantillons de ces minéraux; les trois

premiers proviennent des mines d'Uto, en Suède; les deux autres d'Altenberg et du Cornouailles :

	Pétalite †.	Triphane.	Tourmaline	Mica-lépidolite.	
Silice.....	77,20....	64,30....	41,30....	40,19....	50,82
Alumine.....	16,21....	27,75....	40,50....	22,79....	21,33
Lithine.....	5,75....	6,55....	5,30....	3,06....	4,05
Potasse.....	»	»	»	7,49....	9,86
Oxyde de fer.....	»	0,86....	4,80....	19,78....	9,08
Oxyde de manganèse...	»	0,15....	1,75....	2,02....	»
Acide borique.....	»	»	1,15....	»	»
Fluor.....	»	»	»	3,99....	4,81
Eau.....	»	»	3,60....	»	»
	99,16....	99,61....	98,40....	99,32....	99,95

L'analyse du pétalite et du triphane peut être faite avec une approximation assez grande, tandis que pour la tourmaline et le mica lépidolite on ne peut obtenir aucune exactitude pour l'eau, l'acide borique et le fluor; la détermination de la silice dans le mica laisse elle-même beaucoup à désirer.

Nous indiquerons, comme exemple d'analyse des minéraux contenant de la lithine, de quelle manière on doit procéder pour le lépidolite.

Il faut faire trois séries d'opérations sur trois parties différentes du minéral porphyrisé.

1° On fait un mélange intime de 4 grammes de mica avec 16 grammes de carbonate de soude pur; on chauffe au rouge vif, on laisse refroidir et on reprend par l'eau; dans la liqueur on cherche seulement à déterminer le fluor; en suivant la marche indiquée dans notre premier volume.

2° Pour doser la silice, l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse, on commence encore par faire fondre au creuset de platine 2 ou 3 grammes de mica, intimement mélangés avec 4 ou 6 grammes de carbonate de soude pur. La matière détachée du creuset est traitée par l'acide sulfurique étendu; on évapore à siccité en chauffant jusqu'au rouge sombre, et on reprend par l'eau acidulée par l'acide sulfurique. On pèse la silice insoluble; son poids est certainement inférieur à celui de l'acide silicique contenu dans le mica, car il se volatilise une certaine quantité de fluorure de silicium pendant l'évaporation à sec, en présence de

† Dans quelques autres échantillons de pétalite, provenant de localités différentes, on a signalé l'existence d'un peu de soude et de chaux.

l'acide sulfurique en excès. Mais une partie du fluor se volatilise-t-elle à l'état d'acide fluorhydrique, ou bien tout le fluor est-il expulsé en combinaison avec le silicium ? c'est ce qu'il est impossible de connaître. On ne peut donc faire à la détermination de la silice qu'une correction très-incertaine, en ajoutant au poids donné par l'analyse la quantité de silice qui répond au fluor, d'après la formule SiF_2 ; car cela revient à admettre que dans l'évaporation à sec, tout le fluor passe à l'état de fluorure de silicium.

La proportion de silice, ainsi corrigée, est probablement trop forte, tandis que la quantité de silice réellement pesée est certainement trop faible. Entre les deux nombres, la différence est notable, parce que le pétalite contient beaucoup de fluor; l'incertitude du dosage de la silice est donc aussi très-grande.

La liqueur sulfurique contient l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse, les alcalis du mica, et la soude du carbonate employé. On doit commencer par précipiter l'acide sulfurique par l'azotate de baryte; on sépare le sulfate de baryte, et on précipite par l'ammoniaque.

Le précipité contient l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse, et une certaine quantité des alcalis et de la baryte contenus dans la liqueur. On enlève les alcalis et la baryte en dissolvant le précipité dans l'acide azotique, évaporant à sec, chauffant le résidu jusque vers 180 degrés, et reprenant par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque.

L'alumine, les oxydes de fer et de manganèse, restent seuls insolubles; on les calcine au rouge et on les pèse, on les soumet ensuite à l'action réductrice de l'hydrogène pur et sec, à une température élevée; on laisse refroidir dans l'hydrogène, et on traite par l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, ce qui laisse l'alumine seule indissoute; il faut enfin séparer et doser les oxydes de fer et de manganèse contenus dans la liqueur chlorhydrique. Nous passons rapidement sur cette partie de l'analyse qui appartient pour ses détails aux chapitres suivants.

3° Il reste à doser les alcalis, qui sont la potasse et la lithine d'après les résultats des analyses faites jusqu'à présent; mais il est prudent de conduire les opérations comme si le mica contenait également de la soude, afin d'être assuré de l'absence de cette base.

On fait un mélange intime de 3 grammes de mica, réduit en poudre impalpable par porphyrisation et lévigation, avec 6 grammes de carbonate de chaux parfaitement pur ; on chauffe au rouge vif dans un creuset de platine, pendant au moins une heure ; on pulvérise la matière après refroidissement et on la traite par l'acide azotique à une douce chaleur. Lorsque l'attaque paraît complète on sépare la silice en évaporant à sec, et reprenant par l'acide azotique.

On peut peser la silice et obtenir pour cet acide un nouveau dosage approximatif ; mais sous l'action de l'acide azotique, il se volatilise très-probablement, pendant l'opération, une partie du fluor et du silicium ; d'un autre côté, il peut rester un peu de fluorure de calcium mélangé avec la silice, car l'acide azotique ne dissout peut-être qu'une partie de ce composé ; le poids obtenu est incertain, et on ne possède aucune donnée rationnelle sur laquelle on puisse fonder la correction de ce poids.

La liqueur azotique, de laquelle la silice a été séparée, est traitée par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque ; ces réactifs précipitent l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse, et la chaux, en partie à l'état de carbonate de chaux, en partie à l'état de fluorure de calcium.

On fait chauffer pendant plusieurs heures à une température voisine de 100 degrés, puis on laisse le précipité se rassembler ; on le lave d'abord par décantation et enfin sur un filtre.

On parvient à enlever par des lavages prolongés à l'eau bouillante les sels alcalins dont le précipité est imprégné, et qu'il retient avec énergie en raison de son état spongieux ; mais on ne dissout pas par l'eau seule les alcalis, qui sont entraînés par les oxydes et par l'alumine en combinaison mal définie. On ne parvient à éviter cette perte d'alcalis qu'en traitant par l'acide azotique le précipité séparé du filtre, et en recommençant la précipitation ; il serait même prudent de recommencer une troisième fois ces opérations, dissolution dans l'acide azotique, précipitation par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, attendu que chaque fois l'alumine et les oxydes de fer et de manganèse entraînent une portion des alcalis qui se trouvent dans la liqueur.

Par là on arrive à obtenir une dissolution très-étendue qui renferme de l'ammoniaque et à peu près la totalité des alcalis du mica ; elle contient, en outre, un peu de chaux, car cette base

n'est pas très-nettement précipitée par le carbonate d'ammoniaque, il faut lui ajouter de l'oxalate, et filtrer de nouveau s'il se forme un précipité.

Avant d'aller plus loin, nous devons insister sur la cause de perte des alcalis que nous venons de signaler; en suivant la méthode indiquée pour la séparation des alcalis d'avec l'alumine et les oxydes de fer et de manganèse, précipitations successives par l'ammoniaque, on laisse toujours une fraction des alcalis dans le dernier précipité. Cette portion est très-faible, presque négligeable lorsqu'on a répété plusieurs fois la précipitation; mais alors on a pour la détermination des alcalis une liqueur excessivement étendue, renfermant une forte proportion d'ammoniaque et de sels ammoniacaux, et de là résultent des pertes appréciables dans les opérations ultérieures. Il n'est donc pas avantageux de pousser trop loin la purification du précipité donné par l'ammoniaque: chaque opérateur doit chercher à reconnaître, par une série de tâtonnements faits sur des quantités connues de potasse et de lithine, de quelle manière il doit procéder pour n'éprouver sur les alcalis que des pertes suffisamment faibles.

On peut, du reste, employer une autre méthode pour la purification du premier précipité donné par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque. Le précipité, lavé aussi bien que possible à l'eau bouillante, est traité par l'acide azotique; la liqueur est évaporée à sec, et le résidu est chauffé jusque vers 180 degrés tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes; la calcination décompose complètement les azotates d'alumine, de fer et de manganèse, et même partiellement l'azotate de chaux. En reprenant par l'azotate d'ammoniaque, en dissolution saturée et à une température voisine de 100 degrés, on dissout les alcalis et la chaux, ou laisse insolubles l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse, qui ne retiennent pas une quantité appréciable d'alcalis. On traite la liqueur par l'oxalate d'ammoniaque pour précipiter la chaux; on sépare l'oxalate de chaux par filtration, on réunit enfin la dissolution à la première liqueur ammoniacale.

Par les deux méthodes on arrive au même résultat, c'est-à-dire à une dissolution qui renferme les alcalis, beaucoup d'ammoniaque, de l'acide azotique, de l'acide oxalique et de l'acide carbonique. Le fluor est également bien séparé dans les deux cas, à l'état de fluorure de calcium; mais la seconde méthode a peut-

être l'avantage de faire perdre un peu moins d'alcalis, et certainement elle permet d'introduire une proportion moins grande d'ammoniaque.

On évapore cette liqueur à siccité, et on chauffe le résidu un peu au-dessous du rouge sombre; on se débarrasse ainsi de l'ammoniaque; mais il faut conduire les deux opérations avec de grands ménagements, parce que la décomposition de l'azotate d'ammoniaque donne aisément lieu à des projections, ou même à de véritables explosions. Supposons qu'on soit arrivé à chasser complètement l'ammoniaque, en évitant toute perte appréciable des alcalis, le résidu de l'évaporation à sec contient la lithine, la potasse et peut-être la soude, à l'état d'azotates et de carbonates. On traite cette matière par l'acide sulfurique étendu, on évapore à sec, et on calcine le résidu au rouge très-vif dans un creuset de platine taré; on répète la calcination jusqu'à ce que le poids devienne constant. On a, de cette manière, la somme des poids des sulfates neutres alcalins, ce qui fournit une vérification d'autant plus précieuse que les procédés de séparation et de dosage des alcalis laissent à désirer sous le rapport de l'exactitude.

Comme complément de vérification il faut déterminer l'acide sulfurique des sulfates neutres, bien que cette détermination entraîne à des opérations assez longues. On dissout les sulfates dans l'eau, on acidifie par l'acide azotique, et on traite par l'azotate de baryte; le réactif doit être employé en quantité presque strictement suffisante pour précipiter l'acide sulfurique. On pèse le sulfate de baryte après l'avoir purifié avec les précautions ordinaires. D'après ces deux pesées il est possible de calculer les proportions de potasse et de lithine, quand on s'est assuré d'avance que le mica ne renferme pas de soude. Le calcul est analogue à celui que nous avons fait connaître pour la potasse et la soude; il conduit même à des résultats moins inexacts, parce que la différence entre les équivalents de la potasse et de la lithine est beaucoup plus grande que celle qui existe entre les équivalents de la potasse et de la soude.

Il est possible de faire la séparation et le dosage des alcalis; ils sont contenus dans la liqueur azotique de laquelle on a séparé le sulfate de baryte, et qui contient en même temps un peu de baryte. On ajoute à la liqueur de l'acide oxalique pur en excès, on évapore à sec; on traite par l'eau et l'acide oxalique, on éva-

pore de nouveau ; on répète ces opérations jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit expulsé. Les oxalates sont alors transformés en carbonates par une calcination modérée ; les carbonates sont traités par l'eau bouillante, qui sépare le carbonate de baryte. La dissolution est ensuite acidifiée par l'acide chlorhydrique, et on applique les procédés de séparation et de dosage que nous avons déjà indiqués.

On évapore à sec la liqueur chlorhydrique, on traite la matière desséchée par un mélange d'alcool et d'éther rectifiés ; les chlorures de potassium et de sodium restent insolubles. Dans la liqueur alcoolique on a seulement la lithine, qui doit être pesée à l'état de sulfate. Les chlorures insolubles sont pesés, dissous dans très-peu d'eau ; la potasse est ensuite précipitée par le chlorure de platine et l'alcool ; on détermine la potasse d'après le poids du chlorure double de platine et de potassium ; on évalue enfin le chlorure de sodium par différence, et on calcule la proportion correspondante de soude.

Il faut ensuite comparer les poids des alcalis, ainsi dosés ou évalués séparément, à la somme des poids des alcalis, donnée par les pesées des sulfates neutres et de l'acide sulfurique contenu. Assez ordinairement on trouve entre ces nombres une différence appréciable, qui représente les pertes faites dans l'analyse. La principale cause de perte est évidemment la volatilisation qui a lieu pendant la transformation des azotates en chlorures, et on peut admettre que les pertes qui en résultent sont à peu près proportionnelles aux quantités respectives des chlorures : il faut observer cependant qu'elle doit être un peu plus forte pour le chlorure de potassium, dont la volatilité est un peu plus grande que celle des deux autres.

En admettant la proportionnalité des pertes, on répartit la différence, qui a été mentionnée précédemment, entre la potasse, la soude et la lithine ; on calcule ensuite les poids d'acide sulfurique qui forment des sulfates neutres avec les bases, et on compare leur somme avec le poids de l'acide dosé dans les sulfates neutres ; il doit y avoir à très-peu près égalité entre ces nombres, si toutes les opérations ont été bien conduites ; la différence doit provenir seulement de ce que, dans les corrections des poids des alcalis, on n'a pas tenu compte de la perte relativement un peu plus grande faite sur la potasse.

CHAPITRE COMPLÉMENTAIRE.

SELS AMMONIACAUX.

Nous avons exposé dans notre première partie les procédés qu'il convient d'employer pour reconnaître la présence de l'ammoniaque, pour la doser, ou pour l'évaluer; nous nous occuperons ici seulement des sels ammoniacaux qui se rencontrent presque à chaque instant dans les opérations analytiques, et dont plusieurs sont des réactifs très-importants. Nous allons considérer plus spécialement le carbonate, l'oxalate, les sulfates, le chlorhydrate et le phosphate d'ammoniaque. Nous n'avons, du reste, à étudier que les sels artificiels, car on ne trouve dans la nature que le chlorhydrate et le sulfate, en efflorescences, en cristaux, ou en masses cristallines peu abondantes, produits par les volcans ou par la combustion lente de certaines couches de houille.

CARBONATE D'AMMONIAQUE.

Le sesquicarbonate d'ammoniaque est ordinairement livré très-pur par les fabricants de produits chimiques, car il est très-facile de le séparer des autres sels ammoniacaux qu'il peut contenir en s'appuyant sur sa volatilité. Le seul composé ammoniacal qui, pour cette propriété, se rapproche un peu du carbonate, est le chlorhydrate; mais sa présence est généralement sans aucun inconvénient dans les opérations pour lesquelles le carbonate est utilisé.

On emploie le carbonate d'ammoniaque par voie sèche et par voie humide.

Par voie sèche, quelques chimistes conseillent de mettre de temps en temps une petite quantité de ce composé sur une feuille de platine, dans les creusets dans lesquels on calcine les sulfates acides alcalins, dans le but de les ramener à l'état de sulfates neutres. On admet généralement que dans une atmosphère de carbonate d'ammoniaque l'acide sulfurique des sulfates acides se volatilise plus facilement. Le fait est possible, bien qu'il

ne soit pas encore parfaitement démontré. Quoi qu'il en soit, il est indispensable que le carbonate d'ammoniaque ne puisse pas produire dans le creuset, et au contact des sulfates alcalins, du sulfate d'ammoniaque, car ce dernier sel ne se décompose qu'à une température élevée, et toujours en produisant des projections assez vives. Il est très-prudent de s'abstenir de ce moyen de faciliter la volatilisation de l'acide sulfurique. Du reste, lorsqu'on pense devoir se servir dans ce but du carbonate d'ammoniaque, la présence d'une petite quantité de chlorhydrate est sans aucun inconvénient, on peut employer sans essai préalable le réactif livré par les fabricants.

Par voie humide, le carbonate d'ammoniaque sert principalement pour précipiter le plomb contenu dans les dissolutions neutres ou peu acides. De tous les métaux, le plomb est celui qui est précipité le plus nettement par le réactif ammoniacal; pour la baryte, la strontiane et la chaux, la précipitation exige beaucoup plus de temps, elle est toujours bien moins nette. Pour l'emploi par voie humide, la présence d'un peu de chlorhydrate dans le réactif est encore sans inconvénients, au moins lorsqu'il s'agit seulement de séparer le plomb à l'état de carbonate. Dans quelques cas spéciaux il est nécessaire que la liqueur de laquelle le plomb est séparé ne contienne pas d'acide chlorhydrique; il faut alors, mais seulement alors, examiner le carbonate d'ammoniaque, et vérifier qu'il ne contient pas d'autres sels ammoniacaux.

L'examen du réactif peut se faire très-rapidement et simplement; on chauffe quelques grammes du carbonate dans une capsule ou sur une feuille de platine, à une température comprise entre 100 et 110 degrés; on observe s'il se volatilise rapidement, ce qui est la meilleure preuve de l'absence du sulfate et du phosphate d'ammoniaque, sels qui se trouvent, du reste, très-rarement dans le carbonate vendu comme pur. On ne doit employer que le réactif qui ne laisse aucun résidu dans cette première expérience; il faut ensuite constater par une seconde opération que le carbonate ne renferme pas de chlorhydrate; on en dissout un poids un peu fort, de 5 à 6 grammes, dans l'eau légèrement acidulée par l'acide azotique, on verse de l'azotate d'argent, et on vérifie s'il se produit un précipité appréciable.

L'analyse complète du carbonate d'ammoniaque plus ou moins

pur présente un intérêt purement scientifique ; elle se réduit à déterminer, dans des opérations distinctes, les acides et l'ammoniaque, en employant les procédés indiqués dans notre premier volume.

OXALATE D'AMMONIAQUE.

L'oxalate d'ammoniaque est presque constamment employé dans les analyses ; c'est le seul réactif qui précipite complètement et facilement la chaux, et cette base se trouve dans la plupart des substances minérales. L'oxalate précipite encore un assez grand nombre d'oxydes, notamment la baryte, la strontiane, l'yttria, etc.

Dans tous les cas où il est nécessaire d'employer l'oxalate d'ammoniaque, il faut en mettre un assez grand excès relativement à la quantité de chaux, baryte, etc., qu'il s'agit de précipiter ; il est donc essentiel que le réactif soit parfaitement pur, et il convient de l'examiner avec soin avant de s'en servir.

L'oxalate d'ammoniaque est préparé de diverses manières par les fabricants de produits chimiques ; quelquefois ils emploient comme matières premières les résidus des raffineries, qui contiennent des alcalis, de la magnésie, de la silice, de l'acide phosphorique, etc... Une partie de ces corps se retrouve dans l'oxalate cristallisé ; ils ne peuvent pas en être séparés complètement par des cristallisations multipliées, même quand on a l'attention de fractionner les produits à chaque opération.

On n'est certain de la pureté du réactif que lorsqu'on a vérifié qu'il ne laisse aucun résidu par calcination lente et modérée ; il ne peut alors renfermer qu'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, sel dont la présence est généralement sans inconvénients.

Il convient d'opérer la calcination sur 35 ou 40 grammes d'oxalate, et de répéter cette opération sur des parties différentes du réactif cristallisé, afin d'être plus certain de l'absence de tout résidu, et de se tenir en garde contre l'hétérogénéité des cristaux.

Lorsque l'oxalate laisse un résidu sensible, on ne doit pas chercher à le purifier ; mais il faut l'analyser, afin de savoir quels sont les corps étrangers qui sont introduits dans l'analyse, et de vérifier jusqu'à quel point ces corps sont nuisibles pour les séparations et pour les dosages qui sont à effectuer.

Cette analyse qualitative assez délicate est faite en partie sur

l'oxalate lui-même, en partie sur le résidu de la calcination.

En opérant sur les cristaux on dose les acides chlorhydrique et sulfurique ; mais, pour la silice, l'acide phosphorique, la chaux, la magnésie, les alcalis, il vaut mieux examiner le résidu de la calcination modérée de 150 ou 200 grammes de l'oxalate proposé. On n'a pas ordinairement à chercher l'acide phosphorique quand le résidu contient de la chaux ou de la magnésie ; on n'a même pas à s'occuper de la chaux, car il ne peut y avoir dans les cristaux de l'oxalate de chaux, ou bien des phosphates insolubles, que si la préparation du réactif a été faite sans soins : par exemple, si on a négligé de laisser la liqueur devenir parfaitement claire avant de la soumettre à la cristallisation.

Ainsi donc, en supposant que la fabrication ait été faite avec les soins convenables, on doit chercher dans le résidu : la silice, les alcalis fixes et la magnésie ; ou bien la silice, les alcalis et l'acide phosphorique. C'est seulement quand l'apparence du réactif fait présumer une préparation défectueuse qu'il faut opérer dans l'hypothèse que le résidu contient en même temps de l'acide phosphorique, de la chaux et de la magnésie. Considérons le cas le plus complexe, il sera facile de comprendre quelles simplifications peut admettre l'analyse dans les cas moins compliqués.

Le résidu pouvant contenir : silice, acide phosphorique, acide sulfurique, chaux, magnésie, alcalis fixes, on opère de la manière suivante :

On traite par l'acide azotique, on évapore à sec, et on reprend par l'acide azotique ; on sépare ainsi la silice, qui se trouve assez fréquemment en quantité appréciable ; il faut alors la peser avec les précautions ordinaires.

On ajoute un faible excès d'acide sulfurique à la liqueur azotique, on évapore de manière à chasser l'acide azotique et la plus grande partie de l'eau, on ajoute un peu de sulfate d'ammoniaque et de l'alcool. Si la partie insoluble est notable, on cherche à y reconnaître la chaux et la magnésie par les procédés que nous indiquerons dans les chapitres suivants. Dans la liqueur alcoolique on verse une certaine quantité d'eau, on chasse l'alcool par la chaleur, et on cherche à constater la présence ou l'absence de l'acide phosphorique par le sulfate de magnésie ammoniacal.

Quant aux alcalis, leur présence est assez nettement indiquée par la fusibilité du résidu donné par la calcination de l'oxalate

lui-même ; lorsque ce caractère devient insuffisant par suite de l'impureté de l'oxalate, par exemple, lorsqu'il contient beaucoup de magnésie, on peut essayer les opérations suivantes :

On calcine de nouveau un poids considérable d'oxalate, on traite le résidu comme nous l'avons dit précédemment, par l'acide azotique et l'évaporation à sec, pour séparer la silice ; à la liqueur azotique on ajoute un peu d'azotate de baryte, et on sature par l'ammoniaque ; on précipite ainsi tout l'acide phosphorique ainsi que l'acide sulfurique : on sépare le précipité par filtration. Les alcalis se trouvent alors dans une liqueur azotique qui renferme un peu de baryte, de chaux et de magnésie. Il faut transformer les azotates en oxalates, ainsi que nous l'avons déjà indiqué dans une circonstance analogue ; mais il faut ici prendre des précautions spéciales pour limiter le plus possible la quantité d'acide oxalique ; cet acide n'étant jamais rigoureusement pur, le résultat de la recherche qualitative serait incertain si on devait en employer une proportion comparable à celle de l'oxalate que l'on examine.

On évapore à sec la liqueur azotique, on chauffe le résidu au rouge sombre, dans une capsule d'argent, afin de décomposer la majeure partie des azotates ; on reprend par l'eau et l'acide oxalique, puis on recommence l'évaporation à sec et la calcination. En traitant par l'eau, on laisse insolubles les trois terres alcalines, à l'état caustique ou à l'état de carbonates ; les alcalis seuls sont dissous ; on constate leur présence en évaporant la liqueur à siccité. On obtient ordinairement un résidu trop faible pour qu'on puisse le peser, et même pour qu'il soit possible de reconnaître autrement qu'au chalumeau s'il renferme de la potasse ou de la soude, ou bien les deux alcalis en même temps.

Toutes ces opérations sont celles de l'analyse quantitative, et doivent être faites avec le même soin que s'il s'agissait réellement de peser les corps étrangers que contient l'oxalate ; il est généralement inutile de faire les pesées, même lorsque les différents corps sont en proportion appréciable. Lorsque le réactif est trop impur, il faut éviter de l'employer pour des analyses exactes ; s'il est impossible de s'en procurer de plus pur, on doit chercher à le purifier au laboratoire par des cristallisations.

L'analyse exacte de l'oxalate d'ammoniaque ne peut avoir d'intérêt qu'au point de vue théorique, pour déterminer sa composition : elle doit être faite sur des cristaux parfaitement purs

et secs. Elle exige deux opérations : l'une pour doser l'acide oxalique, l'autre pour évaluer l'ammoniaque.

Pour la première, on dissout 2 grammes d'oxalate dans l'eau, et on verse dans la liqueur un petit excès d'une dissolution ammoniacale parfaitement claire d'azotate de chaux; on chauffe pendant plusieurs heures à une température voisine de 100 degrés, et on laisse le précipité d'oxalate de chaux se rassembler au fond de la fiole par un repos prolongé. La fiole doit être remplie d'eau distillée, bouillie; elle est maintenue bien bouchée pour éviter l'absorption de l'acide carbonique de l'atmosphère. On reçoit l'oxalate de chaux sur un filtre, on le lave à l'eau chaude, on le sèche et on le calcine; on pèse la chaux caustique ainsi obtenue, et d'après son poids on calcule l'acide oxalique.

Pour déterminer l'ammoniaque, il faut dissoudre 2 grammes de l'oxalate dans l'eau, chasser l'ammoniaque par la potasse, en chauffant progressivement; l'alcali volatil est recueilli dans l'acide chlorhydrique étendu; on ajoute du chlorure de platine et de l'alcool, et on pèse le chlorure double de platine. Ce dosage n'est pas très-exact; il est difficile de conduire la volatilisation de l'ammoniaque avec assez de lenteur pour que la combinaison avec l'acide chlorhydrique se fasse sans une vivacité trop grande; on est exposé à perdre un peu de chlorhydrate d'ammoniaque par volatilisation. De plus, la liqueur chlorhydrique est très-étendue et ne peut être concentrée par évaporation. Dans ces conditions, l'alcool, même ajouté en très-grand excès, ne produit pas l'insolubilité complète du chlorure double; on doit donc trouver moins d'ammoniaque que n'en contient l'oxalate.

Il est peut-être possible d'obtenir une évaluation plus exacte en suivant une marche un peu différente; en opérant sur 1 gramme d'oxalate dissous dans l'eau, on met encore l'ammoniaque en liberté par l'action de la potasse, mais on reçoit l'ammoniaque volatilisée dans l'acide sulfurique très-étendu d'eau. En déterminant le titre de l'acide sulfurique avant et après l'expérience, on a les éléments nécessaires pour évaluer l'ammoniaque absorbée. Il n'y a plus alors les causes de perte qui empêchent d'avoir le dosage exact de l'alcali volatil par le poids du chlorure double de platine; mais on doit reprocher à ce procédé, ainsi que nous l'avons déjà dit dans notre premier volume, qu'il donne seulement une évaluation par différence, et qu'on n'est averti par aucun ca-

ractère des erreurs qui peuvent être commises dans son application.

Dans les deux cas, bien que le dosage de l'acide oxalique soit à peu près exact, on ne peut pas calculer l'ammoniaque d'après la différence entre les poids de l'oxalate et de l'acide oxalique, parce qu'on n'est pas certain d'enlever par dessiccation la totalité de l'eau de cristallisation ; cette différence n'est pas une vérification pour le dosage de l'ammoniaque à l'état de chlorure double, ou pour son évaluation d'après la diminution du titre de l'acide sulfurique.

SULFATES D'AMMONIAQUE.

On emploie dans les analyses le sulfate neutre et le bisulfate d'ammoniaque. Le premier sert principalement, dans la séparation de l'acide phosphorique d'avec la magnésie et l'alumine, à former des sulfates doubles insolubles dans l'alcool ; le sel d'ammoniaque est employé dans une liqueur sulfurique un peu acide, et par conséquent il n'est pas nécessaire qu'il soit parfaitement neutre. Le bisulfate sert par voie sèche pour attaquer certains minéraux, par exemple le fer titané ; il peut être remplacé sans inconvénient par un mélange de sulfate neutre et d'acide sulfurique.

Les fabricants de produits chimiques fournissent ordinairement les deux sulfates assez purs pour qu'il soit inutile de les essayer ; ils renferment seulement des traces d'alcalis fixes, tellement faibles, qu'il serait impossible de les constater ; la présence de ces alcalis est, du reste, sans inconvénients dans les divers emplois des sulfates d'ammoniaque.

L'analyse de ces composés doit être faite seulement lorsqu'on veut déterminer leur composition exacte, exclusivement au point de vue scientifique ; il faut alors évaluer, dans des opérations séparées, l'acide sulfurique et l'ammoniaque, et calculer l'eau par différence.

L'acide sulfurique est dosé très-exactement, et pesé à l'état de sulfate de baryte ; pour l'ammoniaque, il faut opérer absolument comme nous l'avons indiqué en traitant de l'oxalate. Lorsqu'on pèse le chlorure double de platine on n'obtient qu'une approximation, on a toujours une évaluation trop basse. En calculant l'ammoniaque d'après la diminution de titre de l'acide sulfurique,

on arrive à une évaluation plus exacte, à la condition, bien entendu, que l'opérateur soit parfaitement habitué à ce genre d'expérience.

Observation. — Dans un grand nombre d'analyses on obtient des dissolutions contenant des sels ammoniacaux, qu'il est nécessaire d'expulser avant de procéder aux séparations et aux dosages; on ne peut y arriver que par l'évaporation à sec, et par la calcination du résidu. Tant que la dissolution renferme seulement des acides carbonique, oxalique, azotique, chlorhydrique, il est très-facile d'atteindre le résultat désiré : il faut seulement éviter une volatilisation trop rapide, et les pertes des sels fixes qui en seraient la conséquence, en conduisant l'opération avec une lenteur convenable. Lorsque la dissolution contient de l'acide sulfurique il est, au contraire, à peu près impossible de se débarrasser de l'ammoniaque sans s'exposer à perdre une partie des sels fixes, le sulfate d'ammoniaque ne se décomposant qu'à une température très-élevée, et toujours en donnant lieu à des projections assez vives. Aussi est-il nécessaire de précipiter d'abord l'acide sulfurique avant de procéder à l'évaporation à sec. Nous avons déjà insisté sur ce point, et nous rappellerons encore par la suite la nécessité de la précipitation préalable de l'acide sulfurique; en négligeant cette précaution on compromet presque toujours l'analyse.

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE.

Le chlorhydrate d'ammoniaque, ou *sel ammoniac*, est assez rarement employé comme réactif; on s'en sert quelquefois pour augmenter un peu la solubilité du chlorure de plomb, et pour l'empêcher de cristalliser par refroidissement dans des liqueurs chlorhydriques: on l'utilise plus souvent pour former avec divers oxydes, la magnésie, l'oxyde de manganèse, etc., des sels doubles indécomposables par l'ammoniaque en excès. Nous indiquerons plus tard dans quelles limites l'emploi du sel ammoniac peut être efficace; nous dirons ici seulement que, pour ces divers usages, il est très-facile de produire le chlorhydrate d'ammoniaque en combinant ensemble de l'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique, l'un ou l'autre des deux corps étant en excès, suivant la nature de la dissolution sur laquelle le sel ammoniac doit agir.

Le sel ammoniac qu'on trouve dans le commerce est rarement pur, il contient presque toujours un peu de sulfate et de phosphate

d'ammoniaque. Il est facile de le purifier par des sublimations successives, faites à une température très-modérée, le sulfate et le phosphate n'étant pas sensiblement volatils, et le chlorhydrate étant sublimable à une douce chaleur.

On n'a aucun intérêt scientifique à faire l'analyse du sel ammoniac impur ; quant à l'analyse du chlorhydrate pur, elle ne présente aucune difficulté, et peut être faite avec une exactitude suffisante en deux opérations. Dans l'une on dose le chlore en le précipitant à l'état de chlorure d'argent ; dans l'autre on pèse le chlorure double de platine, précipité dans une dissolution très-concentrée de sel ammoniac par le chlorure de platine et l'alcool. Nous devons cependant faire observer que les deux pesées ne suffisent pas pour établir la formule généralement admise $AzH^{\cdot}Cl$; on peut seulement vérifier que les nombres obtenus dans l'analyse concordent assez bien avec l'hypothèse que représente cette formule, d'un radical organique dont les combinaisons diverses se comportent à peu près comme les composés correspondants des métaux alcalins.

PHOSPHATE D'AMMONIAQUE.

Le phosphate d'ammoniaque est employé très-rarement pour précipiter la magnésie, et seulement lorsqu'on n'a pas à sa disposition du phosphate de soude suffisamment pur. Le réactif que livrent les fabricants est ordinairement assez pur pour être utilisé sans examen préalable. Il faut l'employer en proportion très-limitée, dans des liqueurs un peu étendues et peu chargées d'ammoniaque, parce qu'il est très-peu soluble dans les liqueurs qui contiennent beaucoup d'ammoniaque libre.

Dans l'industrie on se sert du phosphate d'ammoniaque seul, ou du phosphate mélangé avec du borate ou du silicate, pour préserver les étoffes de l'incendie. On plonge les étoffes dans une dissolution plus ou moins concentrée de ces divers sels, et par là leur aspect extérieur ne se trouve pas changé d'une manière trop sensible. Lorsque les étoffes ainsi préparées se trouvent soumises à une température très-élevée, l'ammoniaque se volatilise, en même temps que la matière organique des tissus se décompose et se charbonne ; les acides minéraux forment à la surface un vernis qui s'oppose à l'inflammation.

Il peut être utile ou curieux d'examiner la dissolution des sels

ammoniacaux employés pour cet usage ; cet examen entraîne à des opérations assez délicates. Il faut chercher et doser l'ammoniaque, les acides phosphorique, silicique et borique ; il est nécessaire de constater la présence ou l'absence de l'acide carbonique, de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique, et de petites quantités d'alcalis fixes. Les opérations de l'analyse qualitative étant les mêmes que celles qui doivent être faites pour les dosages, il faut procéder comme si la liqueur contenait réellement tous les corps énoncés plus haut, et chercher à les déterminer avec exactitude.

1° On dose l'acide carbonique en traitant un volume déterminé de la liqueur par l'acide chlorhydrique, en chauffant peu à peu jusqu'à l'ébullition, et en recevant le gaz dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium ; on pèse le carbonate de baryte.

2° On acidifie par l'acide azotique un certain volume de la liqueur ; on étend d'eau et on laisse pendant quelques jours en repos, afin de faciliter le dépôt de la silice, dans le cas où la liqueur proposée en renferme une quantité appréciable ; on sépare le précipité, et on verse de l'azotate d'argent ; on calcule l'acide chlorhydrique, s'il y a lieu, d'après le poids du chlorure d'argent.

3° On précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium, en prenant des précautions analogues ; on acidifie la liqueur par l'acide chlorhydrique, on étend d'eau, et on laisse la silice se déposer par un repos prolongé ; en opérant ainsi, il n'est pas utile de tenir compte de la petite quantité de silice qui peut se trouver avec le sulfate de baryte.

4° L'évaluation de l'acide phosphorique offre de plus grandes difficultés ; il faut d'abord acidifier par l'acide azotique, évaporer lentement à siccité, et reprendre par l'acide azotique. On sépare ainsi la silice, et on la pèse lorsqu'elle se trouve en quantité suffisante : de plus on expulse la majeure partie de l'ammoniaque par suite de la décomposition de l'azotate. On évapore de nouveau la liqueur, et on calcine doucement le résidu, dans le but de détruire l'acide azotique ; on traite ensuite la matière calcinée par une dissolution faible de potasse, par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique ; on évapore et on chauffe peu à peu jusqu'au rouge sombre. Il ne reste plus alors d'acide borique dans le résidu ; on le traite par l'eau, et on précipite l'acide phosphorique

par le sulfate de magnésic ammoniacal ; on pèse l'acide phosphorique à l'état de phosphate de magnésie.

5° Pour évaluer les alcalis fixes, il faut d'abord séparer la silice par l'acide azotique, l'évaporation à sec, et la reprise par l'acide azotique. On évapore de nouveau à sec, afin de détruire au moins une partie de l'acide azotique ; on reprend par l'eau et on ajoute à la liqueur un faible excès de baryte pure ; on évapore encore une fois, et on reprend par l'eau. La dissolution ne contient plus ni acide phosphorique ni acide sulfurique, elle renferme seulement les alcalis, un peu de baryte, de l'acide azotique, et peut-être une faible proportion d'acide borique. On la traite par l'acide sulfurique, on sépare le précipité de sulfate de baryte. On évapore à sec la liqueur filtrée, et on calcine le résidu au rouge très-vif. On peut considérer la matière calcinée comme ne contenant que des sulfates alcalins, et négliger les traces d'acide borique qu'elle peut encore contenir. Dans ces opérations si multipliées il est impossible d'éviter les pertes ; la détermination des alcalis est plutôt qualitative que quantitative. Il faudrait d'ailleurs analyser encore les sulfates, peser l'acide sulfurique contenu, et séparer la soude de la potasse, pour obtenir des renseignements un peu complets sur la composition de la liqueur proposée.

6° L'évaluation de l'acide borique est encore plus difficile que celle des alcalis, ou, pour mieux dire, elle est tout à fait impossible. Pour reconnaître la présence de cet acide, il faut d'abord chasser l'ammoniaque en évaporant un volume un peu grand de la liqueur, après avoir mis en suspension un excès d'hydrate de plomb ; le liquide, amené en consistance sirupeuse, est légèrement acidulé par l'acide sulfurique, étendu avec de l'alcool, et enfin enflammé. La présence de l'acide borique est indiquée par la couleur verte de la flamme, et encore ne doit-on admettre le résultat comme bien certain que lorsque la coloration verte est très-prononcée ; une légère teinte verdâtre pourrait provenir des chlorures alcalins.

Il ne peut, du reste, y avoir d'incertitude, parce que la liqueur, d'après sa destination, ne contient pas de borates ou bien en renferme une proportion très-notable.

Lorsque cette expérience qualitative a constaté la présence de l'acide borique, on est fort embarrassé pour déterminer cet acide ; on ajoute à un certain volume de la liqueur un petit excès d'hy-

drate de plomb, contenant un poids connu d'oxyde anhydre, on évapore à sec en agitant constamment, on chauffe le résidu un peu au-dessus du rouge sombre, dans une capsule de platine, tarée d'avance. On pèse après refroidissement; l'augmentation du poids de la capsule comprend : les alcalis, l'oxyde de plomb, l'acide borique, l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, la silice et le chlore. Comme ce dernier se trouve à l'état de chlorure, il en résulte une cause d'erreur dans les calculs suivants. On traite cette matière d'abord par l'acide fluorhydrique, ensuite par l'acide sulfurique; on évapore et on calcine au rouge; on expulse par là la silice, l'acide borique et le chlore.

La matière calcinée contient les alcalis et l'oxyde de plomb, à l'état de sulfates et de phosphates. Il est nécessaire de doser l'acide sulfurique qu'elle renferme, afin de pouvoir calculer, d'après les poids connus des alcalis, de l'acide phosphorique et de l'oxyde de plomb, le poids de l'acide borique, de l'acide silicique et du chlore qui ont été volatilisés. Connaissant d'ailleurs les proportions de l'acide silicique et du chlore, on a l'acide borique par différence.

Les causes d'erreur sont très-nombreuses, elles sont tellement évidentes, qu'il nous paraît inutile d'insister; on ne peut même pas espérer, pour l'acide borique, une approximation douteuse.

MÉTAUX ALCALINS TERREUX.

CHAPITRE IV

BARIUM. Ba = 856,88.

Le barium est peu connu et n'est jamais employé à l'état métallique ; il forme avec l'oxygène deux combinaisons, le protoxyde ou *baryte*, et le bioxyde. Le premier est une base extrêmement énergique et donne des sels très-stables, dont la composition a très-souvent servi de point de départ au calcul des équivalents d'un grand nombre d'acides. Le second est utilisé dans les laboratoires pour la préparation de l'eau oxygénée, et dans diverses circonstances pour la production de l'oxygène ; nous nous occuperons seulement de la baryte, la seule des deux combinaisons qui se présente dans les analyses.

Le barium ne forme avec le chlore qu'un seul composé ; le chlorure est fréquemment employé pour la précipitation de l'acide sulfurique.

On n'a produit jusqu'ici qu'une seule combinaison du barium avec le soufre ; le sulfure, obtenu en décomposant le sulfate par le charbon, sert exclusivement à la préparation de l'hydrogène sulfuré.

La baryte existe dans un certain nombre de minéraux ; elle forme deux espèces minérales principales, le sulfate et le carbonate de baryte.

§ 1. — Protoxyde de barium ou baryte. BaO.

La baryte est connue à l'état anhydre et à l'état d'hydrate. La baryte anhydre est à peu près infusible, et doit être conservée dans des flacons parfaitement bouchés, car elle a pour l'eau une affinité très-grande ; exposée à l'air humide, elle attire rapidement l'eau et l'acide carbonique. L'hydrate, auquel on attribue

la formule $BaO+HO$, est fusible au rouge, et peut être coulé en plaques, à peu près comme les hydrates alcalins.

La baryte est notablement soluble dans l'eau, surtout à la température de l'ébullition ; sa solubilité est assez grande pour qu'on y ait égard dans les analyses. La baryte chauffée au contact de l'air absorbe aisément l'oxygène et l'acide carbonique, et se transforme en bioxyde et en carbonate ; quelques chimistes admettent que la proportion de carbonate est d'autant plus grande qu'on a prolongé davantage l'expérience, et sont portés à penser que l'acide carbonique, même en aussi faible proportion que dans l'air atmosphérique, peut décomposer au moins partiellement le bioxyde de barium.

D'après cela, on admet généralement qu'à une température élevée, supérieure au rouge sombre, la baryte a plus d'affinité pour l'acide carbonique que pour l'oxygène.

Ce fait est bien loin d'être démontré, car le carbonate de baryte, chauffé longtemps sous le moufle au-dessous du rouge vif, abandonne une partie de son acide carbonique ; le carbonate longtemps calciné contient toujours une proportion appréciable de bioxyde de barium, proportion d'autant plus grande que la calcination a été plus prolongée.

La baryte contient :

Barium.....	89,54
Oxygène.....	10,46
	<hr/>
	100,00

L'hydrate $BaO+HO$ renferme :

Baryte.....	89,47
Eau.....	10,53
	<hr/>
	100,00

La baryte est une base presque aussi énergique que la soude et la potasse, et peut même leur enlever certains acides, avec lesquels elle forme des sels insolubles ; les alcalis décomposent aisément les sels solubles de baryte. Dans les deux cas, il est probable que l'insolubilité du sel de baryte ou la faible solubilité de la baryte hydratée sont les causes dominantes des décompositions, et, dans l'état actuel de la science, il serait bien difficile de classer, d'une manière certaine, ces bases, d'après leur énergie alcaline.

SELS DE BARYTE.

La baryte forme des sels solubles seulement avec un petit nombre d'acides minéraux et organiques, notamment avec les acides azotique et chlorhydrique ; elle produit des sels insolubles ou peu solubles dans l'eau, avec les acides sulfurique, carbonique, chromique, hydrofluosilicique, phosphorique, arsénique, etc. La plupart d'entre eux se dissolvent avec facilité dans les acides azotique et chlorhydrique étendus.

Carbonate. — Le carbonate neutre naturel et le même composé produit artificiellement et fortement desséché sont tout à fait insolubles dans l'eau, et ne se dissolvent qu'avec une certaine lenteur dans l'eau chargée d'acide carbonique. Le carbonate obtenu par double décomposition, et encore humide, est au contraire rapidement soluble dans cet acide ; la dissolution se trouble quand on la chauffe à l'ébullition, et laisse en très-peu de temps déposer la totalité du carbonate neutre.

Les acides azotique et chlorhydrique étendus dissolvent le carbonate de baryte, avec une effervescence plus ou moins vive suivant l'état d'agrégation du carbonate ; les mêmes acides concentrés exercent une action beaucoup moins vive, et surtout moins complète ; cela tient à ce que l'azotate et le chlorure sont à peine solubles dans les acides concentrés.

Le carbonate de baryte récemment précipité est extrêmement divisé ; il passe en partie à travers les pores du papier quand on cherche à le recueillir trop tôt sur un filtre, sans avoir eu la précaution de le rassembler, et de lui donner une certaine consistance, par une ébullition de quelques heures ou par un repos très-prolongé.

Le carbonate de baryte, chauffé à l'abri du contact de l'air, résiste parfaitement à la température du rouge vif ; au contraire, lorsqu'il est calciné dans une atmosphère oxydante, par exemple sous le moufle d'un four de coupelle, il se transforme partiellement en bioxyde de barium.

Azotate. — L'azotate est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide azotique concentré ; il cristallise avec plus de facilité dans les liqueurs un peu acides que dans une dissolution neutre. Sa dissolution peut être évaporée à sec, et le résidu maintenu longtemps à 200 degrés sans que le sel se décompose. Cependant, en présence des azotates de fer, d'alumine, etc., qui ne résistent pas

à cette température, l'azotate de baryte se décompose au moins en partie. Dans tous les cas, on obtient sa décomposition complète en le chauffant longtemps au rouge sombre.

Chlorure de barium. — Le chlorure est, comme l'azotate, soluble dans l'eau et peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré; il se produit un précipité blanc, cristallin, très-abondant, quand on verse du chlorure de barium ou de l'azotate de baryte dans les acides chlorhydrique et azotique peu étendus d'eau; ce précipité disparaît immédiatement quand on ajoute à l'acide une quantité d'eau suffisante. Lorsqu'on évapore à sec la dissolution du chlorure, il y a toujours entraînement partiel du sel par la vapeur d'eau; la perte est à peu près négligeable quand l'évaporation est poussée avec une grande lenteur. Le chlorure desséché peut être chauffé très-fortement dans l'air sec sans éprouver de décomposition, il n'est pas aussi volatil que les chlorures alcalins.

Sulfate. — Le sulfate de baryte naturel, le sulfate artificiel fortement desséché ou calciné, sont tout à fait insolubles dans l'eau, dans les acides azotique et chlorhydrique étendus; ils se rassemblent rapidement au fond des liqueurs, même lorsqu'ils ont été très-finement porphyrisés. Le sulfate obtenu par double décomposition est extrêmement divisé, il reste en partie en suspension dans la liqueur et la rend laiteuse; on ne peut le recevoir sur un filtre qu'après lui avoir donné de la cohésion par une ébullition prolongée. Il est un peu soluble dans l'acide azotique, surtout à une température voisine de 100 degrés; il peut être considéré comme nettement insoluble dans l'acide chlorhydrique très-étendu et froid. Quand il a été produit en présence de l'acide acétique, il se rassemble avec une extrême lenteur, et il n'est peut-être pas aussi nettement insoluble que dans les liqueurs chlorhydriques. Son insolubilité est encore moins nette dans les dissolutions qui contiennent d'autres acides organiques formant des sels solubles avec la baryte. Le sulfate de baryte est d'ailleurs très-notablement soluble dans l'acide sulfurique un peu concentré, et même dans l'acide étendu d'eau.

Oxalate. — L'oxalate produit par double décomposition est insoluble dans l'eau pure, mais un peu soluble dans un grand nombre de dissolutions salines, notamment dans les sels ammoniacaux et dans les sels alcalins; il se dissout rapidement dans les acides azotique et chlorhydrique faibles, et partiellement ou

complètement dans l'acide acétique étendu, dans l'acide oxalique et dans plusieurs acides organiques. On le produit ordinairement dans des liqueurs ammoniacales peu concentrées; il est alors très-divisé et reste en suspension plus longtemps que le sulfate; il a également plus de tendance à traverser les pores du papier. Par calcination au contact de l'air, au rouge sombre, on le décompose et on le transforme assez facilement en carbonate; au rouge et sous le moufle, on obtient un mélange de carbonate de baryte et de bioxyde.

Chromate. — Le chromate neutre de baryte est d'un jaune presque blanc lorsqu'il est produit par double décomposition; il est tout à fait insoluble dans l'eau, et se rassemble avec plus de rapidité que le sulfate; il se dissout aisément dans les acides azotique et chlorhydrique, même très-étendus, et généralement dans tous les acides qui forment des sels solubles avec la baryte. Dans ces dissolutions, l'acide chromique éprouve de la part des acides les mêmes actions que s'il n'était pas combiné avec la baryte. Le chromate est, du reste, très-stable; on peut le chauffer assez fortement sans le décomposer.

Phosphate. — La baryte et l'acide phosphorique forment entre eux plusieurs composés; celui qu'on obtient le plus ordinairement par double décomposition contient 2 équivalents de base pour 1 équivalent d'acide; il est assez nettement insoluble dans l'eau, et se dissout avec facilité dans les acides faibles. Les dissolutions un peu concentrées des sels alcalins, des sels ammoniacaux, principalement des chlorures, en dissolvent une proportion très-appreciable; il n'est pas nettement insoluble en présence des matières organiques.

Il est indécomposable par la chaleur qui lui fait perdre en grande partie sa facile solubilité dans plusieurs acides organiques étendus; après une forte calcination il est encore soluble dans les acides azotique et chlorhydrique faibles; il ne se dissout plus sensiblement dans les dissolutions salines.

L'arséniacé correspondant possède à peu près les mêmes propriétés.

Silicates. — La baryte forme avec l'acide silicique, par voie humide et par voie sèche, des composés assez nombreux, mais fort mal étudiés jusqu'à présent; ceux qui sont préparés par voie sèche ne paraissent éprouver aucune altération quand on les met

en présence de l'eau à la température ordinaire ; à l'aide de la chaleur, la vapeur d'eau ne leur enlève qu'une faible proportion de la base. Les silicates préparés par voie humide sont un peu plus facilement décomposés par l'eau, qui leur enlève à la longue une partie de la baryte ; l'action de l'eau est infiniment plus faible que celle qu'elle exerce sur les silicates des alcalis fixes. La plupart des acides, minéraux et organiques, décomposent les silicates de baryte préparés par voie humide, et même les silicates produits par voie sèche, qui ne contiennent pas une trop forte proportion d'acide silicique. La silice, séparée de sa combinaison avec la baryte, reste en totalité ou seulement en partie dissoute dans la liqueur acide ; on peut, en général, lui enlever assez nettement sa solubilité par l'évaporation à sec.

Hydrofluosilicate. — L'hydrofluosilicate est insoluble dans l'eau, dans l'acide hydrofluosilicique en excès, dans les acides azotique et chlorhydrique très-étendus ; il est notablement soluble dans ces deux derniers acides un peu concentrés ; il est complètement décomposé par l'acide sulfurique à l'aide de la chaleur ; mais il faut évaporer à sec, et chauffer jusqu'au rouge sombre, pour être certain de transformer complètement l'hydrofluosilicate en sulfate.

CARACTÈRES PRINCIPAUX. — Nous considérons, pour exposer les principaux caractères des dissolutions de baryte, les sels qui se présentent le plus ordinairement dans les opérations analytiques, l'azotate et le chlorure.

Dans une dissolution neutre ou acide de baryte, les alcalis caustiques produisent un précipité blanc, très-volumineux, de baryte hydratée ; le précipité est entièrement soluble dans une très-grande quantité d'eau, pourvu que les alcalis employés ne contiennent pas trace de carbonates et de sulfates, et que le contact de l'air ait été soigneusement évité.

La solubilité de l'hydrate de baryte est assez grande pour qu'on ne puisse pas considérer la précipitation comme complète dans les analyses, même lorsqu'on opère sur des dissolutions concentrées.

Les carbonates neutres alcalins, versés dans une dissolution neutre de baryte, produisent immédiatement un précipité blanc de carbonate neutre de baryte ; une partie se dépose au fond du vase, l'autre partie reste assez longtemps en suspension dans la

liqueur. En chauffant pendant quelque temps à l'ébullition on rassemble très-bien le précipité, et on peut ensuite le recevoir sur un filtre; la précipitation est complète. Dans les dissolutions acides, les carbonates neutres alcalins produisent également, à froid, un précipité blanc; mais l'acide carbonique libre retient dans la dissolution une proportion de baryte variable avec la manière d'opérer; il faut porter la liqueur à l'ébullition pour avoir la totalité de la baryte à l'état de carbonate insoluble.

Les bicarbonates alcalins se comportent comme les carbonates neutres, versés à froid dans une dissolution de baryte un peu acide.

Le carbonate d'ammoniaque, dans une dissolution neutre, agit de la même manière; il produit un précipité abondant, mais la décomposition du sesquicarbonate d'ammoniaque donne de l'acide carbonique libre, qui retient dissoute une petite quantité de baryte; il suffit, du reste, de chauffer pendant quelque temps à l'ébullition pour obtenir la précipitation complète. Lorsqu'on fait agir à froid le carbonate d'ammoniaque sur une liqueur qui renferme une très-petite proportion de baryte, il ne se forme pas immédiatement de précipité, surtout lorsque la liqueur est acide; à la longue, il se manifeste un trouble léger, à mesure que l'acide carbonique se dégage; en chauffant à 100 degrés on détermine plus rapidement la précipitation du carbonate de baryte.

L'ammoniaque parfaitement exempt de sulfate, de carbonate, etc., ne produit aucun précipité dans les sels de baryte; la dissolution ammoniacale, exposée au contact de l'air, absorbe l'acide carbonique, et l'on voit au bout d'un certain temps se déposer du carbonate de baryte.

L'oxalate d'ammoniaque, versé dans une dissolution neutre ou ammoniacale de baryte, donne un précipité blanc qui se dépose avec une grande lenteur, même lorsqu'on chauffe à l'ébullition. La précipitation est à peu près complète lorsqu'on opère sur l'azotate de baryte; elle l'est un peu moins lorsque la liqueur renferme de l'acide chlorhydrique, le sel ammoniac retient en dissolution une portion de l'oxalate de baryte.

L'oxalate de baryte précipité se dissout très-rapidement quand on acidifie la liqueur par l'acide chlorhydrique, par l'acide azotique, et même par l'acide oxalique; ce dernier est un dissolvant beaucoup moins actif que les deux premiers. L'acide acétique

dissout plus difficilement encore l'oxalate de baryte ; cependant on ne doit jamais chercher à précipiter la baryte par l'oxalate d'ammoniaque dans une liqueur acétique, même très-faiblement acide, comme on le fait quelquefois pour la chaux.

L'acide oxalique précipite très-incomplètement la baryte, même dans ses dissolutions rigoureusement neutres ; souvent même il ne se forme aucun précipité quand la proportion de baryte est faible ; en saturant l'acide par l'ammoniaque, on détermine la séparation plus ou moins complète de l'oxalate de baryte ; on rentre alors dans le cas précédemment considéré, de l'oxalate d'ammoniaque agissant sur une liqueur ammoniacale.

L'acide sulfurique très-étendu précipite la baryte à l'état de sulfate de toutes ses dissolutions, neutres ou acides. Le précipité se forme de suite lorsque la dissolution contient une quantité un peu notable de baryte, et quand elle ne renferme pas de matières organiques ; en présence de ces matières, ou dans une liqueur qui ne renferme que très-peu de baryte, le trouble blanc ou le précipité ne se forme dans la liqueur qu'au bout d'un temps plus ou moins long. Dans tous les cas, le sulfate reste en suspension dans la liqueur et la rend laiteuse ; elle ne s'éclaircit qu'à la longue ou par une ébullition prolongée.

Les sulfates neutres se comportent comme l'acide sulfurique ; le précipité se rassemble peut-être encore plus lentement, surtout lorsqu'on opère sur des liqueurs neutres ou très-faiblement acides.

L'acide hydrofluosilicique versé progressivement dans une dissolution neutre, ou très-légèrement acidulée de baryte, produit un précipité blanc, un peu gélatineux, qui se rassemble avec une grande lenteur, et ne disparaît pas dans un excès d'acide hydrofluosilicique. La précipitation de la baryte est complète lorsque la liqueur ne contient que peu d'acide azotique ou chlorhydrique, après l'action du réactif employé.

Les chromates alcalins produisent dans les dissolutions neutres de baryte des précipités d'un blanc jaunâtre de chromate neutre de baryte, insoluble dans l'eau, mais très-aisément soluble dans la plupart des acides étendus. Le précipité se rassemble assez rapidement, et contient réellement toute la baryte, à la seule condition que la liqueur qui le surmonte ne soit pas du tout acide. Cette réaction ne peut cependant pas être utilisée dans les analyses ; le précipité de chromate de baryte, formé dans une disso-

lution qui renferme plusieurs oxydes, entraîne toujours une proportion notable de chacun d'eux, et ne peut pas être purifié aussi aisément que le sulfate.

Les phosphates alcalins, versés dans une dissolution neutre ou ammoniacale de baryte, produisent un précipité blanc, un peu gélatineux, de phosphate de baryte; ce précipité se rassemble assez rapidement, mais il reste encore très-volumineux après plusieurs jours de repos; il se dissout avec la plus grande facilité dans la plupart des acides, et reparait de nouveau quand on sature les acides par l'ammoniaque.

Les arséniates se comportent à peu près comme les phosphates.

Les matières organiques ne s'opposent pas, en général, à la précipitation complète de la baryte par les carbonates alcalins, par les sulfates solubles, et par l'acide sulfurique; elles ne font que ralentir la formation des précipités. Elles s'opposent, au contraire, avec plus ou moins d'énergie à l'action des oxalates, des phosphates et des arséniates. De plus, un certain nombre d'acides organiques forment avec la baryte des sels peu solubles, ou même tout à fait insolubles, dans l'eau et dans les liqueurs neutres, solubles, au contraire, dans les dissolutions acides. Ainsi, par exemple, l'acide tartrique ne produit aucun précipité dans les liqueurs acides qui renferment de la baryte; mais, si l'on sature par l'ammoniaque, on produit un précipité blanc de tartrate de baryte. Ce sel est seulement peu soluble, et par suite le précipité ne se forme par addition d'ammoniaque que lorsqu'on opère sur des dissolutions concentrées.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Le caractère le plus net de la baryte est le précipité blanc que donne l'acide sulfurique, employé très-étendu d'eau et en petite quantité, dans une liqueur très-légèrement acidulée par l'acide azotique ou par l'acide chlorhydrique. Le précipité est très-facile à reconnaître quand on l'a vu plusieurs fois se former dans des liqueurs diversement étendues. Il est en même temps très-lourd et très-divisé, en sorte qu'une partie tombe presque immédiatement au fond du liquide, tandis qu'une autre partie reste longtemps en suspension, et rend la liqueur plus ou moins laiteuse; si on filtre à ce moment, le sulfate passe notablement à travers les pores du papier, et on ne parvient pas à

obtenir une liqueur claire, même en recommençant plusieurs fois la filtration.

Le précipité se rassemble très-bien lorsqu'on chauffe pendant plusieurs heures à l'ébullition; on peut ensuite assez aisément réussir la filtration.

Ce caractère est moins net quand la dissolution primitive contient des matières organiques; le précipité donné par l'acide sulfurique se forme et se rassemble avec une lenteur beaucoup plus grande; il faut faire chauffer pendant longtemps pour obtenir une liqueur claire. Cependant, dans la plupart des cas, l'action de l'acide sulfurique suffit encore pour caractériser la présence de la baryte; il ne peut y avoir d'incertitude que lorsqu'il s'agit de reconnaître des traces de cette base. Il faut alors évaporer la liqueur qui contient des matières organiques, décomposer celles-ci en calcinant au contact de l'air le résidu de l'évaporation, traiter ensuite par l'acide chlorhydrique faible, et enfin essayer la liqueur par quelques gouttes d'acide sulfurique.

Ce que nous venons de dire s'applique seulement à la recherche de la baryte dans les dissolutions acidulées par l'acide azotique ou par l'acide chlorhydrique; lorsqu'il s'agit de reconnaître la présence de cette base dans une substance minérale insoluble dans ces deux acides, on peut être certain que la baryte, si elle existe, se trouve à l'état de sulfate, de silicate ou d'hydrofluosilicate: l'aspect de la substance et les conditions dans lesquelles elle a été obtenue permettent toujours de connaître à quel état la baryte doit se trouver, et de savoir si, pour isoler cette base, il faut traiter les substances par le carbonate de soude, par ébullition ou par fusion. Dans les deux cas la baryte se trouve en entier dans la partie insoluble. On constate aisément sa présence en traitant cette partie insoluble par l'acide chlorhydrique faible, et ensuite la liqueur par l'acide sulfurique.

Une seule base, la strontiane, se comporte à très-peu près comme la baryte, et peut être confondue avec elle d'après la réaction de l'acide sulfurique; nous indiquerons, dans le chapitre suivant, de quelle manière on doit procéder pour distinguer l'une de l'autre les deux terres alcalines, et pour les séparer lorsqu'elles se trouvent ensemble. Nous dirons ici seulement qu'il est possible de constater la présence de la baryte dans une dissolution azotique ou chlorhydrique, peu acide et un peu étendue, par l'acide

hydrofluosilicique en excès. Il se produit de suite un précipité qui persiste même lorsque l'acide est en grand excès. Avec la strontiane, et en opérant dans les mêmes conditions, le précipité, d'abord formé, se redissout entièrement dans un excès d'acide.

CHALUMEAU. — La baryte et la plupart des sels de baryte, chauffés au chalumeau à la flamme intérieure, donnent à la flamme extérieure une coloration très-sensible, verte ou verte un peu jaune. Le chlorure de barium est celui de tous les composés du barium qui produit la couleur verte la plus intense ; ce caractère est à peine sensible quand on chauffe au chalumeau des substances minérales qui contiennent en même temps de la soude, à moins que la baryte ne soit en excès relativement à l'alcali.

Flamme de l'alcool. — Presque tous les sels de baryte sont insolubles ou peu solubles dans l'alcool ; cependant, lorsqu'on met dans une capsule de porcelaine un sel de baryte et de l'alcool en excès, et lorsqu'on fait brûler ce liquide, la flamme de l'alcool présente encore une coloration verte assez sensible, surtout quand on agite un peu vivement les matières vers la fin de la combustion. La coloration est moins prononcée que celle obtenue au chalumeau, principalement lorsqu'on opère sur le sulfate, sur le carbonate et sur les silicates. La présence de la soude empêche, encore bien plus qu'au chalumeau, de distinguer la coloration verte particulière à la baryte.

§ 2. — Dosage de la baryte.

On dose toujours la baryte à l'état de sulfate neutre, $\text{SO}^3 + \text{BaO}$, composé qui renferme 65,63 pour 100 de baryte. Le dosage peut toujours être obtenu très-exact, mais les opérations sont simples ou complexes, suivant la nature de la substance ou de la dissolution proposée.

Liqueur
acide,
contenant
seulement
de la baryte.

Considérons d'abord le cas d'une liqueur chlorhydrique ou azotique, ne renfermant pas d'autre base que la baryte, et ne contenant pas d'acides ou de matières organiques. On verse dans la liqueur très-étendue de l'acide sulfurique faible, en s'arrêtant dès qu'une goutte d'acide ne donne plus un précipité bien évident ; on fait alors chauffer à l'ébullition, jusqu'à ce que le sulfate de

baryte soit bien rassemblé; on vérifie que la précipitation de la baryte est complète en versant de nouveau quelques gouttes d'acide sulfurique; si cette addition produit encore un trouble, il faut de nouveau faire chauffer et vérifier, quand la liqueur est devenue claire, qu'il ne reste plus de baryte en dissolution. Il est nécessaire d'opérer ainsi, en raison de la notable solubilité du sulfate de baryte dans l'acide sulfurique libre; il est essentiel de n'employer qu'un excès très-faible de l'acide.

La précipitation étant obtenue complète, on fait chauffer la fiole pendant au moins vingt-quatre heures à une température voisine de 100 degrés, dans le but de bien rassembler le sulfate de baryte, et de modifier l'état d'extrême division qu'il possède au moment de sa production; le précipité passerait en partie à travers les pores du papier si l'on cherchait à le recevoir immédiatement sur un filtre. Il faut ensuite laisser refroidir la fiole; cette précaution est surtout nécessaire lorsque la liqueur contient de l'acide azotique, ou lorsqu'on a, par inattention, employé trop d'acide sulfurique pour la précipitation; le sulfate de baryte est, en effet, un peu soluble dans ces deux acides, et il l'est davantage à chaud qu'à froid. Dans ces mêmes cas, il ne faut pas négliger d'étendre la liqueur d'un très-grand volume d'eau, afin de diminuer le plus possible la solubilité du sulfate.

La liqueur claire est enfin décantée, et le précipité jeté sur un filtre; le lavage est achevé avec de l'eau bouillante. Quand il est terminé, on fait sécher à 100 degrés; on sépare le précipité du papier; on brûle ce dernier; on calcine au rouge, et seulement pendant quelques minutes, le sulfate réuni aux cendres du filtre.

Le poids du sulfate de baryte, corrigé des cendres du papier, permet de calculer très-exactement la proportion de la baryte.

Observation. — Il est important d'éviter toute action réductrice pendant la calcination, et principalement de séparer le sulfate de baryte du filtre; si l'on calcine le sulfate avec le papier, ou dans une atmosphère trop réductrice, il peut se produire une proportion plus ou moins appréciable de sulfure de barium; il en résulte une erreur sur l'évaluation de la baryte. L'erreur est cependant moins grave que s'il s'agissait de calculer l'acide sulfurique d'après le poids du sulfate de baryte; dans ce cas, en effet, le sulfate étant produit dans une liqueur renfermant un sel de baryte en excès, il convient de vérifier la pureté du sulfate de

baryte obtenu, en le traitant après calcination par l'acide chlorhydrique étendu, et par là on dissout le sulfure de barium qui a pu se produire pendant la calcination.

Dans le cas très-simple que nous considérons maintenant, le traitement du sulfate calciné par un acide faible est tout à fait inutile, et l'erreur commise, en raison de la présence du sulfure de barium dans le sulfate, est inférieure au poids de l'oxygène que les agents réducteurs ont enlevé au sulfate pendant la calcination mal conduite. En opérant cette calcination sous le moufle d'un four de coupelle, c'est-à-dire dans une atmosphère très-oxydante, on n'a pas ordinairement à craindre les actions réductrices, et il est presque inutile de brûler le papier à part, quand le volume du précipité est peu considérable.

Lorsque la dissolution proposée renferme, en même temps que la baryte, des acides phosphorique, arsénique, borique, on doit encore opérer de la même manière pour doser la baryte ; il faut seulement avoir soin de précipiter le sulfate de baryte dans une liqueur chlorhydrique notablement acide, et de laver plusieurs fois le précipité par décantation avant de le jeter sur un filtre. Pour ces lavages par décantation on emploie de l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, et il est très-prudent de vérifier, en traitant toutes les liqueurs décantées par quelques gouttes d'acide sulfurique, que la précipitation de la baryte a été complète.

En présence des acides ou des matières organiques, le dosage de la baryte, d'après la pesée du sulfate, n'est pas toujours parfaitement certain, lorsqu'on n'a pas l'attention de détruire d'abord ces matières par évaporation à sec et calcination. En conduisant ces deux opérations avec une grande lenteur, on n'est pas exposé à perdre de la baryte ; en traitant le résidu de la calcination par l'acide chlorhydrique étendu, on a certainement toute la baryte dans la dissolution.

Liquueur
acide,
contenant
de la baryte
et divers
oxydes.

Lorsque la baryte est contenue dans une dissolution azotique ou chlorhydrique, qui renferme en même temps des alcalis ou d'autres oxydes, il faut encore déterminer la baryte à l'état de sulfate, en procédant à peu près comme nous l'avons indiqué précédemment. Cependant on n'arrive à un dosage exact qu'en prenant certaines précautions que nous allons faire connaître.

Le précipité donné par l'acide sulfurique dans la liqueur acide et très-étendue contient toujours une certaine proportion de

toutes les bases que renferme cette liqueur ; elles paraissent être entraînées à l'état de sulfates combinés avec le sulfate de baryte ; on n'enlève pas entièrement ces sulfates par des lavages prolongés, soit avec de l'eau bouillante, soit même avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. Quelquefois la proportion de ces sulfates, qui restent avec le sulfate de baryte convenablement lavé, est presque négligeable ; d'autres fois, au contraire, elle est fort notable, et pourrait causer une erreur grave si l'on ne purifiait pas le sulfate de baryte. Ainsi que nous l'avons déjà dit dans notre premier volume, on ne sait pas encore dans quelles conditions il faut se placer pour que le précipité donné par l'acide sulfurique soit à peu près pur ; il convient donc d'opérer, dans tous les cas, comme si le sulfate de baryte entraînait une quantité appréciable de sulfates étrangers. Après l'avoir bien lavé, on le calcine au rouge sombre, et on le traite, après refroidissement, par l'acide chlorhydrique très-étendu ; on pèse la partie insoluble, calcinée au rouge vif. On traite encore une fois par l'acide chlorhydrique très-faible, et l'on continue de cette manière jusqu'à ce que le poids du sulfate de baryte ne varie plus ; on peut alors le considérer comme très-pur, et partir de son poids pour le calcul de la baryte.

Il est utile d'observer que la présence d'une faible proportion de sulfate de potasse, de soude, etc., dans le sulfate de baryte produit une erreur assez notable quand il s'agit de déterminer la baryte, et que l'erreur est beaucoup moindre quand le poids du sulfate de baryte sert à calculer l'acide sulfurique. Dans le premier cas, en effet, on compte comme sulfate de baryte tous les sulfates qui sont pesés avec lui ; dans le second cas, au contraire, l'erreur commise sur l'acide sulfurique provient seulement de la différence des équivalents de la baryte et des autres bases. Par conséquent, lorsqu'il s'agit du dosage de la baryte, il est beaucoup plus essentiel de purifier exactement le sulfate de baryte que dans le cas où l'on cherche à doser l'acide sulfurique. Il ne faut jamais négliger cette purification.

On a quelquefois à déterminer la baryte dans des minéraux, dans des substances insolubles dans l'acide chlorhydrique, ou inattaquables par cet acide. La baryte se trouve alors à l'état de sulfate ou de silicate, et quelquefois en même temps sous ces deux états. Nous ne pouvons pas décrire ici les procédés qu'il convient

de suivre dans les différents cas particuliers ; nous avons déjà cité un exemple dans notre premier volume ; l'analyse du spath fluor, mélangé de quartz et de sulfate de baryte, et nous aurons encore à citer d'autres exemples dans les volumes suivants. Nous nous bornerons, dans le présent chapitre, à l'exposé de la méthode générale, qu'il faut adopter pour le dosage de la baryte dans un silicate contenant des sulfates. Nous supposerons, en outre, que le silicate n'est attaquable ni par le carbonate de soude en dissolution, ni par l'acide chlorhydrique très-étendu.

La matière proposée, parfaitement porphyrisée, est mise en suspension dans une dissolution un peu concentrée de carbonate de soude ; on est fort embarrassé pour fixer la proportion du carbonate alcalin ; d'un côté il est prudent d'en employer le moins possible, afin de limiter, ou même de rendre nulle l'action du carbonate sur le silicate ; d'un autre côté, on doit décomposer complètement les sulfates, et pour cela, il ne faut pas moins de 9 à 10 parties de carbonate pour 1 partie de sulfates. On ne connaît pas d'avance la proportion des sulfates, et, par conséquent, on ne peut évaluer la quantité de carbonate de soude qu'il convient d'employer qu'en se fondant sur une appréciation incertaine. Dans le courant de l'analyse, on s'aperçoit assez facilement si l'on a employé trop ou trop peu de carbonate ; il faut alors recommencer avec une proportion convenable du réactif. Après avoir signalé cette première difficulté, continuons l'exposé des opérations.

On chauffe la fiole qui contient la dissolution de carbonate de soude et la matière porphyrisée, pendant au moins douze heures à une température voisine de 100 degrés ; on admet alors que les sulfates insolubles sont transformés en carbonates ; on laisse refroidir, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue parfaitement claire ; on décante, et on lave par décantations la matière indissoute. Elle renferme le silicate inattaqué et les carbonates produits par la décomposition des sulfates. Le lavage est assez long et difficile, car il faut enlever à cette matière tous les sels alcalins dont elle est imprégnée.

On traite ensuite la partie indissoute par l'acide chlorhydrique très-faible, qui dissout aisément les carbonates sans attaquer le silicate. On traite la liqueur acide par l'acide sulfurique, et l'on pèse le sulfate de baryte ; son poids donne assez exactement la

proportion de sulfate de baryte que renferme la matière proposée.

Il reste à doser la baryte du silicate insoluble dans l'acide chlorhydrique faible ; on le mélange avec 3 parties de carbonate de soude pur ; on chauffe jusqu'à fusion dans un creuset de platine ; on traite la matière fondue par l'acide chlorhydrique ; on évapore à sec et l'on reprend par le même acide. Toute la baryte du silicate se trouve dans la dissolution ; on la précipite et on la dose à l'état de sulfate avec les précautions indiquées ci-dessus.

Ces opérations ne présentent qu'une difficulté sérieuse, la distinction des quantités de baryte qui existent à l'état de sulfate et de silicate ; on n'arrive à surmonter cette difficulté que lorsqu'on parvient, comme nous l'avons supposé, à décomposer les sulfates par le carbonate de soude, agissant par voie humide, sans attaquer sensiblement le silicate.

Dans le cas où le silicate est trop facilement attaqué par la dissolution alcaline, il faut se borner au dosage de la baryte totale. On opère, comme nous l'avons indiqué dans notre premier volume (page 595), par la détermination de l'acide silicique, et on cherche la baryte dans la partie insoluble dans l'eau. On peut encore traiter la matière proposée, bien porphyrisée, par l'acide chlorhydrique concentré, après l'avoir fait fondre, si cela est nécessaire, avec 2 parties de carbonate de soude pur ; on évapore à sec et on reprend par l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique. La baryte reste alors en entier insoluble, à l'état de sulfate de baryte, en même temps que la silice du silicate ; on calcine avec précaution, et seulement pendant quelques minutes, ce mélange de silice et de sulfate de baryte ; on en prend le poids après l'avoir purifié comme on le fait ordinairement pour le dosage de la baryte. Cette pesée permet d'évaluer la silice par différence.

On soumet ensuite cette matière à l'action prolongée du carbonate de soude en dissolution concentrée ; la silice se dissout en grande partie ; le sulfate est transformé en carbonate ; la partie insoluble, bien lavée par décantations, est traitée par l'acide chlorhydrique étendu ; toute la baryte se dissout ; on la précipite par l'acide sulfurique ; et on pèse le sulfate de baryte. On voit que par cette série d'opérations, on peut évaluer la silice, doser la baryte, et même déterminer la plupart des bases que renferme la matière proposée.

§ 3. — Minéraux. — Produits d'art. — Réactifs.

Les deux principales espèces minérales de la baryte sont le carbonate et le sulfate; les minéralogistes admettent en outre la *baryto-calcite*, carbonate double de baryte et de chaux, et diverses variétés de sulfates, dans lesquels l'analyse constate la présence de la baryte et de la strontiane, ou de la baryte et de la chaux. On prépare dans quelque fabriques, pour les usages de l'industrie et des laboratoires, la baryte caustique, le carbonate de baryte et le sulfure de barium. Les réactifs employés dans les analyses sont : l'eau de baryte, le carbonate et l'azotate de baryte, le chlorure de barium, l'acétate de baryte.

CARBONATE DE BARYTE.

Le carbonate de baryte se présente dans la nature comme gangue d'un petit nombre de filons métalliques, en Angleterre, en Styrie, etc.; il est presque toujours cristallisé ou en masses cristallines, et plus rarement en rognons arrondis, à texture fibreuse et rayonnée. Les cristaux définis sont ordinairement des prismes à six faces, qui dérivent d'un prisme rhomboïdal droit; ils sont presque incolores et transparents; leur composition répond à la formule $\text{CO}^2 + \text{BaO}$. Le carbonate en masses cristallines est, au contraire, blanc et à peine translucide; il est rarement pur: débarrassé par triage des minerais dont il forme la gangue, il contient encore du sulfate de baryte, du carbonate de chaux, de l'oxyde de fer, et quelquefois du sulfate et du carbonate de strontiane, du quartz et de l'argile.

Le carbonate en cristaux est accaparé par les collections de minéralogie: on ne peut employer comme réactif dans les analyses, ou comme matière première dans l'industrie, que le carbonate impur, et l'on doit toujours tenir compte des matières étrangères qu'il contient. Nous exposerons les procédés d'analyse du carbonate en cristaux et du carbonate impur.

CARBONATE DE BARYTE CRISTALLISÉ. — Il est utile d'analyser ce minéral seulement au point de vue scientifique, et par conséquent on opère sur des cristaux parfaitement choisis; ils contiennent

principalement de l'acide carbonique et de la baryte, mais ils peuvent renfermer en outre de petites quantités de strontiane et de chaux, et des sulfates de ces mêmes bases. L'analyse complète doit être faite sur un poids un peu considérable de matière, au moins lorsque le minéral renferme des sulfates.

On commence par la recherche du sulfate de chaux existant à l'état libre. On réduit en poudre impalpable 2 ou 3 grammes du minéral, et on les met digérer dans un volume un peu grand, 1 1/2 à 2 litres, d'eau distillée. On agite fréquemment et on laisse l'action de l'eau se prolonger pendant plusieurs jours, ce qui est le seul moyen de dissoudre certainement le sulfate de chaux. On décante la liqueur claire, et on lave par une seule décantation la partie insoluble ; il n'est pas nécessaire de prolonger le lavage, parce que le sulfate de chaux qu'il s'agit de dissoudre dans cette opération est toujours en proportion très-faible.

On cherche le sulfate de chaux dans la dissolution en évaporant à sec ; on pèse le résidu s'il est appréciable, et on vérifie qu'il est bien formé seulement de sulfate de chaux.

On traite ensuite la partie insoluble par l'acide chlorhydrique faible, qui dissout les carbonates ; on pèse les sulfates de baryte et de strontiane, et le sulfate double de baryte et de chaux, qui restent indissous ; lorsque leur poids est un peu notable, on les examine, comme nous l'indiquerons dans le chapitre suivant. La liqueur chlorhydrique contient les bases des carbonates, la baryte et peut-être un peu de strontiane et de chaux. On sépare approximativement la chaux en précipitant la baryte et la strontiane par l'acide sulfurique. On lave longtemps le précipité, on le calcine et on le pèse ; on vérifie ensuite s'il contient seulement de la baryte, ou s'il renferme une certaine proportion de strontiane ; nous renvoyons les lecteurs au chapitre suivant pour tout ce qui concerne la séparation des deux bases.

On évapore à sec la liqueur chlorhydrique, après avoir ajouté un peu d'acide sulfurique ; s'il y a un résidu appréciable, on peut le considérer comme du sulfate de chaux, le calciner et le peser.

Ces opérations donnent assez nettement la proportion de la baryte, de la strontiane et de la chaux, qui existent à l'état de carbonates dans le minéral proposé ; il est donc permis de calculer l'acide carbonique sans le doser directement. Il faudrait,

pour le déterminer, sacrifier encore au moins 1 gramme de minéral, le traiter par l'acide chlorhydrique, recevoir le gaz carbonique dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium, et peser le carbonate de baryte précipité.

Lorsque les opérations que nous venons d'exposer font reconnaître que le minéral est du carbonate de baryte parfaitement exempt de tout corps étranger, on a le dosage très-exact de la baryte d'après le poids du précipité qui est produit dans la liqueur chlorhydrique par l'acide sulfurique.

L'acide carbonique est alors déterminé par différence avec une approximation plus grande que celle qu'on peut espérer de la pesée de cet acide à l'état de carbonate. Dans les échantillons véritablement purs qui ont été analysés jusqu'à présent, on a toujours trouvé entre l'acide et la base le rapport que représente la formule $\text{CO}^2 + \text{BaO}$.

CARBONATE DE BARYTE CRISTALLIN. — Le carbonate de baryte à texture cristalline plus ou moins nette, qui se trouve dans le commerce, sert principalement dans les fabriques pour la préparation de l'azotate de baryte; on l'emploie quelquefois dans les analyses pour séparer le peroxyde de fer de certains protoxydes, que le carbonate de baryte ne précipite pas à froid.

Pour l'usage industriel, de même que pour l'emploi dans les analyses, il est utile de connaître la composition exacte du minéral. Les opérations doivent être conduites à peu près comme nous l'avons indiqué précédemment pour le carbonate cristallisé. On traite d'abord par l'eau pour dissoudre le sulfate de chaux libre; on évalue sa proportion en évaporant la liqueur à siccité, et en pesant le résidu calciné au-dessus du rouge sombre. On traite ensuite la partie insoluble par l'acide chlorhydrique faible; on pèse le résidu qui est composé de quartz, d'argile, de sulfates insolubles; il est ordinairement inutile de l'analyser.

Dans la liqueur chlorhydrique on doit chercher l'oxyde de fer, la baryte, la strontiane et la chaux. On précipite d'abord le fer à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque; le sulfure de fer n'entraîne pas de terres alcalines, et il ne se précipite pas de carbonates alcalins terreux, lorsqu'on a la précaution de faire agir l'hydrogène sulfuré en grand excès pendant toute l'opération. Le sulfure métallique, lavé longtemps avec de l'eau

chargée de sulfhydrate d'ammoniaque, est séparé par filtration, et transformé en peroxyde de fer; ce dernier est calciné et pesé.

On doit déterminer les trois terres alcalines dans la liqueur filtrée qui renferme un excès assez grand de sulfhydrate; il faut d'abord détruire ce composé par l'acide chlorhydrique, chasser l'hydrogène sulfuré et rassembler le soufre par une ébullition prolongée, filtrer, et traiter la liqueur acide par l'acide sulfurique. La chaux seule reste en dissolution, le précipité contient la baryte et la strontiane à l'état de sulfates. On pèse la chaux à l'état de sulfate, en évaporant la dissolution et en calcinant le résidu; quant aux deux sulfates de baryte et de strontiané, on peut évaluer assez simplement les proportions des deux bases en pesant les deux sels ensemble, et en dosant ensuite l'acide sulfurique; on obtient par là les données nécessaires pour calculer la baryte et la strontiane. Nous traiterons, du reste, ce sujet dans les chapitres v et vi; nous indiquons ici seulement la marche générale de l'analyse.

EMPLOI DU CARBONATE DE BARYTE DANS LES ANALYSES.—Nous avons dit précédemment que le carbonate de baryte est employé dans les analyses pour précipiter à froid le peroxyde de fer, et pour le séparer de divers protoxydes sur lesquels le carbonate alcalin terreux n'agit pas à la température ordinaire; il nous paraît essentiel de présenter quelques observations sur le mode d'emploi et sur l'action du carbonate de baryte naturel. Nous supposons d'abord que le carbonate employé est parfaitement pur, afin de ne pas compliquer inutilement les explications.

Le carbonate réduit en poudre très-fine, mis progressivement dans une dissolution froide et faiblement acide, contenant un sesquioxyde, notamment le peroxyde de fer ou l'alumine, sature d'abord l'acide libre; il décompose ensuite lentement le sel neutre et sépare à peu près entièrement le sesquioxyde de l'acide; il se comporte dans cette réaction comme une base faible. Le sesquioxyde hydraté précipité entraîne en combinaison chimique une proportion variable de la baryte; le précipité de sesquioxyde se trouve mélangé avec le carbonate de baryte, qui doit être en excès assez grand; car sans cela la décomposition du sel primitif ne serait pas complète. On a donc ensuite, pour doser l'alumine

ou le peroxyde de fer, à séparer la base d'une énorme proportion de baryte.

Le carbonate de baryte employé de la même manière dans les dissolutions des protoxydes stables, c'est-à-dire contenant des sels dont les bases n'ont aucune tendance à se peroxyder au contact de l'air, ne se comporte plus comme base plus ou moins forte. Il produit tantôt à froid, tantôt seulement à l'aide de la chaleur, de doubles décompositions partielles ou complètes; la raison dominante de ces décompositions est l'affinité pour l'acide carbonique de la base contenue dans la dissolution mise en expérience.

Ainsi, les oxydes qui par voie humide produisent seulement des hydrocarbonates, et qu'il est difficile de précipiter à cet état par les carbonates alcalins, n'éprouvent aucune action de la part du carbonate de baryte à la température ordinaire : ils ne sont même précipités que très-incomplètement par ce réactif à l'ébullition. Tels sont la magnésie, l'oxyde de zinc, l'oxyde de nickel, l'oxyde de cuivre... Au contraire, ceux des oxydes métalliques qui ont une grande affinité pour l'acide carbonique, et qui produisent des carbonates neutres par voie humide, par exemple l'oxyde de plomb, sont complètement précipités à froid par le carbonate de baryte, employé en poudre et en grand excès; ces oxydes précipitent à l'état de carbonates neutres. L'action est encore plus facile, et surtout plus rapide, à l'ébullition qu'à la température ordinaire.

Les dissolutions de manganèse et de cobalt, dont les protoxydes ont une tendance marquée à se peroxyder au contact de l'air lorsqu'ils ne sont pas en présence d'un excès d'acide, se comportent de manières différentes, suivant les conditions dans lesquelles l'expérience est faite. Lorsqu'on parvient à éviter toute élévation de température, en saturant très-lentement l'acide libre par le carbonate de baryte, ajouté progressivement par très-petite quantité chaque fois, ou mieux encore employé en bouillie très-claire, qu'on verse peu à peu dans la dissolution peu acide et très-étendue; lorsque, de plus, on a soin de boucher la fiole dès que l'excès convenable de carbonate de baryte a été introduit, il ne se produit aucun précipité d'oxyde métallique. Mais, lorsqu'on opère sur une dissolution fortement acide, et lorsqu'on ajoute sans précaution le carbonate de baryte, la liqueur s'échauffe no-

tablement, et une partie des oxydes de manganèse et de cobalt est précipitée.

A la température de l'ébullition, et surtout au contact de l'air, le carbonate de baryte en excès sépare à peu près complètement le manganèse et le cobalt de leurs dissolutions ; le précipité produit contient les deux métaux à un état d'oxydation plus élevée que les protoxydes. On conçoit, d'après ces courtes observations, combien il doit être difficile de séparer le peroxyde de fer du protoxyde de manganèse, en employant le carbonate de baryte à froid ; la difficulté est d'autant plus grande que le peroxyde de fer hydraté entraîne, en se précipitant, une certaine proportion de tous les oxydes que renferme la liqueur, en formant avec eux des composés mal définis, et mal étudiés jusqu'à présent.

Carbonate de baryte impur. — Le carbonate de baryte naturel, qu'on peut se procurer dans les laboratoires, est rarement pur ; il contient, comme nous l'avons déjà dit, de l'oxyde de fer, de l'argile, du quartz, des sulfates et des carbonates de baryte, de strontiane et de chaux. Dans les réactions sur les dissolutions métalliques ce carbonate produit absolument les mêmes précipitations que le sel pur ; l'argile, le quartz, les sulfates de baryte et de strontiane restent inertes. Le sulfate de chaux peut être partiellement dissous, mais la fraction qui passe dans la liqueur est immédiatement décomposée par le sel de baryte, et l'acide sulfurique est précipité à l'état de sulfate de baryte. Les carbonates de strontiane et de chaux se comportent comme celui de baryte. L'oxyde de fer, s'il est attaqué par l'acide de la liqueur, est précipité ensuite par le carbonate en excès. On voit, d'après cet examen, qu'il y a une différence très-importante au point de vue des analyses, entre l'emploi du carbonate pur et celui du carbonate impur, bien que l'action produite sur les oxydes en dissolution soit tout à fait la même.

Avec le carbonate de baryte pur on introduit dans la dissolution seulement un sel de baryte ; le précipité produit n'est mélangé qu'avec du carbonate de baryte : on n'a donc ultérieurement à séparer que cette terre alcaline des oxydes restés dissous, et des oxydes précipités.

Avec le carbonate impur, on a dans la dissolution de la baryte, de la strontiane et de la chaux ; les oxydes précipités sont mélangés avec de l'oxyde de fer, des sulfates alcalins terreux, avec du

quartz et de l'argile : l'analyse de la liqueur et surtout celle de la partie insoluble offrent donc des difficultés plus grandes. Ainsi, par exemple, quand on se sert du carbonate de baryte impur pour la séparation du fer et du manganèse, il n'est pas possible de doser l'oxyde de fer précipité, puisqu'il se trouve mélangé avec une proportion, quelquefois considérable, du même oxyde provenant du réactif employé.

Carbonate de baryte artificiel. — Plusieurs chimistes ont proposé d'appliquer aux réactions dont nous venons de parler le carbonate de baryte artificiel, qui peut être obtenu très-facilement à un degré de pureté bien suffisant. Ce carbonate agit tout à fait de la même manière que le carbonate naturel sur les diverses dissolutions métalliques ; mais, avant de s'en servir, il faut être certain de sa pureté. Les fabricants le préparent ordinairement par double décomposition, avec un sel de baryte et du carbonate de soude ; la partie insoluble, lavée avec les plus grands soins à l'eau bouillante, retient une proportion à peine appréciable de carbonate alcalin. Cependant, le carbonate alcalin trouble gravement les réactions qu'on cherche à produire, parce que sa quantité devient assez grande en raison de l'énorme excès de carbonate de baryte qu'il faut ordinairement employer pour les séparations des oxydes métalliques. Il est à peu près impossible, et, en tout cas, il serait très-long, de constater, par l'analyse du réactif, la présence du carbonate alcalin. Il est donc essentiel de savoir quel a été le mode de préparation, et de ne se servir, dans les opérations analytiques, que du carbonate de baryte préparé avec le carbonate d'ammoniaque, et calciné assez fortement pour ne plus contenir de sels ammoniacaux.

Il est bien rare qu'on puisse connaître avec certitude le mode de préparation du carbonate de baryte livré comme pur par les fabricants, et, dans le doute, il est prudent de s'abstenir : on emploie le carbonate naturel, malgré les difficultés qui résultent de son impureté, et malgré les opérations spéciales auxquelles ce défaut de pureté oblige très-fréquemment à recourir.

BARYTO-CALCITE. — Le carbonate double de baryte et de chaux est un minéral très-rare, dont la composition paraît être représentée par la formule $\text{CO}^2\text{BaO} + \text{CO}^2\text{CaO}$. Dans les analyses qui ont été faites jusqu'à présent, on a signalé seulement l'acide carbo-

nique, la baryte, la strontiane et la chaux. L'analyse doit être faite en suivant la marche que nous avons indiquée pour le carbonate de baryte. Nous ferons remarquer seulement que la séparation de la chaux est beaucoup plus difficile à réussir, en raison de la proportion très-forte de cette base. Nous insisterons sur ces difficultés dans le chapitre vi.

SULFATE DE BARYTE.

Le sulfate de baryte existe dans un grand nombre de localités, soit en filons, dans lesquels il est la seule matière de remplissage, ou dans lesquels il forme la gangue de minerais métalliques, soit disséminé irrégulièrement dans des terrains stratifiés. Dans ce dernier cas, on peut presque toujours expliquer sa présence par des épanchements de filons qui traversent les couches inférieures. Le sulfate de baryte est rarement en cristaux parfaitement nets et bien transparents, dont la forme primitive est un prisme droit ; il est plus ordinairement blanc et opaque, en masses cristallines, saccharoïdes, fibreuses ou compactes.

Les cristaux les plus purs contiennent seulement de l'acide sulfurique et de la baryte, dans le rapport que représente la formule SO^3BzO . En masses cristallines ou compactes le sulfate de baryte est souvent mélangé avec du quartz, de l'argile, de l'oxyde de fer, des sulfates de strontiane et de chaux, et avec des carbonates de baryte, de strontiane ou de chaux.

Dans les filons métalliques la gangue barytique n'est pas fréquemment mélangée d'une manière intime avec les minerais : les diverses espèces minérales sont plutôt enchevêtrées les unes dans les autres, ou même assez nettement séparées. Quelquefois, cependant, les minerais pénètrent le sulfate de baryte en mouches assez fines pour qu'aucun triage mécanique, même fait au laboratoire et à la loupe, ne puisse isoler le sulfate.

Le sulfate de baryte est employé dans l'industrie comme fondant et réactif (métallurgie du plomb) et comme couleur blanche, remplaçant partiellement la céruse ; dans les fabriques de produits chimiques on s'en sert principalement pour préparer le sulfure de barium et le carbonate de baryte.

Pour les usages industriels, il n'est jamais utile de faire l'analyse du minéral. On se rend aisément compte, d'après son aspect,

de la possibilité de l'employer avantageusement. De même, lorsqu'il s'agit de décomposer le sulfate de baryte par le charbon, à une température élevée, dans le but d'obtenir du sulfure de barium, destiné lui-même à la préparation de l'hydrogène sulfuré, il est sans aucune importance que le sulfate soit plus ou moins pur, qu'il soit ou non mélangé avec des sulfates de chaux et de baryte, ou bien avec des carbonates alcalins terreux. Il y aurait lieu d'examiner, non pas le sulfate lui-même, mais bien le produit obtenu par l'action du charbon, et de déterminer la proportion d'hydrogène sulfuré qu'il dégage quand on le traite par l'acide chlorhydrique étendu.

Au contraire, lorsque, partant du sulfate de baryte comme matière première, on doit préparer les composés du barium employés dans les analyses, le carbonate, l'acétate et l'azotate de baryte, ou bien le chlorure de barium, il n'est pas inutile d'examiner le sulfate, et de déterminer approximativement sa composition. D'un autre côté, dans des études géologiques et minéralogiques, il est intéressant de connaître la nature du sulfate de baryte qui remplit certains filons, ou qui se trouve dans un terrain stratifié. La composition chimique peut fournir des renseignements précieux, et lever des doutes sur les époques d'arrivées successives des matières minérales dans les filons ou dans les terrains.

Dans les deux cas on doit suivre, pour l'analyse du sulfate de baryte, la marche que nous avons indiquée précédemment pour le carbonate : traiter par l'eau pour dissoudre le sulfate de chaux libre ; attaquer la partie insoluble par l'acide chlorhydrique faible, et chercher dans la liqueur l'oxyde de fer et les trois terres alcalines ; analyser le résidu de l'attaque par l'acide, résidu qui contient le quartz, l'argile et les sulfates de baryte et de strontiane, et quelquefois du sulfate de chaux combiné aux deux autres.

Pour cette dernière partie des opérations, on décompose les sulfates par le carbonate de soude, employé en dissolution concentrée et à une température voisine de 100 degrés ; l'acide sulfurique passe entièrement dans la dissolution, à l'état de sulfate de soude ; les carbonates alcalins terreux restent indissous et mélangés avec le quartz et l'argile inattaqués. Après avoir lavé la partie insoluble avec de l'eau bouillante, on dissout les carbonates dans l'acide chlorhydrique étendu ; on dose l'acide sulfu-

rique contenu dans la liqueur alcaline, les terres alcalines que renferme la dissolution chlorhydrique, et on pèse le quartz et l'argile restés insolubles dans l'acide.

Il n'est pas utile de doser directement l'acide carbonique ; il suffit, en général, de le calculer d'après les résultats des opérations que nous venons d'indiquer. Quant à l'eau, combinée avec le sulfate de chaux, avec l'oxyde de fer et avec l'argile, on doit l'évaluer par différence. La calcination du minéral ne donne aucune approximation lorsqu'il contient du quartz et de l'argile, parce que ces deux corps agissent, au moins partiellement, sur les carbonates et sur les sulfates alcalins terreux, à la température élevée qu'il est nécessaire d'atteindre pour expulser complètement l'eau.

PRÉPARATION DE L'ACÉTATE, DE L'AZOTATE ET DU CARBONATE DE BARYTE. — On peut préparer du carbonate de baryte à très-peu près pur au moyen du sulfate de baryte naturel, à la condition que ce minéral ne renferme ni carbonate ni sulfate de strontiane. Nous supposons que le sulfate de baryte proposé ne contient pas de strontiane, mais qu'il renferme du quartz ou de l'argile, du carbonate de chaux, du sulfate de chaux et de l'oxyde de fer.

On porphyrise le sulfate, et on le fait chauffer, pendant au moins vingt-quatre heures, à une température voisine du point d'ébullition de l'eau, dans une dissolution concentrée de carbonate de soude, contenant au moins 8 parties de carbonate pour 1 partie de sulfate. On laisse refroidir et on décante la liqueur claire ; on lave la partie insoluble par décantations et à l'eau bouillante. Cette partie insoluble, convenablement lavée, est un mélange de carbonates de chaux et de baryte, d'oxyde de fer, de quartz et d'argile : elle peut servir à la préparation de l'azotate de baryte, et du chlorure de barium. Il faut même obtenir d'abord l'un ou l'autre de ces deux sels pour arriver à du carbonate de baryte à peu près pur, et bien exempt de chaux.

On traite ce mélange par l'acide chlorhydrique très-étendu, qui dissout la baryte, la chaux et l'oxyde de fer : on sépare par décantation le quartz et l'argile ; la liqueur est évaporée à sec, et le résidu est chauffé pendant quelque temps un peu au-dessus de 100 degrés : on obtient ainsi la décomposition à peu près complète du chlorure de fer. Le résidu de l'évaporation est traité par l'eau ;

Préparation
du chlorure
de barium.

la dissolution, évaporée très-lentement, laisse cristalliser le chlorure de barium, tandis que le chlorure de calcium reste dissous, au moins pour la plus grande partie, même lorsque la liqueur est rapprochée presque jusqu'à consistance sirupeuse.

Le chlorure de barium, obtenu par cette première cristallisation, retient un peu de chlorures de calcium et de fer : on purifie les cristaux, d'abord en les lavant à diverses reprises avec de l'eau froide, en ne laissant chaque fois l'eau en contact avec les cristaux que pendant deux ou trois minutes, et ensuite en dissolvant le chlorure, et déterminant une seconde cristallisation par évaporation ménagée, et par refroidissement. Les nouveaux cristaux peuvent être ordinairement considérés comme du chlorure de barium pur.

On le dissout dans l'eau, et on verse progressivement dans la liqueur une dissolution un peu étendue de carbonate de soude pur, en s'efforçant d'employer la quantité de réactif strictement nécessaire pour précipiter complètement la baryte. Le carbonate ainsi précipité, bien lavé à l'eau bouillante, renferme encore des traces, souvent même une quantité appréciable de carbonate de soude. Pour avoir le carbonate de baryte tout à fait pur, il faut employer, ainsi que nous l'avons dit précédemment, le carbonate d'ammoniaque pour la précipitation.

Préparation
de l'azotate
de baryte.

Nous venons d'exposer de quelle manière on doit procéder pour la préparation du chlorure de barium pur ; pour obtenir l'azotate, il faut suivre une marche un peu différente, et toujours en partant du carbonate de baryte impur, mélangé de quartz, d'argile, d'oxyde de fer et de carbonate de chaux. On traite cette matière par l'acide azotique étendu, et on a soin d'employer un notable excès d'acide : en évaporant lentement la liqueur, on produit la cristallisation de l'azotate de baryte ; les cristaux sont très-petits, et ils n'entraînent qu'une faible proportion d'azotates de fer et de chaux, lesquels ne cristallisent pas dans la dissolution acide. On purifie les cristaux obtenus en les dissolvant dans l'eau acidulée par l'acide azotique, et en faisant de nouveau cristalliser. Quelquefois même, quand le sulfate de baryte employé est très-impur, une troisième cristallisation est nécessaire.

Quant à l'acétate de baryte, on ne peut l'obtenir pur qu'en traitant par l'acide acétique le carbonate de baryte purifié ; il faut de plus évaporer lentement la liqueur pour chasser l'excès d'acide :

en reprenant par l'eau, on a la dissolution d'acétate, prête à servir de réactif dans les analyses.

SULFURE DE BARIUM. — On prépare le sulfure de barium en calcinant fortement, au rouge vif et pendant au moins une heure, un mélange intime de 1 partie de sulfate de baryte et de 4 parties de charbon ; on opère dans un creuset de terre, qui peut être, sans aucun inconvénient, presque complètement rempli par le mélange : on évite le contact des gaz oxydants en recouvrant la matière d'une couche un peu épaisse de charbon. Quand la calcination est terminée, on laisse refroidir le creuset, fermé aussi bien que possible par son couvercle : le sulfure doit être ensuite placé et conservé dans des flacons bien bouchés.

Ce produit est employé pour la préparation de l'hydrogène sulfuré, et pour celle de chlorure de barium : nous dirons quelques mots sur ce dernier emploi.

On traite le sulfure par l'acide chlorhydrique très-étendu, et on ajoute peu à peu de l'acide, tant qu'il y a dégagement d'hydrogène sulfuré : on chauffe pendant quelques heures pour chasser le gaz dissous dans la liqueur ; on laisse la partie insoluble se rassembler, et on la sépare par filtration ou par décantation. La dissolution chlorhydrique contient tous les métaux que renferme le sulfate de baryte employé, barium, strontium, calcium, fer.

On la traite absolument comme la liqueur acide semblable, qui est obtenue en traitant le carbonate de baryte impur par l'acide chlorhydrique. L'évaporation à sec et les cristallisations successives ne permettent pas de séparer le chlorure de strontium du chlorure de barium : on ne peut donc arriver au réactif pur qu'en partant d'un sulfate de baryte qui ne renferme pas trace de strontiane.

CHLORURE DE BARIUM.

Le chlorure de barium est fréquemment employé dans les laboratoires ; son usage principal est la précipitation de l'acide sulfurique dans des liqueurs ordinairement chlorhydriques. La proportion cherchée de l'acide étant calculée d'après le poids du sulfate de baryte, il est indispensable que le précipité ne puisse contenir d'autre base que la baryte, et par conséquent que le chlorure de barium soit rigoureusement pur. Cette condition n'est

pas toujours remplie, et il est prudent d'examiner le réactif livré par les fabricants, avant de s'en servir pour la précipitation de l'acide sulfurique.

Nous venons d'indiquer les deux procédés le plus ordinairement suivis pour la préparation du chlorure de barium ; la matière première est toujours le sulfate de baryte, qui renferme fréquemment de la strontiane, de la chaux et de l'oxyde de fer : les chlorures étrangers dont on doit craindre la présence dans le réactif sont donc principalement ceux de strontium, de calcium et de fer. Les deux derniers sont séparés très-simplement par évaporation et cristallisation, et pour cette raison n'existent que très-rarement en proportion appréciable dans le chlorure de barium. Il n'en est pas de même du chlorure de strontium, et c'est celui de tous dont la présence peut causer les erreurs les plus graves dans l'analyse, l'insolubilité du sulfate de strontiane étant à peu près aussi nette que celle du sulfate de baryte. Nous avons déjà dit qu'il n'est possible d'obtenir du chlorure de barium exempt de strontium qu'en partant d'un sulfate de baryte qui ne renferme pas trace de strontiane. On ne doit pas espérer que les fabricants s'astreignent à faire l'analyse du sulfate de baryte qu'ils emploient. Il faut donc toujours constater l'absence du chlorure de strontium dans le chlorure de barium.

Cette constatation est assez délicate, car la séparation des deux terres alcalines ne peut être faite que par l'acide hydrofluosilicique, réactif qu'il faut préparer soi-même au laboratoire. La longueur de sa préparation est un grave inconvénient, et force à chercher un autre moyen plus simple pour constater la pureté du chlorure de barium. On peut employer le suivant :

On pèse exactement 2 grammes de chlorure parfaitement desséché, on le dissout dans l'eau, et on dose le chlore, en le précipitant avec les précautions ordinaires à l'état de chlorure d'argent. D'un autre côté on dissout également dans l'eau 2 grammes de chlorure proposé, desséché avec le même soin, on acidifie légèrement la liqueur par l'acide chlorhydrique, on précipite par l'acide sulfurique, on pèse le sulfate insoluble après l'avoir lavé, desséché et calciné. On le considère comme du sulfate de baryte pur, et on calcule, d'après la formule $\text{SO}^3 \cdot \text{BaO}$, la proportion du barium. Si le réactif proposé est pur, les poids ainsi obtenus pour le chlore et pour le métal doivent être entre eux dans le rapport

que représente la formule $ClBa$. Les deux dosages peuvent être faits facilement avec une exactitude assez grande pour qu'on puisse être certain de la pureté ou de l'impureté du chlorure de barium, suivant que la condition que nous venons d'énoncer est ou n'est pas remplie.

Dans la préparation du chlorure de barium il est indispensable de ne pas employer des vases métalliques pour les dissolutions et pour les cristallisations. Quelques fabricants négligent parfois cette précaution, et font cristalliser le sel dans des vases de plomb ou de zinc : dans ce cas le chlorure de barium contient une proportion notable de chlorure de plomb ou de zinc ; il faut donc encore constater l'absence de ces métaux dans le réactif, à moins qu'on ne connaisse d'avance dans quelles conditions la préparation a été faite. La recherche qualitative du plomb et du zinc est du reste très-simple : on dissout dans l'eau 12 ou 15 grammes de chlorure de barium, et dans la liqueur très-étendue on fait arriver un courant assez rapide d'hydrogène sulfuré ; la présence du plomb est caractérisée par un précipité noir, se rassemblant assez rapidement ; celle du zinc est indiquée par un dépôt blanc, restant longtemps en suspension, et augmentant par addition d'ammoniaque. On ne doit jamais se servir de chlorure de barium qui contient l'un ou l'autre de ces deux métaux en quantité appréciable.

BARYTE CAUSTIQUE. — EAU DE BARYTE.

La baryte caustique est employée principalement pour la préparation de l'oxygène ; elle sert quelquefois pour séparer les alcalis de l'acide sulfurique. L'eau de baryte a des usages extrêmement restreints, et n'est utilisée que dans des cas pour ainsi dire exceptionnels dans les opérations analytiques.

La baryte s'obtient à l'état caustique par la calcination de l'azotate, et par suite elle est toujours d'un prix élevé ; il est utile, à ce point de vue principalement, d'examiner le produit livré par les fabricants, et de vérifier sa pureté ; cette vérification doit être faite de manières différentes, suivant les usages auxquels la baryte est destinée.

Lorsqu'elle doit servir à la préparation de l'oxygène, il faut répéter en petit, sur 100 ou 150 grammes de baryte, l'opération qui sera faite plus tard sur une grande échelle pour obtenir l'oxy-

Baryte
caustique.

gène, calciner au rouge sombre dans un courant d'air desséché et privé d'acide carbonique, chauffer ensuite au rouge très-vif, en recueillant l'oxygène qui provient de la décomposition du bioxyde de barium produit dans la première partie de l'expérience.

Quand la baryte doit être employée à la préparation des alcalis purs, par la décomposition des sulfates, il faut l'examiner avec plus d'attention, il faut s'assurer qu'elle ne contient pas d'autre base que la baryte, qu'elle ne contient aucun acide ; il faut en outre déterminer quelle quantité de sulfate alcalin peut être décomposée entièrement par un poids connu de la baryte proposée.

D'après le mode de préparation de l'azotate de baryte (traitement par l'acide azotique du carbonate obtenu lui-même en décomposant le sulfate naturel par le carbonate de soude), ce sel, s'il n'a pas été convenablement purifié, peut contenir de l'oxyde de fer, de la chaux, de la strontiane et de la soude; il peut renfermer de plus une faible proportion de chlorure, lorsqu'on s'est servi d'acide azotique impur; nous ne tiendrons pas compte de la strontiane, dont la présence est sans inconvénient pour l'usage spécial dont nous nous occupons maintenant. Dans la calcination de l'azotate les chlorures ne sont pas complètement volatilisés, les azotates ne sont pas toujours entièrement décomposés; il peut y avoir absorption d'acide carbonique.

On a donc à constater dans la baryte proposée l'absence de l'oxyde de fer, de la chaux, de la soude, du chlore, et des acides azotique et carbonique.

Pour chercher l'acide carbonique, on met 2 à 3 grammes de baryte en présence d'une assez grande quantité d'eau, et on attend que la combinaison de l'eau avec la baryte caustique soit achevée; on décante alors le liquide, on traite la partie insoluble par l'acide chlorhydrique, absolument comme s'il s'agissait de doser l'acide carbonique, en recueillant le gaz dans une dissolution de chaux dans l'eau.

Si l'eau de chaux se trouble, on peut être certain que la matière proposée contient de l'acide carbonique; on pourrait aisément déterminer la proportion de cet acide en remplaçant l'eau de chaux par une dissolution ammoniacale de chlorure de barium; mais ce dosage est ordinairement peu utile.

On constate le chlore en traitant par l'eau 3 ou 4 grammes de la baryte, et en essayant la liqueur par l'acide azotique et l'azo-

tate d'argent. Il est bon d'observer que la présence des chlorures dans la baryte caustique est beaucoup plus nuisible que celle de l'acide carbonique. Dans la décomposition des sulfates alcalins par la baryte, le chlore passe en entier à l'état de chlorures alcalins, et l'on n'atteint pas le but désiré, qui est d'obtenir des alcalis parfaitement purs. L'acide carbonique qui se trouve dans la baryte à l'état de carbonates alcalins terreux ne passe pas dans la liqueur alcaline, et, d'ailleurs, on ne considère pas comme impurs les alcalis qui contiennent une petite quantité de carbonates alcalins.

La présence de l'acide azotique est beaucoup plus difficile à constater, à cause de l'existence probable d'un peu de bioxyde de barium; il faudrait, pour la mettre hors de doute, appliquer les procédés de dosage de l'acide azotique, et l'on peut leur reprocher avec juste raison d'être beaucoup trop compliqués et trop délicats. On peut cependant atteindre, sinon la certitude absolue, du moins une présomption assez fondée de la présence de l'acide azotique, en opérant de la manière suivante : on traite 4 à 5 grammes de baryte, d'abord par l'eau, ensuite par l'acide chlorhydrique pur, et l'on chauffe à l'ébullition, après avoir mis dans la fiole un petit fragment de feuille d'or. Si l'or disparaît par l'ébullition un peu prolongée, on peut admettre que la matière proposée contient un peu d'acide azotique : elle ne peut servir à la préparation des alcalis purs.

L'oxyde de fer est mis très-facilement en évidence par la couleur noire, plus ou moins foncée, que prend la baryte quand on la traite par le sulfhydrate, après l'avoir éteinte par l'eau. Cet oxyde se comporte comme matière inerte dans la préparation des alcalis purs; il est seulement important de reconnaître si la baryte proposée en contient une quantité assez grande pour diminuer notablement sa valeur.

Pour constater la présence de la chaux, il faut traiter 5 à 6 grammes de baryte d'abord par l'eau et ensuite par l'acide chlorhydrique étendu, précipiter la baryte par l'acide sulfurique, filtrer, évaporer la liqueur jusqu'à siccité. Le résidu contient les sulfates de fer, de chaux et de soude; son analyse qualitative est par conséquent très-compliquée et ne doit pas être essayée. On sait d'avance s'il renferme ou non de l'oxyde de fer en proportion notable, et il est ordinairement possible de reconnaître, au volume et à la fusibi-

lité plus ou moins grande du résidu de l'évaporation, s'il contient une quantité appréciable de chaux et de soude ; on peut même recourir au chalumeau pour mettre hors de doute la présence de la soude. Il convient de ne pas pousser plus loin l'examen du résidu, au moins lorsque son volume est faible ; la chaux n'empêche pas d'employer la baryte proposée pour la préparation des alcalis purs. La soude elle-même est nuisible seulement lorsqu'il s'agit de préparer de la potasse ou de la lithine. Il est, du reste, très-rare que la baryte obtenue par la calcination de l'azotate contienne une proportion un peu notable de chaux et de soude ; si le cas se présentait, il faudrait appliquer au résidu de sulfates les procédés d'analyse que nous ferons connaître dans les chapitres suivants.

Eau
de baryte.

On prépare l'eau de baryte en traitant la baryte caustique par l'eau froide, chauffant ensuite à l'ébullition, décantant la liqueur claire, et laissant refroidir à l'abri du contact de l'air. La liqueur claire ainsi obtenue est saturée de baryte ; mais la solubilité de cette base étant très-faible, le réactif est, en général, d'un emploi peu commode et sert bien rarement dans les laboratoires. Sa pureté dépend entièrement de celle de la baryte caustique employée pour sa préparation ; ce réactif peut donc contenir de l'azotate de baryte, du chlorure de barium, un peu de chaux et de soude. Lorsque l'un de ces corps est nuisible dans les analyses, il faut chercher si la baryte caustique en contient une proportion appréciable.

Du reste, l'eau de baryte est employée si rarement, elle se conserve si mal, même dans des flacons assez bien bouchés, qu'il est convenable de la préparer soi-même au moment de s'en servir, en partant de l'azotate convenablement purifié. Il n'y a plus alors aucune utilité à soumettre le réactif à un examen préalable, on est certain qu'il est bien pur.

CHAPITRE V.

STRONTIUM. $St = 547,285$.

Le strontium est, comme le barium, très-peu connu à l'état métallique; il forme avec l'oxygène deux combinaisons, dont une seule existe dans la nature et se présente dans les opérations analytiques; les deux composés, protoxyde ou *strontiane*, et bioxyde, offrent les plus grandes analogies avec les combinaisons correspondantes du barium. Nous nous occuperons seulement de la strontiane et des principaux sels qu'elle produit; nous aurons bien peu de mots à dire sur le sulfure et sur le chlorure de strontium, qui ne sont pas utilisés dans les laboratoires comme le sulfure et le chlorure de barium.

§ 1. — *Strontiane*. $St.O$.

La strontiane est connue à l'état anhydre et à l'état d'hydrate; la strontiane caustique est à peine fusible; l'hydrate fond avec un peu plus de facilité, mais cependant à une température plus élevée que celle nécessaire pour la fusion de l'hydrate de baryte. Chauffée au contact de l'air, et au rouge sombre, la strontiane absorbe l'oxygène et l'acide carbonique; mais au rouge vif, elle se combine seulement avec l'acide carbonique, le bioxyde ne résistant pas à ce degré de chaleur. La solubilité de la strontiane est encore plus faible que celle de la baryte; elle augmente un peu sous l'influence de la chaleur. Une dissolution saturée faite à 100 degrés laisse déposer des cristaux par refroidissement. La strontiane anhydre contient :

Strontium.....	84,55
Oxygène.....	15,45
	<hr/>
	100,00

La composition de l'hydrate est représentée par la formule $StO.HO$; il renferme :

Strontiane.....	85,25
Eau.....	14,75
	<hr/>
	100,00

La strontiane est une base presque aussi énergique que la baryte, et les sels de ces deux terres alcalines présentent les plus grandes analogies par l'ensemble de leurs propriétés. Les minéraux de la strontiane contiennent fréquemment de la baryte, et réciproquement ceux de la baryte renferment souvent de la strontiane.

SELS DE STRONTIANE.

La strontiane forme avec les acides un grand nombre de sels insolubles, ou très-peu solubles dans l'eau ; tels sont : le carbonate, l'oxalate, le phosphate, l'arséniate, le tartrate, etc. Un seul est à peu près nettement insoluble dans les acides très-étendus, c'est le sulfate ; son insolubilité est cependant un peu moins absolue que celle du sulfate de baryte.

Sulfate.—Le sulfate naturel, et le sulfate artificiel fortement calciné, ne se dissolvent pas en quantité appréciable dans les acides azotique et chlorhydrique très-étendus ; ils ne sont dissous qu'en faible proportion par l'acide sulfurique. Le sulfate préparé par voie humide, par double décomposition ou par précipitation d'un sel soluble de strontiane par l'acide sulfurique, est en même temps très-lourd et très-divisé ; une partie tombe presque immédiatement au fond de la fiole, l'autre reste longtemps en suspension. Le sulfate passe en partie à travers les pores du papier lorsqu'on cherche à filtrer la liqueur avant d'avoir rassemblé le précipité par une ébullition prolongée.

Le sulfate, ainsi produit par voie humide, est notablement soluble dans l'acide azotique, dans l'acide citrique, et dans un assez grand nombre d'acides organiques : il n'est même pas tout à fait insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu ; il se dissout en forte proportion dans l'acide sulfurique un peu concentré. Diverses matières organiques influent très-notablement sur la solubilité du sulfate de strontiane, ainsi que sur la difficulté qu'on éprouve à le rassembler et à le filtrer : cette influence n'a pas encore été convenablement étudiée ; elle est certainement plus forte que l'action analogue exercée par les matières organiques sur la précipitation de la baryte à l'état de sulfate. Ainsi, par exemple, quand on a dans une analyse une dissolution de sulfates alcalins et de sulfate de magnésic, on peut réussir, bien qu'avec peine, la précipitation de l'acide sulfurique par l'acétate de baryte : on

n'y arriverait pas avec l'acétate de strontiane ; la liqueur, soumise pendant plusieurs jours à l'ébullition, passerait encore trouble à travers le filtre.

Oxalate. — L'oxalate de strontiane est insoluble dans l'eau, mais lorsqu'il a été produit par précipitation, il se rassemble avec difficulté ; il n'est possible de le filtrer qu'après l'avoir laissé en repos pendant deux ou trois jours. Il est aisément soluble dans la plupart des acides ; il est partiellement dissous par un assez grand nombre de dissolutions salines, notamment par celles qui contiennent des sels alcalins et des sels ammoniacaux : aussi, la précipitation de la strontiane par l'oxalate d'ammoniaque est-elle presque toujours incomplète lorsqu'on cherche à la produire dans des liqueurs un peu chargées de sels.

Carbonate. — Le carbonate de strontiane est insoluble dans l'eau, soluble dans la plupart des acides, et même dans l'eau chargée d'acide carbonique ; produit par double décomposition, il se rassemble avec une lenteur extrême, et passe à travers les pores du papier quand on cherche à le filtrer avant qu'il ait pris un peu de consistance par un repos longtemps prolongé. Chauffé au rouge sombre dans une atmosphère oxydante, il se décompose partiellement, comme le carbonate de baryte, par suite de la production d'une certaine quantité de bioxyde de strontium.

Phosphates. — *Arséniates.* — Les phosphates et arséniates de strontiane, tels qu'on les obtient dans les opérations analytiques, sont insolubles dans l'eau, mais très-facilement solubles dans la plupart des acides, même très-étendus ; ils se dissolvent partiellement dans un assez grand nombre de dissolutions salines, principalement dans les liqueurs qui contiennent une proportion un peu forte de sels ammoniacaux et de chlorures alcalins.

Hydrofluosilicate. — Les silicates de strontiane se comportent à peu près comme ceux de baryte, mais ils résistent bien mieux à l'action de l'eau, employée à l'état de vapeur ou à l'état de liquide. L'hydrofluosilicate de strontiane est insoluble dans l'eau, et même dans les acides azotique et chlorhydrique extrêmement étendus : il est décomposé complètement par l'acide sulfurique : on transforme aisément l'hydrofluosilicate en sulfate, en le traitant par l'acide sulfurique, évaporant à sec, et chauffant le résidu jusqu'au rouge sombre. L'hydrofluosilicate, récemment précipité, est entièrement et très-rapidement soluble dans l'acide hy-

drofluosilicique en excès ; cette solubilité est le principal caractère qui distingue la strontiane de la baryte, et sur elle seule on peut s'appuyer pour effectuer la séparation à peu près exacte des deux bases.

La strontiane forme avec plusieurs acides métalliques des sels peu solubles dans l'eau, mais, en général, complètement dissous par les acides étendus ; ces composés ne sont pas nettement insolubles en présence des sels alcalins, des sels ammoniacaux, et très-probablement d'un grand nombre de dissolutions salines.

Les matières organiques exercent une influence assez grande sur l'insolubilité des sels de strontiane : nous ne pouvons présenter à cet égard aucune observation détaillée, parce que cette question importante n'a pas encore été convenablement étudiée : nous devons seulement observer qu'en présence des acides ou des matières organiques, on n'est jamais certain d'obtenir la précipitation complète de la strontiane par les réactifs qui la produisent, avec plus ou moins de facilité, dans les dissolutions exclusivement minérales.

CARACTÈRES PRINCIPAUX. — Les dissolutions azotique et chlorhydrique de strontiane présentent à peu près les mêmes caractères que celles de baryte.

Les alcalis caustiques produisent des précipités blancs de strontiane hydratée, entièrement soluble dans les acides azotique, chlorhydrique, etc., très-étendus.

Les carbonates alcalins précipitent complètement la strontiane de ses dissolutions neutres ou acides, pourvu qu'on ait soin de chauffer pendant un certain temps à l'ébullition : le précipité se rassemble avec lenteur, et passe à travers les pores du papier, lorsqu'on cherche à le recevoir sur un filtre peu de temps après sa formation.

L'ammoniaque pure ne produit aucun précipité : la liqueur ammoniacale se trouble lentement au contact de l'air.

Le carbonate d'ammoniaque produit un précipité blanc de carbonate neutre de strontiane. La précipitation complète est obtenue difficilement.

L'acide oxalique produit un précipité blanc d'oxalate de strontiane seulement dans les dissolutions un peu concentrées : en saturant l'acide par l'ammoniaque, on détermine un nouveau trouble

et la précipitation à peu près complète de la strontiane. L'oxalate reste assez longtemps en suspension ; on ne parvient à le rassembler que par une ébullition prolongée : il disparaît en partie quand on le traite par décantations successives avec des dissolutions concentrées de chlorures alcalins ou de sel ammoniac : il se dissout rapidement et sans effervescence dans les acides azotique et chlorhydrique étendus.

L'oxalate d'ammoniaque, dans les dissolutions neutres ou ammoniacales, se comporte comme l'acide oxalique et l'ammoniaque.

Le phosphate et l'arséniate de soude produisent des précipités blancs, gélatineux, seulement dans les dissolutions neutres ou ammoniacales ; les précipités disparaissent rapidement quand on les traite par l'acide azotique, par l'acide chlorhydrique, et même par l'acide acétique ; en saturant l'acide par l'ammoniaque, le précipité reparait avec son aspect primitif. Le phosphate et l'arséniate de strontiane n'étant pas tout à fait insolubles dans les dissolutions salines, on n'obtient pas les réactions que nous venons de mentionner quand on opère sur des liqueurs qui contiennent de très-petites quantités de strontiane.

Le chromate neutre de potasse, versé dans une dissolution neutre et concentrée de strontiane, ne produit un précipité qu'au bout d'un certain temps, et la précipitation n'est pas complète. Il ne se forme pas de précipité dans les dissolutions étendues ; il ne s'en produit pas non plus quand on emploie le bichromate de potasse.

L'acide hydrofluosilicique produit d'abord un précipité blanc, gélatineux, d'hydrofluosilicate de strontiane, dans les dissolutions neutres ou faiblement acides : le précipité disparaît quand on ajoute un excès d'acide hydrofluosilicique.

CARACTÈRES DISTINCTIFS.— On reconnaît la présence de la strontiane dans une dissolution aux deux caractères suivants : 1° la liqueur très-étendue, légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, donne un précipité blanc quand on y verse de l'acide sulfurique étendu, ou bien un sulfate soluble ; le précipité ressemble beaucoup à celui qui est produit par les mêmes réactifs dans les dissolutions de baryte ; il se forme et se rassemble un peu plus lentement ; mais la différence est tellement faible, qu'elle ne peut suffire pour distinguer l'une de l'autre les deux terres alcalines ;

2° la même dissolution chlorhydrique, très-faiblement acide, donne un précipité blanc par l'acide hydrofluosilicique, et le précipité disparaît complètement par un excès de cet acide. Cette seconde réaction est très-rarement appliquée en raison de la difficulté qu'on éprouve à préparer de l'acide hydrofluosilicique pur.

On peut quelquefois la remplacer par un autre caractère beaucoup plus simple, lequel suffit pour distinguer la strontiane de la baryte; ce caractère est la forme des cristaux du chlorure de strontium; ce composé cristallise en aiguilles déliées, tandis que le chlorure de barium se présente sous forme d'écailles. On peut donc faire la distinction entre les deux bases toutes les fois qu'on les obtient dans une liqueur chlorhydrique, ne renfermant pas d'autres sels; en évaporant lentement on détermine la cristallisation des chlorures; la forme des cristaux indique assez nettement si la dissolution contient de la baryte, ou de la strontiane, ou bien en même temps les deux terres alcalines.

Lorsqu'il s'agit de reconnaître la strontiane dans une substance inattaquable par les acides, sulfate ou silicate, on commence par fondre cette substance avec 8 ou 9 parties de carbonate de soude pur; on reprend ensuite par l'eau: la strontiane reste en entier insoluble à l'état de carbonate; on traite cette partie insoluble par l'acide chlorhydrique étendu, et on cherche à constater dans la liqueur acide la présence de la terre alcaline.

CHALUMEAU. — La strontiane et tous ses composés, chauffés au bout du fil de platine à l'extrémité de la flamme intérieure, communiquent à la flamme extérieure une couleur plus ou moins vive, d'un rouge carmin, dont la teinte est un peu différente de celle que donne la lithine. Le chlorure de strontium est celui de tous les composés de la strontiane qui donne la coloration la plus intense; le sulfate possède, au contraire, un pouvoir colorant très-faible, surtout au commencement de l'expérience. Ce caractère n'est pas toujours très-sensible quand on essaye au chalumeau des substances minérales un peu complexes, contenant d'autres bases que la strontiane. La baryte et la soude, par exemple, empêchent presque complètement la coloration rouge que produirait la strontiane si elle était seule, à moins, bien entendu, que cette dernière base ne soit en grand excès relativement aux autres. Il est utile de faire observer qu'on peut encore reconnaître au chalumeau de

très-petites quantités de soude, en présence de beaucoup de strontiane ; on distingue encore très-nettement les flammes jaunes, dues à la soude, au milieu de la couleur rouge plus ou moins intense que produit la strontiane.

Flamme de l'alcool. — La flamme de l'alcool est colorée en rouge carmin par la strontiane et par ses diverses combinaisons, même par celles qui sont tout à fait insolubles dans ce liquide. Pour appliquer ce caractère, on met dans une capsule de porcelaine une certaine quantité d'alcool, puis la liqueur qu'il s'agit d'essayer, et qui doit être très-peu acide, ou bien la matière solide proposée, préalablement réduite en poudre impalpable. On enflamme l'alcool et on le laisse brûler entièrement, en ayant soin d'agiter fréquemment avec une baguette de verre : on distingue alors très-facilement la coloration rouge, même lorsqu'on opère sur une très-petite quantité de strontiane. De même qu'au chalumeau, le chlorure de strontium donne une coloration très-vive, et le sulfate de strontiane une couleur très-faible ; de même aussi la présence de la soude, de la baryte, et de diverses bases, modifie beaucoup la coloration, et empêche de distinguer celle qui caractérise la strontiane. Cette base, au contraire, ne fait pas disparaître la coloration jaune donnée par la soude à la flamme de l'alcool.

§ 2. — Dosage de la strontiane.

On dose presque toujours la strontiane à l'état de sulfate neutre $\text{SO}^{\text{e}}.\text{StO}$; ce sel contient 56,36 pour 100 de strontiane. Quelquefois on peut précipiter la terre alcaline à l'état d'oxalate, et transformer ce dernier en carbonate par calcination ; le poids du carbonate permet de calculer la strontiane, qui entre pour 70,18 pour 100 dans sa composition. Mais ce mode de dosage ne peut donner en général qu'une approximation, parce qu'il est très-difficile de précipiter complètement la strontiane à l'état d'oxalate. Nous nous occuperons seulement du dosage à l'état de sulfate, d'abord dans le cas le plus simple, d'une dissolution azotique ou chlorhydrique ne contenant pas d'autre base, ensuite dans le cas plus général des liqueurs acides renfermant des alcalis, de la baryte, ou divers oxydes.

Lorsqu'il s'agit d'une substance insoluble dans les acides, il

faut opérer comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent pour la baryte, décomposer par le carbonate de soude pur, par voie humide ou par voie sèche, laver longtemps à l'eau bouillante la partie insoluble, et la traiter par l'acide chlorhydrique faible, qui dissout alors certainement toute la strontiane.

Acide
azotique
ou
chlorhy-
drique
et
strontiane.

Pour doser la strontiane dans une liqueur acide, on l'étend d'eau si elle est un peu concentrée, puis on verse peu à peu de l'acide sulfurique pur et très-faible, en évitant autant que possible d'employer un excès de cet acide. Le sulfate de strontiane se précipite et se rassemble plus lentement que le sulfate de baryte ; on ne doit chercher à le recueillir sur un filtre qu'après l'avoir soumis pendant au moins vingt-quatre heures à la température de l'ébullition. Il faut, du reste, le traiter comme le sulfate de baryte, c'est-à-dire le calciner au rouge, après l'avoir séparé du papier, lequel est brûlé séparément. Il ne faut pas perdre de vue dans ces opérations que le sulfate de strontiane est notablement soluble dans l'acide sulfurique étendu, et même dans les acides azotique et chlorhydrique faibles ; le poids du sulfate calciné donne le dosage exact de la strontiane, seulement dans le cas où, la dissolution proposée étant très-peu acide, on a soin d'y verser la quantité d'acide sulfurique strictement nécessaire à la précipitation de la strontiane.

Lorsque la dissolution qui renferme la strontiane contient en outre des oxydes métalliques, des alcalis, et généralement des bases qui forment avec les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique des composés solubles, on doit encore opérer de la même manière pour le dosage de la strontiane. Dans la dissolution très-étendue et faiblement acidulée, soit par l'acide azotique, soit par l'acide chlorhydrique, on précipite la strontiane par l'acide sulfurique très-faible, versé très-progressivement. Le sulfate de strontiane entraîne toujours dans sa précipitation une certaine quantité des sulfates de toutes les bases contenues dans la dissolution ; il y a, comme pour le sulfate de baryte, une véritable combinaison des sulfates, car il est impossible d'enlever complètement les sulfates solubles par des lavages prolongés à l'eau bouillante, même en effectuant ces lavages après dessiccation du précipité à une température un peu supérieure à 100 degrés. On doit purifier le sulfate de strontiane après l'avoir lavé avec les plus grands soins, et à deux reprises, c'est-à-dire avant et après dessic-

cation à 100 degrés ; on le calcine au rouge sombre, et on le traite ensuite par l'eau faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique.

Ce procédé de dosage réussit imparfaitement en présence de la chaux ; il faut, en effet, pour dissoudre complètement le sulfate de chaux, laver très-longtemps le précipité donné par l'acide sulfurique, et dans ces lavages prolongés on dissout une proportion sensible de sulfate de strontiane. La même observation s'applique aux cas où la dissolution renferme des oxydes métalliques, qui forment des sulfates peu solubles, par exemple de l'oxyde de plomb. Il est vrai qu'on peut presque toujours éviter cette difficulté, et séparer ces oxydes par l'hydrogène sulfuré seul, ou par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque, avant de procéder au dosage de la strontiane. Nous indiquerons bientôt le procédé le moins inexact de séparation de la chaux et de la strontiane ; pour le moment nous insisterons seulement sur la détermination de la strontiane en présence de la baryte.

Supposons qu'on ait à déterminer la baryte et la strontiane dans une liqueur acide, qui renferme en même temps des alcalis ou d'autres oxydes dont les sulfates soient solubles.

Baryte
et
strontiane.

On commence par précipiter ensemble les deux terres alcalines par l'acide sulfurique ; on lave les deux sulfates à l'eau bouillante et à deux reprises, avant et après dessiccation à 100 degrés ; on les calcine ensuite au rouge sombre, et on les lave encore une fois avec de l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique. On pèse les sulfates calcinés, soit P leur poids, déduction faite des cendres du filtre.

On porphyrise ces sulfates et on les fait chauffer à l'ébullition, pendant vingt-quatre heures, dans une dissolution concentrée de carbonate de soude pur, contenant de huit à neuf parties de carbonate alcalin pour une partie de sulfates. On opère ainsi leur transformation complète en carbonates ; ceux-ci sont lavés longtemps à l'eau bouillante, et enfin dissous dans l'acide chlorhydrique très-étendu ; il faut, de plus chercher à n'employer de l'acide que la quantité strictement nécessaire pour dissoudre les carbonates. On obtient ainsi la baryte et la strontiane dans une dissolution chlorhydrique, qui est à peine acide, et qui ne renferme aucune autre base.

Il est, en outre, possible d'évaluer par différence la somme des poids des deux terres alcalines, en dosant l'acide sulfurique

qui est contenu à l'état de sulfate de soude dans la liqueur alcaline. Cette évaluation fournit une vérification précieuse des dosages ultérieurs de la baryte et de la strontiane, et ne doit jamais être négligée. Nous désignerons par A le poids de l'acide sulfurique : la somme des poids des deux bases est représentée par P—A.

L'acide hydrofluosilicique est le seul réactif qui puisse être employé pour séparer à peu près exactement la baryte de la strontiane; on verse progressivement cet acide en excès dans la liqueur chlorhydrique presque neutre qui contient les deux bases. La baryte seule reste précipitée à l'état d'hydrofluosilicate de baryte; le composé correspondant de la strontiane se redissout assez facilement à la faveur de l'excès d'acide hydrofluosilicique. On laisse le précipité se rassembler par un repos prolongé pendant au moins vingt-quatre heures; on le lave par décantations successives, d'abord avec de l'eau chargée d'un peu d'acide hydrofluosilicique; ensuite avec de l'eau pure : le sel de baryte se rassemble avec assez de netteté pour qu'il soit possible de se dispenser de filtrer. La séparation des deux terres alcalines étant ainsi effectuée, il faut doser la strontiane à l'état de sulfate; quant à la baryte, on peut la peser soit à l'état d'hydrofluosilicate soit à l'état de sulfate.

Dosage de la baryte. — On dose la baryte à l'état d'hydrofluosilicate en recevant le précipité bien lavé sur un filtre pesé d'avance, en séchant à 100 degrés et pesant de nouveau; le poids du sel multiplié par 0,183 donne la proportion cherchée de la baryte. Ce procédé de dosage n'est pas très-exact; les deux principales causes d'erreurs sont les suivantes : 1° Le papier et le précipité sont très-hygrométriques; on n'obtient pas avec certitude le poids de l'hydrofluosilicate, en prenant la différence entre le poids du filtre pesé avec le précipité, et le poids du filtre pesé seul. 2° Il est à peu près impossible de préparer l'acide hydrofluosilicique parfaitement pur, tout à fait exempt de silice; le précipité obtenu peut être mélangé d'un peu de silice, dont la présence n'est indiquée par aucun caractère sensible.

On obtient un résultat plus exact, ou du moins plus certain, en transformant l'hydrofluosilicate ou sulfate, et c'est en vue de cette transformation que nous avons conseillé d'éviter l'emploi d'un filtre dans le lavage du précipité. On fait passer le précipité

dans une capsule de platine tarée d'avance; on le fait digérer avec de l'acide sulfurique à une douce chaleur, puis on évapore lentement à sec, en chauffant jusqu'au rouge sombre; il ne reste dans la capsule que du sulfate neutre de baryte, et l'augmentation de poids de la capsule permet de déterminer très-exactement la terre alcaline.

Dosage de la strontiane. — Pour faire passer la strontiane à l'état de sulfate, on ajoute à la liqueur hydrofluosilicique un excès d'acide sulfurique, et on évapore lentement dans une capsule de porcelaine; dès que le volume du liquide le permet, on le fait passer dans une capsule de platine tarée, on achève l'évaporation en chauffant peu à peu jusqu'au rouge sombre. L'augmentation de poids de la capsule donne le poids du sulfate de strontiane, et permet de calculer la base avec une exactitude suffisante.

L'évaporation de cette liqueur, nécessairement très-étendue, est longue et délicate, et cependant il n'est pas prudent de l'éviter en se bornant à précipiter la strontiane par l'acide sulfurique; on doit toujours craindre que le sulfate ainsi obtenu soit mélangé d'un peu de silice, dont la séparation serait encore plus longue et difficile que l'évaporation de la liqueur.

Quand on a pesé les deux sulfates, et calculé les proportions correspondantes de baryte et de strontiane, on compare la somme de leur poids à la différence $P - A$; s'il n'y a pas égalité, on est averti que les opérations ont été mal conduites, et on doit recommencer la séparation. Cependant, quand la somme des poids de la baryte et de la strontiane est plus grande que $P - A$, il est probable que la cause d'erreur est l'impureté des deux sulfates, dans lesquels il est resté un peu de silice; il est plus simple d'examiner les sulfates. A cet effet, on les décompose par le carbonate de soude, employé en dissolution concentrée et à la température de l'ébullition; les carbonates sont ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique, et les deux bases précipitées de nouveau par l'acide sulfurique. Les sulfates ainsi obtenus sont certainement exempts de silice, et si la vérification de la somme des poids des bases n'a pas encore lieu, on est averti que la séparation a été manquée, il faut recommencer toutes les opérations.

ÉVALUATION PAR LE CALCUL. — On peut évaluer approximativement la baryte et la strontiane sans chercher à les séparer, et en

partant de deux pesées que nous avons indiquées ci-dessus : celle des sulfates, et celle de l'acide sulfurique qu'ils contiennent ; le calcul est analogue à celui que nous avons fait connaître pour les alcalis. Désignons par x et y les poids cherchés de la baryte et de la strontiane; par s et s' les quantités correspondantes d'acide sulfurique, on a, pour déterminer les deux inconnues principales et les deux inconnues auxiliaires, les relations :

$$x + y + s + s' = P; \quad s + s' = A; \quad \frac{x}{s} = \frac{\text{BaO}}{\text{SO}^3}; \quad \frac{y}{s'} = \frac{\text{StO}}{\text{SO}^3}.$$

dont les deux dernières expriment seulement que les sulfates sont neutres.

On en déduit.

$$x = \frac{\text{BaO}}{\text{BaO} - \text{StO}} \left[P - A \frac{\text{SO}^3 + \text{StO}}{\text{SO}^3} \right].$$

$$y = \frac{\text{StO}}{\text{BaO} - \text{StO}} \left[A \frac{\text{SO}^3 + \text{BaO}}{\text{SO}^3} - P \right].$$

ou bien :

$$x = 3,09 [P - 2,29 A] = 3,09 P - 7,08 A.$$

$$y = 2,09 [2,91 A - P] = 6,08 A - 2,09 P.$$

Le nombre P peut être considéré comme obtenu très-exactement ; il n'en est pas de même pour l'acide sulfurique A , car on n'arrive à le déterminer qu'après un certain nombre d'opérations, dans lesquelles on commet de faibles erreurs. Ces erreurs ont une grande influence sur le degré d'exactitude avec lequel la baryte et la strontiane sont déterminées par le calcul. Pour la baryte, l'erreur commise sur l'acide sulfurique est multipliée par le coefficient 7,08; pour la strontiane, le coefficient de l'erreur est 6,08. On ne peut donc espérer qu'une approximation, et dans les analyses exactes il ne faut jamais reculer devant la préparation de l'acide hydrofluosilicique : on ne peut obtenir des nombres certains qu'en effectuant la séparation des deux bases, et en les pesant toutes les deux à l'état de sulfates.

EMPLOI DU CHROMATE NEUTRE DE POTASSE. — On a proposé d'employer, pour séparer la baryte de la strontiane, le chromate neutre

de potasse; nous devons dire quelques mots sur ce mode de séparation, bien qu'il ne puisse pas donner des résultats très-exacts.

Le chromate neutre alcalin, versé dans une dissolution rigoureusement neutre de chlorure de barium, précipite complètement la baryte à l'état de chromate neutre; le même réactif ne donne aucun précipité dans une dissolution, également neutre, de chlorure de strontium. Lorsqu'il s'agit de faire la séparation des terres alcalines, on peut obtenir très-facilement une liqueur qui contient les deux chlorures sans le moindre excès d'acide: il semblerait donc qu'on devrait arriver à séparer très-nettement la baryte de la strontiane en se servant du chromate de potasse, réactif infiniment plus facile à préparer que l'acide hydrofluosilicique. Cependant la séparation n'est pas nette, et le chromate de baryte retient une proportion appréciable de strontiane; il se comporte dans sa précipitation absolument comme le sulfate, c'est-à-dire qu'il entraîne en combinaison imparfaitement définie une proportion variable des chromates de toutes les bases qui se trouvent dans la dissolution: on n'a pas pour le chromate de baryte, comme pour le sulfate, la possibilité de le purifier d'une manière simple.

. Dans quelques cas spéciaux, principalement quand il s'agit de précipiter une très-petite quantité de baryte, on peut obtenir une approximation suffisante; mais, en général, il faut éviter ce procédé de séparation des deux terres alcalines.

§ 3. — Minéraux de la strontiane.

On ne connaît que deux espèces minérales de la strontiane: le carbonate et le sulfate. Le carbonate existe comme matière de remplissage de filons dans un très-petit nombre de localités; le sulfate est un peu plus répandu dans la nature, sans être cependant aussi abondant que le sulfate de baryte.

On n'emploie dans les laboratoires aucun réactif contenant de la strontiane, et c'est exclusivement pour étudier les caractères des sels de cette base qu'on prépare, ou bien qu'on achète aux fabricants de produits chimiques, le chlorure de strontium et l'azotate de strontiane. Dans les arts on ne se sert de la strontiane que pour colorer les feux pyrotechniques, et pour cet usage on n'a aucune

utilité à faire l'analyse des sels, chlorure ou azotate que livrent les fabricants, et qu'ils préparent comme les composés correspondants du barium. Nous aurons donc seulement à étudier les deux espèces minérales de la strontiane.

CARBONATE DE STRONTIANE.

Le carbonate de strontiane est presque toujours cristallisé en prismes à six faces, dérivant du prisme rhomboïdal droit; les cristaux ont la forme d'aiguilles qui sont accolées de manière à produire des masses aciculaires dont il est difficile de reconnaître la forme primitive; les cristaux isolés et mesurables sont assez rares. Le carbonate de strontiane est quelquefois parfaitement incolore, plus souvent d'un bleu très-éclatant, et quelquefois coloré en vert plus ou moins foncé. Les analyses qui ont été faites jusqu'à présent ont démontré que les cristaux les plus nets sont rarement purs, et qu'ils contiennent, à l'état de mélange, un peu de carbonate de chaux. Le carbonate en masses cristallines renferme presque toujours du carbonate de chaux, des oxydes de fer et de manganèse, quelquefois même du sulfate de baryte. Dans les filons, dans lesquels il constitue la gangue des minerais métalliques, il est irrégulièrement mélangé avec de la galène et des pyrites.

Analyse. — L'analyse du carbonate de strontiane, quand il est pur ou seulement accompagné de sulfate de baryte, ne présente pas de sérieuses difficultés, et on peut faire tous les dosages sur la même quantité de matière. On en traite 1 ou 2 grammes par l'acide chlorhydrique, en recueillant l'acide carbonique dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium; on pèse l'acide carbonique à l'état de carbonate de baryte. Dans la liqueur acide on détermine la strontiane en la précipitant par l'acide sulfurique. La partie insoluble dans l'acide chlorhydrique est le sulfate de baryte.

L'analyse est, au contraire, assez délicate lorsque, dans l'échantillon proposé, on doit chercher la chaux et les oxydes de fer et de manganèse; il convient alors de diviser la matière en deux parties: sur l'une, on détermine l'acide carbonique; l'autre est consacrée au dosage des bases. Occupons-nous seulement de cette dernière série d'opérations.

On traite au moins 3 grammes de carbonate par l'acide azotique

faible ; si la dissolution n'est pas complète au bout de quelques heures on sépare la partie insoluble, et on l'examine lorsque sa proportion est un peu notable : il faut y chercher le sulfate de baryte et le quartz. La liqueur azotique est évaporée lentement à sec, et le résidu est chauffé jusque vers 180 degrés, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes.

On détache autant que possible la matière de la capsule, on la pulvérise, et on la traite, dans la capsule même, par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque ; on chauffe, pendant au moins vingt-quatre heures, à une température voisine de 100 degrés : en opérant ainsi on dissout entièrement la chaux et la strontiane ; on laisse assez nettement insolubles les oxydes de fer et de manganèse. On calcine ces oxydes après les avoir bien lavés ; on en fait ensuite la séparation si cela est nécessaire.

La dissolution contenant les azotates de strontiane, de chaux et d'ammoniaque, est évaporée à sec, et le résidu chauffé avec beaucoup de ménagements un peu au-dessus de 100 degrés, dans le but de décomposer complètement l'azotate d'ammoniaque : on doit conduire l'opération avec assez de lenteur pour éviter les projections.

La matière desséchée ne renferme plus que les azotates de chaux et de strontiane ; on les fait passer dans une fiole, en lavant la capsule avec de l'alcool absolu ; on ajoute dans la fiole une nouvelle quantité de ce liquide, de manière que le volume total soit de plus d'un litre ; on bouche la fiole, et on laisse l'alcool en contact avec les azotates pendant environ vingt-quatre heures, en ayant soin d'agiter fréquemment. Le sel de chaux se dissout complètement, celui de strontiane reste assez nettement insoluble. Après vingt-quatre heures d'action de l'alcool on décante la liqueur ; on lave l'azotate de strontiane avec de l'alcool absolu, soit par décantations successives, soit sur un filtre. On détermine la chaux contenue dans la liqueur alcoolique par les procédés que nous ferons connaître dans le chapitre suivant.

L'azotate de strontiane est dissous dans l'eau ; la dissolution est fortement acidifiée par l'acide sulfurique, puis évaporée à siccité ; le résidu est chauffé jusqu'au rouge dans une capsule de platine tarée d'avance. On pèse la capsule après refroidissement ; son augmentation de poids donne le sulfate de strontiane, et permet de calculer assez exactement la proportion de la terre alcaline.

Dans les analyses citées par les minéralogistes on ne trouve pas consignée la présence de la baryte ; cependant, les deux bases peuvent très-bien se trouver dans le carbonate, et il est utile de constater au moins l'absence de la baryte. D'après la marche de l'analyse, la baryte se trouve avec la strontiane, et elle est pesée avec elle à l'état de sulfate ; on traite ces sulfates comme nous l'avons indiqué dans le second paragraphe ; on les décompose par le carbonate de soude, et on conserve la liqueur alcaline pour y doser l'acide sulfurique ; les carbonates sont ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique faible, et la liqueur acide est traitée par l'acide hydrofluosilicique en excès. S'il se forme un précipité, on est certain de la présence de la baryte ; on dose cette base à l'état de sulfate. En retranchant le poids de ce sulfate de la somme du poids des sulfates de baryte et de strontiane, on a, par différence, le sulfate de strontiane. On trouve, d'ailleurs, une vérification dans l'évaluation de l'acide sulfurique contenu dans la liqueur alcaline.

En additionnant les proportions des corps dosés directement : acide carbonique, quartz et sulfate de baryte, chaux, strontiane, baryte, oxydes de fer et de manganèse, on arrive presque toujours, au moins dans le cas où le minéral renferme une quantité notable des oxydes métalliques, à une somme un peu inférieure à 100. La différence est due à l'eau de l'oxyde de fer, ou bien à l'eau ou à l'oxygène de l'oxyde de manganèse ; ce dernier est pesé à l'état d'oxyde rouge, tandis qu'il peut entrer dans le minéral à un état supérieur d'oxydation. D'un autre côté, cependant, on a signalé ce dernier oxyde dans des échantillons à peine colorés, et, dans ce cas, le manganèse se trouve probablement à l'état de carbonate : on doit alors trouver une somme supérieure à 100, puisque le manganèse existe dans le minéral à l'état de protoxyde, et qu'il est pesé dans l'analyse à l'état d'oxyde rouge.

SULFATE DE STRONTIANE.

Le sulfate de strontiane se présente rarement comme matière de remplissage des filons métallifères ; il est plus ordinairement en veines, en veinules ou en rognons, dans les bancs et les amas de gypse et de sel gemme, ou bien dans les marnes qui les accompagnent.

On le trouve sous des aspects divers : en très-beaux cristaux, incolores, d'un blanc laiteux, ou colorés en bleu ; en masses cristallines ou fibreuses ; et à l'état terreux ou compacte. La forme primitive des cristaux est le prisme rhomboïdal droit. Les cristaux les plus nets sont rarement purs ; il contiennent presque toujours du sulfate de chaux ; dans quelques échantillons on a trouvé un rapport assez simple entre la proportion des deux sulfates, ce qui a porté plusieurs minéralogistes à les décrire comme des espèces définies. Le sulfate de strontiane cristallisé, cristallin, fibreux ou compacte, contient fréquemment, à l'état de mélange intime ou irrégulier, du sulfate et du carbonate de baryte, du carbonate de strontiane, du sulfate et du carbonate de chaux, de l'oxyde de fer, de l'argile. Dans les terrains gypseux de la Sicile, le sulfate de strontiane est toujours accompagné de soufre, quelquefois en cristaux assez nets.

Analyse. — L'analyse du sulfate de strontiane ne doit être faite que dans un but scientifique, par exemple, pour étudier l'influence des mélanges divers sur la forme cristalline : il faut donc séparer, par triage mécanique, tous les corps qui sont seulement disséminés d'une manière irrégulière, comme l'est le soufre dans le sulfate de Sicile. L'analyse n'en est pas moins très-compiquée, car il faut, en général, chercher à évaluer les sulfates et les carbonates de baryte, de strontiane et de chaux, l'oxyde de fer et l'argile ; souvent même il y a de l'intérêt à déterminer l'eau combinée avec le sulfate de chaux, avec l'argile, et avec l'oxyde de fer.

L'analyse complète exige plusieurs séries d'opérations qui doivent être effectuées sur des parties différentes, et presque toujours sur des poids un peu forts, de la matière minérale.

Eau et acide carbonique. — On détermine l'acide carbonique en suivant les procédés ordinaires : on traite par l'acide chlorhydrique un poids connu du minéral, de 2 à 5 grammes, suivant la proportion de carbonates que fait présumer la vivacité de l'effervescence produite par l'acide, et l'on recueille l'acide carbonique dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium ; on pèse le carbonate de baryte précipité.

Pour évaluer l'eau combinée, il faut d'abord déterminer la perte de poids éprouvée par calcination, en opérant sur 3 ou 4 grammes du sulfate proposé ; cette perte comprend l'eau et en même temps une partie de l'acide carbonique ; en sorte que, pour cal-

culer l'eau par différence, il est indispensable de faire un second dosage de l'acide carbonique sur la matière calcinée, et de comparer le résultat à celui qu'a donné la première détermination. Cette comparaison fournit le moyen de calculer la proportion d'acide carbonique expulsée par la calcination, et, par suite, les éléments nécessaires au calcul de l'eau contenue dans le minéral. On n'obtient ainsi qu'une approximation quelquefois incertaine; quand le sulfate proposé est intimement mélangé avec de l'argile, il peut y avoir décomposition partielle des sulfates par le silicate d'alumine pendant la calcination, et il n'y a pas de moyen simple d'évaluer la proportion d'acide sulfurique expulsée; il faudrait doser l'acide sulfurique dans la matière calcinée. Les opérations sont trop longues relativement à l'intérêt que peut avoir la détermination exacte de l'eau; il convient donc de négliger cette cause d'erreur, et de se borner aux opérations que nous avons indiquées.

Sulfate de chaux. — On détermine la proportion du sulfate de chaux qui n'est pas combiné avec les sulfates de baryte ou de strontiane, en faisant digérer pendant plusieurs jours, dans un volume d'eau considérable, 5 à 6 grammes du minéral préalablement porphyrisé. Le sulfate de chaux seul se dissout; on l'évalue, soit en évaporant à sec et en pesant le résidu calciné au rouge sombre, soit en précipitant séparément l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, et la chaux à l'état d'oxalate.

Oxyde de fer et carbonates. — On attaque 3 ou 4 grammes du minéral, préalablement traité par l'eau, par l'acide azotique faible, en chauffant à 50 ou 60 degrés au plus; on prend ces précautions afin de laisser l'argile complètement inattaquée par l'acide. Dans la liqueur se trouvent l'oxyde de fer et les terres alcalines qui existent dans le minéral à l'état de carbonates. La liqueur azotique est traitée comme nous l'avons indiqué précédemment pour l'analyse du carbonate de strontiane.

Argile et sulfates. — La partie non dissoute par l'acide azotique étendu contient l'argile, les sulfates de baryte et de strontiane; elle peut même renfermer une petite quantité de sulfate de chaux combiné avec les deux autres sulfates. On soumet cette matière à l'action d'une dissolution concentrée de carbonate de soude pur, à la température de 100 degrés; on admet que cet agent n'attaque pas sensiblement l'argile: cela n'est pas toujours vrai; mais il

est à peu près impossible de tenir compte de l'action du carbonate alcalin sur le silicate d'alumine, et l'on est bien forcé de supposer que la seule action produite est la transformation des sulfates en carbonates. On lave longtemps à l'eau bouillante la partie insoluble, qui contient l'argile et les carbonates de baryte, de strontiane et de chaux. L'acide sulfurique se trouve en entier dans la liqueur alcaline : on en fait la détermination avec les précautions ordinaires, en le pesant à l'état de sulfate de baryte.

On traite ensuite la partie insoluble par l'acide azotique étendu, qui laisse l'argile seule indissoute. On pèse l'argile après l'avoir bien lavée et fortement calcinée. Dans la liqueur azotique, on détermine la chaux, la strontiane et la baryte, en suivant la marche précédemment indiquée.

CHAPITRE VI.

CALCIUM. $Ca=251,65$.

Le calcium est peu connu à l'état métallique ; il forme avec l'oxygène deux composés, analogues, pour leur composition et pour leurs propriétés, à ceux du barium et du strontium, le protoxyde ou la *chaux*, et le bioxyde. Le premier se trouve en abondance dans la nature, et produit des sels en se combinant avec les acides ; c'est le seul dont nous nous occuperons.

Le calcium forme avec le soufre un seul composé bien défini ; le sulfure est fréquemment employé dans les laboratoires pour la préparation de l'hydrogène sulfuré. Le chlorure de calcium sert fréquemment dans les opérations chimiques, pour dessécher les gaz. Le chlorure de calcium, l'azotate et l'acétate de chaux sont des réactifs moins souvent utilisés que les composés correspondants du barium.

§ 1. — Protoxyde de calcium. — Chaux. CaO .

La chaux est connue à l'état caustique et à l'état d'hydrate. Ce dernier perd entièrement l'eau à une température élevée ; à la température ordinaire, la chaux se combine avec l'eau avec un grand dégagement de chaleur ; exposée à l'air, elle attire assez rapidement l'eau et l'acide carbonique, en sorte qu'il est très-difficile de la conserver à l'état caustique. La chaux est très-peu soluble dans l'eau ; la dissolution se trouble assez rapidement et laisse déposer du carbonate de chaux quand elle est conservée dans des flacons mal bouchés. On se sert très-rarement de l'eau de chaux dans les analyses ; il faut toujours la préparer très-peu de temps avant de l'employer.

La chaux est une base un peu moins énergique que la baryte ; cependant les sels qu'elle forme avec les acides les plus forts sont encore tout à fait neutres aux teintures végétales : la stabilité des

sels de chaux est à peu près aussi grande que celle des composés formés par la baryte.

La chaux anhydre contient :

Calcium.....	71,56
Oxygène.....	28,44
	<hr/>
	100,00

L'hydrate $\text{CaO} + \text{HO}$ renferme :

Chaux.....	75,76
Eau.....	24,24
	<hr/>
	100,00

CARACTÈRES DES SELS DE CHAUX.

La chaux forme des sels très-solubles avec les acides azotique, chlorhydrique, acétique ; et, au contraire, des sels insolubles, ou peu solubles dans l'eau, avec les acides sulfurique, carbonique, phosphorique, arsénique, borique, silicique, oxalique, tartrique, etc. Tous les sels insolubles dans l'eau se dissolvent dans les acides azotique et chlorhydrique très-étendus, ou bien sont décomposés par ces acides, qui dissolvent au moins la terre alcaline. La chaux est une base un peu moins énergique que la baryte, et même que la strontiane ; elle est précipitée de ses dissolutions par les alcalis caustiques ; mais sa solubilité dans l'eau est assez notable pour que cette réaction ne puisse être utilisée dans les analyses.

Azotate. — L'azotate de chaux est soluble dans l'eau, et même dans l'alcool absolu ; la dissolution dans l'eau peut être facilement évaporée à siccité, et le résidu chauffé à 200 degrés, sans qu'il y ait décomposition de l'azotate. Cependant, en présence des peroxydes de fer et de manganèse, et probablement en présence d'autres corps plus ou moins poreux, qui ne peuvent exercer aucune action chimique sur l'azotate de chaux, le sel perd une partie de son acide à une température peu supérieure à 100 degrés. Les oxydes métalliques agissent sur l'azotate de chaux comme sur le chlorate de potasse, et sur un grand nombre d'autres sels, par leur seule présence ; ils abaissent beaucoup le degré thermométrique auquel la chaleur produit la séparation de l'acide et de la base.

Chlorure de calcium. — Le chlorure de calcium est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool ; sa dissolution dans l'eau peut être évaporée lentement jusqu'à siccité sans que le chlorure soit décomposé, et même sans qu'il y ait une proportion appréciable de chlorure de calcium entraînée par la vapeur d'eau. Le chlorure très-fortement desséché entre en fusion pâteuse, et se présente, après refroidissement, en masse poreuse, qui absorbe avec avidité l'humidité de l'air et des gaz. En chauffant au rouge, on fait entrer le chlorure de calcium en fusion parfaite ; il forme alors, après refroidissement, une matière presque vitreuse, qui n'a pas sur l'humidité des gaz une action absorbante aussi énergique. Au point de vue analytique, il est utile d'observer que pour priver complètement d'eau le chlorure de calcium, il est nécessaire de le chauffer jusqu'à fusion, un peu au delà du rouge sombre ; dans cette calcination il y a toujours volatilisation notable du chlorure, et, de plus, il se dégage de l'acide chlorhydrique. La matière fondue contient, relativement au calcium, moins de chlore que ne l'indique la formule CaCl . De là résulte l'impossibilité de déterminer la chaux d'après le poids du chlorure.

Acétate de chaux. — L'acide acétique forme avec la chaux un seul composé presque neutre au papier de tournesol, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool ; l'acétate, étant dissous dans l'eau, supporte très-bien l'évaporation à sec ; sa décomposition ne commence qu'à une température assez élevée.

Sulfate de chaux. — Le sulfate de chaux existe dans la nature anhydre et hydraté ; dans les opérations analytiques, on produit fréquemment le même composé sous ces deux états, c'est-à-dire avec ou sans eau combinée. Le sulfate anhydre ne se dissout dans l'eau qu'avec une lenteur extrême ; on n'accélère pas la dissolution en chauffant à l'ébullition. Le sulfate hydraté perd l'eau bien au-dessous du rouge sombre ; il se dissout un peu moins lentement dans l'eau que le sel anhydre ; lorsqu'il est utile de dissoudre le sulfate de chaux, il faut tenir compte de cette propriété tout autant que de la faible solubilité du sel ; non-seulement il faut employer un volume d'eau considérable, mais encore il est essentiel de prolonger pendant plusieurs jours le contact du liquide avec la matière porphyrisée.

Le sulfate de chaux est un peu plus soluble dans l'eau acidulée par l'acide azotique ou par l'acide chlorhydrique ; il se dissout

assez bien dans l'acide sulfurique étendu, et, très-probablement, sa solubilité plus grande provient de la formation d'un sulfate acide.

Le sulfate neutre est peu soluble dans l'ammoniaque, et tout à fait insoluble dans l'alcool, et même dans un mélange d'eau et d'alcool en volumes égaux ; le sulfate acide n'est pas complètement insoluble dans ce mélange ni même dans l'alcool rectifié. Les acides organiques (au moins ceux qui forment des sels solubles avec la chaux) augmentent généralement beaucoup la solubilité du sulfate de chaux dans l'eau pure, et dans l'alcool plus ou moins concentré. Il ne faut jamais, en présence des acides organiques, essayer la séparation de la chaux et de l'acide phosphorique par le procédé que nous avons déjà indiqué à plusieurs reprises, et qui est fondé sur l'insolubilité du sulfate de chaux dans l'alcool faible.

Le sulfate acide de chaux, chauffé au rouge sombre, abandonne lentement une partie de son acide ; il est entièrement transformé en sulfate neutre lorsque l'action de la chaleur est suffisamment prolongée ; le sulfate neutre est indécomposable. On a très-souvent occasion de produire le sel neutre par l'évaporation d'une liqueur renfermant un excès d'acide ; l'opération exige beaucoup de soins. Si on conduit trop rapidement l'évaporation à sec, et la calcination au rouge sombre, il y a une perte notable de sulfate de chaux ; il se perd du sulfate, d'abord par entraînement du sel fixe par les vapeurs acides ; ensuite et surtout, par projections. On évite toute perte en chauffant de telle manière que les vapeurs blanches de l'acide sulfurique soient à chaque instant très-peu intenses.

Carbonate de chaux. — Le carbonate de chaux naturel est tout à fait insoluble dans l'eau pure, mais il se dissout lentement et en forte proportion dans l'eau chargée d'acide carbonique ; tous les carbonates alcalins terreux et métalliques ont la même propriété.

Le carbonate de chaux préparé par double décomposition se rassemble assez promptement lorsque la précipitation a lieu dans une liqueur un peu concentrée ; il reste, au contraire, longtemps en suspension lorsqu'on cherche à le produire en versant un peu de carbonate d'ammoniaque dans une dissolution très-étendue, et ne renfermant qu'une très-petite quantité de chaux. Le carbonate de chaux a quelque tendance à passer à travers les pores du papier, lorsqu'on cherche à le recueillir sur un filtre avant qu'il soit

parfaitement rassemblé; cette tendance est cependant moins prononcée pour le carbonate de chaux que pour le sulfate de baryte, et que pour les oxalates des terres alcalines.

Le carbonate de chaux est décomposé très-rapidement par tous les acides; la vivacité de l'effervescence que produit le carbonate naturel sous l'action des acides azotique et chlorhydrique étendus, permet jusqu'à un certain point de le distinguer des autres carbonates.

Le carbonate de chaux peut être chauffé jusqu'au rouge sombre sans perdre d'acide carbonique; pour lui enlever la totalité de l'acide et pour obtenir la chaux entièrement à l'état caustique, il faut chauffer pendant quelque temps au rouge très-vif. Lorsqu'on opère sur un poids faible de carbonate de chaux, il est facile de maintenir la totalité de la matière à une température égale, soit au rouge sombre, soit au rouge vif, et, par suite, d'obtenir, par unecalcination plus ou moins forte, toute la chaux privée d'acide carbonique ou tout le carbonate de chaux inaltéré.

Il n'en est pas de même quand on traite plusieurs grammes de carbonate; le volume occupé par la matière dans la capsule est considérable, et il devient difficile de ne dépasser le rouge sombre en aucun point, comme de faire pénétrer la chaleur du rouge vif dans toutes les parties. Si la calcination n'est pas faite avec une grande attention, le produit contient un peu de chaux caustique avec le carbonate, ou un peu de carbonate avec la chaux caustique; cette difficulté se présente fréquemment dans le dosage de la chaux.

Phosphates et arsénates de chaux. — Les acides arsénique et phosphorique forment avec la chaux plusieurs sels assez bien définis, acides, neutres, ou basiques; cependant les phosphates et les arsénates obtenus dans les opérations analytiques ont très-rarement une composition nette: on ne peut déduire exactement de leur poids ni la proportion de l'acide ni celle de la terre alcaline.

Les sels acides sont notablement solubles dans l'eau; les sels neutres et basiques sont complètement insolubles dans l'eau pure, mais ils se dissolvent avec facilité dans les acides étendus; ils peuvent même se dissoudre entièrement dans l'acide acétique faible, lorsqu'ils n'ont pas été fortement calcinés; l'eau chargée

d'acide carbonique en dissout également une proportion très-appreciable, mais avec une grande lenteur.

Les phosphates et les arsénates plus ou moins basiques, tels qu'on les obtient dans les analyses, se dissolvent avec plus ou moins de facilité dans un certain nombre de dissolutions salines un peu concentrées, notamment dans les chlorures alcalins et dans le chlorhydrate d'ammoniaque. Aucun d'eux n'est décomposé par calcination.

Les phosphates et les arsénates de chaux, précipités par doubles décompositions dans des liqueurs un peu étendues, se présentent sous forme de flocons ou de grumeaux blancs, demi-transparentes et un peu gélatineux, qui ont une grande analogie avec l'alumine précipitée par l'ammoniaque. Ils se rassemblent promptement; mais, comme ils sont extrêmement légers, le moindre mouvement imprimé à la fiole les met de nouveau en suspension. L'analogie avec l'alumine n'existe pas seulement pour l'aspect, on la retrouve également pour plusieurs propriétés chimiques, solubilité dans les acides, précipitation nouvelle quand on sature les acides par l'ammoniaque.

Oxalate de chaux.—L'oxalate de chaux est tout à fait insoluble dans l'eau, dans les sels ammoniacaux, dans l'ammoniaque, et dans la plupart des dissolutions salines; il se dissout en partie dans l'acide acétique fort, mais il est à peine soluble dans le même acide très-étendu d'eau. Les acides azotique et chlorhydrique faibles le dissolvent rapidement et complètement.

Dans les analyses on précipite ordinairement la chaux par l'oxalate d'ammoniaque dans des liqueurs neutres ou ammoniacales. Le précipité se forme immédiatement quand la chaux est en quantité un peu forte, et lentement, au contraire, lorsque les liqueurs ne contiennent que de très-petites proportions de chaux; on ne doit, dans tous les cas, considérer la précipitation comme complète qu'après avoir laissé l'oxalate d'ammoniaque, employé en grand excès, agir pendant au moins vingt-quatre heures. Le précipité reste en partie très-longtemps en suspension dans la liqueur et la rend laiteuse; il passe à travers les pores du papier lorsqu'on cherche à le filtrer avant qu'il soit bien complètement rassemblé; souvent même la liqueur passe d'abord claire à travers le filtre, et elle se trouble à la fin de la filtration, ou pendant le lavage.

La tendance de l'oxalate de chaux à passer à travers les pores du papier est beaucoup diminuée quand on fait chauffer le précipité à une température voisine de 100 degrés, pendant au moins vingt-quatre heures, mais cela n'est pas toujours possible. Ainsi, quand il s'agit de précipiter la chaux dans une dissolution qui renferme de la magnésie, il faut, en général, éviter de chauffer au delà de 50 degrés; on ne peut alors filtrer et laver l'oxalate de chaux qu'après l'avoir laissé se rassembler et prendre de la consistance, par un repos prolongé pendant plusieurs jours.

Soumis à une chaleur progressivement élevée, l'oxalate de chaux noircit d'abord en se décomposant, à peu près comme le font la plupart des substances organiques; au rouge sombre, il est entièrement transformé en carbonate de chaux; si on chauffe jusqu'au rouge vif, on obtient de la chaux caustique.

Tartrates de chaux. — Les tartrates de chaux sont peu solubles dans l'eau, mais leur insolubilité ne peut être utilisée dans les analyses; il faut seulement en tenir compte dans les opérations dans lesquelles l'acide tartrique et la chaux sont mis en présence; ils sont aisément solubles dans les acides azotique et chlorhydrique. Chauffés progressivement au rouge sombre, ils se décomposent complètement et laissent un mélange de carbonate de chaux et de charbon; ce dernier est difficile à brûler; cependant, en opérant sur une petite quantité de tartrate, et sous le moufle d'un four de coupelle, on peut arriver à transformer entièrement le tartrate en carbonate de chaux. On réussit plus rapidement la décomposition de l'acide tartrique et la combustion du charbon en élevant la température jusqu'au rouge vif; on obtient alors la chaux à l'état caustique.

Silicates de chaux. — L'acide silicique et la chaux paraissent se combiner dans des proportions assez variées; on prépare des silicates anhydres ou hydratés, par voie sèche et par voie humide; mais jusqu'à présent on n'est parvenu que dans un très-petit nombre de cas à établir, par l'analyse, la composition réellement définie des silicates artificiels. En présence de la chaux en excès, le silicate $\text{SiO}_2 + 3\text{CaO}$ est celui qui paraît avoir le plus de tendance à se former; nous en parlerons longuement dans le chapitre spécialement réservé aux matériaux hydrauliques; nous nous bornerons, pour le moment, à des considérations générales.

Les divers silicates de chaux sont insolubles dans l'eau ; préparés par voie humide, ils tiennent toujours une certaine proportion d'eau de combinaison ; lorsqu'on les obtient par voie sèche, et qu'on les met ensuite en contact avec l'eau, ils peuvent, en général, s'hydrater, à peu près comme le fait le sulfate de chaux. Les hydrates sont également insolubles ; chauffés un peu au-dessus du rouge sombre, ils perdent entièrement l'eau, et la reprennent lorsque, après refroidissement, ils sont mis en présence de ce liquide pendant un temps suffisamment long. La facilité et la rapidité avec lesquelles s'hydratent les silicates de chaux dépendent de causes diverses, de leur composition chimique et du degré de chaleur auquel ils ont été soumis avant d'être mis en contact avec l'eau. En général, les silicates basiques, formés par voie sèche à une température inférieure au rouge vif, s'hydratent rapidement, tandis que ceux qui ont été fortement chauffés prennent l'eau avec beaucoup de lenteur.

L'eau chargée d'acide carbonique, comme le sont l'eau de la mer, l'eau des fleuves, etc., décompose tous les silicates de chaux, en produisant du carbonate de chaux, et en séparant la silice, qui se dissout au moins en partie. Cette action s'observe dans toutes les constructions hydrauliques ; elle est rapide ou lente, suivant la composition du silicate de chaux, suivant la facilité avec laquelle l'eau chargée d'acide carbonique peut se renouveler au contact du silicate de chaux. Toutes les fois qu'un mortier est poreux et placé dans des conditions telles que l'eau puisse se renouveler dans son intérieur, il ne tarde pas à être décomposé. L'eau elle-même agit aussi sur les silicates basiques hydratés, en dissolvant lentement une partie de la chaux ; cette action est beaucoup plus lente, dans tous les cas, que celle de l'eau chargée d'acide carbonique.

Les acides un peu forts décomposent la plupart des silicates de chaux, en s'emparant de la base et en séparant l'acide silicique.

Fluorure de calcium. — Le fluorure de calcium est insoluble dans l'eau ; quand il est préparé par double décomposition, il se rassemble très-lentement, et lorsqu'on cherche à le filtrer, il passe à travers les pores du papier. Il est un peu soluble dans les acides azotique et chlorhydrique étendus ; l'acide sulfurique concentré le décompose très-rapidement.

Borates de chaux. — Les borates de chaux ne sont pas tout à fait

insolubles dans l'eau ; ils se dissolvent partiellement ou en totalité dans un grand nombre de dissolutions salines ; ils sont très-solubles dans les acides azotique et chlorhydrique étendus, et complètement décomposés par l'acide sulfurique. Soumis à une température élevée, ils perdent une partie seulement de leur acide borique ; il est impossible de les décomposer complètement, même en les soumettant à la chaleur la plus forte qui puisse être produite dans les fourneaux ordinairement employés dans les laboratoires.

RÉACTIONS PRINCIPALES. — Après les considérations détaillées que nous venons de présenter sur les sels de chaux, nous pourrions passer un peu rapidement sur les caractères généraux des dissolutions qui renferment seulement cette base ; nous la supposons combinée avec l'acide azotique ou avec l'acide chlorhydrique ; ce sont les acides le plus ordinairement employés dans les opérations analytiques.

Dans une telle dissolution, neutre ou acide, les alcalis caustiques produisent un précipité blanc, gélatineux, d'hydrate de chaux, un peu soluble dans l'eau et dans les liqueurs alcalines. La précipitation n'est pas complète quand on se sert d'alcalis parfaitement exempts de carbonates ; mais le plus ordinairement la potasse et la soude contiennent une proportion très-notable de carbonates, suffisante pour précipiter toute la chaux à l'état de carbonate, au moins lorsque le réactif alcalin est employé en grand excès. Dans ce cas, il ne reste plus trace de chaux dans la dissolution.

Les carbonates neutres alcalins, versés dans une dissolution neutre de chlorure de calcium ou d'azotate de chaux, précipitent complètement la chaux à l'état de carbonate neutre ; le précipité se rassemble très-lentement, surtout lorsqu'il est produit dans des liqueurs très-étendues ; il retient une certaine quantité de carbonate alcalin, même après des lavages extrêmement prolongés ; il n'est pas soluble dans un excès de réactif.

Les bicarbonates alcalins, versés à froid dans une dissolution neutre de chaux, déterminent également un précipité blanc ; mais il reste une portion variable de la chaux dans la dissolution ; elle est dissoute par l'excès d'acide carbonique ; on n'obtient la précipitation complète qu'en soumettant la liqueur à l'ébullition.

La même précaution est indispensable quand on verse les carbonates neutres alcalins dans une dissolution acide ; l'action de l'acide libre sur le réactif met en liberté une proportion correspondante d'acide carbonique, dont une portion reste dissoute quand on opère à froid.

Le carbonate d'ammoniaque produit un précipité blanc de carbonate neutre de chaux ; la précipitation n'est pas complète à froid, même lorsqu'on opère sur une dissolution parfaitement neutre de chaux : en effet le réactif est un sesquicarbonate, et la double décomposition laisse un peu d'acide carbonique libre, il est encore nécessaire de chauffer pendant quelque temps jusqu'à l'ébullition pour chasser cet acide en excès ; avec cette précaution, on arrive assez aisément, bien que lentement, à précipiter la totalité de la chaux par le carbonate d'ammoniaque.

L'ammoniaque pure ne produit aucun précipité dans les sels de chaux, au moins lorsqu'on opère à l'abri du contact de l'air. La liqueur ammoniacale contenant la chaux se trouble lentement quand on la conserve dans un vase ouvert ; l'ammoniaque en excès absorbe l'acide carbonique de l'atmosphère ; il se sépare du carbonate de chaux, dont la proportion augmente d'une manière continue. L'ammoniaque ordinaire, même lorsqu'elle ne contient pas de phosphate, détermine presque toujours un précipité dans les sels de chaux ; il se compose de carbonate de chaux produit par le carbonate d'ammoniaque que renferme le réactif ; le précipité se forme lentement, et s'attache en partie aux parois du vase dans lequel on opère.

L'acide oxalique produit un précipité blanc d'oxalate de chaux dans les dissolutions neutres ; la précipitation n'est pas complète, parce que l'oxalate de chaux est soluble dans les acides combinés primitivement avec la chaux, et mis en liberté par la précipitation de l'oxalate ; un excès de l'acide oxalique redissout le précipité d'abord formé, et le redissout beaucoup plus facilement à l'ébullition qu'à la température ordinaire. En saturant la liqueur par l'ammoniaque, on obtient la précipitation complète de la chaux à l'état d'oxalate.

L'oxalate d'ammoniaque, dans les liqueurs neutres ou ammoniacales, précipite la totalité de la chaux, pourvu que le réactif soit en excès suffisant, et qu'on le laisse agir pendant plusieurs

heures. Dans les dissolutions acétiques faiblement acides, l'oxalate d'ammoniaque précipite à peu près complètement la chaux; on est toujours plus certain de la précipitation complète en opérant dans des liqueurs ammoniacales.

Les oxalates de potasse et de soude se comportent comme celui d'ammoniaque; on évite de les employer dans les analyses, en raison de la difficulté que présente le lavage de l'oxalate de chaux, difficulté rendue bien plus grande par la présence des sels alcalins.

Tous les sulfates solubles produisent un précipité de sulfate de chaux dans les dissolutions neutres et concentrées; le précipité disparaît quand on étend de beaucoup d'eau, il ne se forme pas quand on opère sur des liqueurs très-étendues. Il augmente, au contraire, quand on ajoute de l'alcool, et si on emploie ce liquide en quantité suffisante, on parvient à produire, bien qu'avec lenteur, la précipitation complète de la chaux à l'état de sulfate. En mettant ainsi en présence des sels neutres de chaux, des sulfates solubles et de l'alcool, on détermine la double décomposition complète des sels de chaux; mais le dépôt de sulfate de chaux est dans bien des cas accompagné d'autres sels, car un grand nombre d'oxydes forment des azotates, des sulfates et des chlorures peu solubles dans l'alcool.

L'acide sulfurique ajouté progressivement dans une dissolution de chaux, neutre et peu étendue, produit au moins un trouble qui disparaît quand on étend d'eau, ou quand on verse un petit excès d'acide sulfurique. L'addition de l'alcool produit un précipité plus ou moins abondant de sulfate de chaux; mais on n'arrive jamais à la précipitation complète de la chaux à l'état de sulfate, ce dernier n'étant pas nettement insoluble dans une liqueur alcoolique qui renferme de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique libre.

Le phosphate de soude, versé dans les dissolutions neutres de chaux, produit un précipité blanc, gélatineux, de phosphate de chaux hydraté, dont l'aspect est assez analogue à celui de l'alumine précipitée par l'ammoniaque; il se dissout rapidement dans la plupart des acides, et même dans l'acide acétique; il reparait quand on sature l'acide libre par l'ammoniaque. Le phosphate de chaux est un peu soluble dans un assez grand nombre de dissolutions salines, notamment dans le sel ammoniac; par conséquent,

on peut avoir dans une liqueur neutre ou ammoniacale de la chaux et en même temps de l'acide phosphorique, l'un de ces deux corps étant en très-petite quantité. Dans une pareille liqueur, l'oxalate d'ammoniaque précipite la chaux, en laissant l'acide phosphorique en dissolution.

Les arséniates alcalins donnent lieu à des réactions analogues; l'arséniate de chaux est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, et un peu plus soluble que le phosphate dans les chlorures alcalins et dans le sel ammoniac.

L'acide tartrique produit un précipité blanc, un peu cristallin, dans les dissolutions neutres de chaux; la précipitation de la terre alcaline à l'état de tartrate est à peu près complète seulement lorsqu'on sature l'acide libre par l'ammoniaque.

Les matières organiques paraissent exercer une certaine influence sur la précipitation de la chaux par les alcalis caustiques, par les phosphates et par les arséniates alcalins; mais elles n'en ont aucune sur l'action de l'oxalate d'ammoniaque; c'est là le point essentiel, car l'oxalate est le réactif le plus ordinairement employé pour la précipitation de la chaux.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Il est quelquefois possible de constater facilement la présence de la chaux dans une liqueur; mais, dans la plupart des cas, il faut recourir à des opérations assez compliquées lorsque la liqueur renferme des oxydes métalliques, des terres, ou bien des acides phosphorique, arsénique, sulfurique, etc... Prenons d'abord le cas le plus simple, une dissolution acide qui ne précipite ni par l'hydrogène sulfuré, ni par l'ammoniaque, ni par le sulphydrate; la présence de la chaux est constatée par les caractères suivants :

1° La liqueur étant neutralisée par l'ammoniaque, l'oxalate d'ammoniaque produit un précipité blanc, restant longtemps en suspension.

2° La liqueur acidulée par l'acide chlorhydrique, très-étendue d'eau, est traitée par l'acide sulfurique, également très-étendu; s'il se forme un précipité, on le rassemble par un repos prolongé et on décante la liqueur claire; on verse dans cette dernière de l'oxalate d'ammoniaque et on sature ensuite les acides libres par l'ammoniaque; s'il se produit un précipité, on est bien certain que la dissolution proposée contient de la chaux.

Le premier de ces deux caractères, précipité produit par l'oxalate dans la liqueur ammoniacale, fait présumer la présence de la chaux, mais il ne suffit pas pour la mettre hors de doute, parce que, dans les mêmes conditions, les sels de baryte et de strontiane donnent également des précipités qu'il est impossible de distinguer par leur aspect de l'oxalate de chaux. Il est donc nécessaire de lever toute incertitude en séparant d'abord par l'acide sulfurique la baryte et la strontiane; on opère dans une liqueur assez acide et assez étendue pour que la majeure partie de la chaux reste dissoute. Nous ferons observer que, dans bien des cas, on est certain d'avance de l'absence de la baryte et de la strontiane; le premier caractère est alors parfaitement suffisant.

Lorsqu'il s'agit de reconnaître la chaux dans une dissolution complexe, il faut presque toujours séparer les acides phosphorique, arsénique, etc., les terres, les oxydes métalliques, en opérant comme si on était certain de la présence de la chaux, généralement même avec autant de soins que dans une analyse quantitative. Après toutes ces opérations, on constate la chaux par le précipité que donne l'oxalate d'ammoniaque dans la liqueur ammoniacale; on vérifie au besoin que le précipité n'est pas dû à la présence de la baryte ou de la strontiane.

CHALUMEAU. — La chaux et un petit nombre de ses composés sont caractérisés au chalumeau par la couleur rouge qu'ils communiquent à la flamme extérieure, quand on les chauffe au bout du fil de platine à l'extrémité de la flamme intérieure. Cette couleur est analogue à celle que produit la strontiane, et n'en diffère que par son intensité, qui est notablement moindre. Le chlorure de calcium et l'azotate de chaux produisent une coloration très-nette; on l'obtient également avec le carbonate de chaux, mais seulement en chauffant assez longtemps pour expulser l'acide carbonique; le fluorure de calcium ne colore qu'après avoir été chauffé jusqu'à fusion; le sulfate donne une coloration rose peu sensible; les phosphates et les borates colorent la flamme en vert pâle; enfin, les silicates ne donnent généralement aucune coloration appréciable.

Il est difficile, souvent même impossible, de constater la teinte rouge de la flamme quand on opère sur des substances un peu complexes, et contenant des corps qui ont eux-mêmes la propriété

de colorer la flamme du chalumeau. Ainsi, en présence de la soude, de la potasse, de la baryte, de divers oxydes métalliques, etc., l'emploi du chalumeau ne donne aucun résultat certain. En outre, quand on opère sur un minéral qui peut renfermer de la strontiane, la teinte rouge de la flamme ne caractérise pas suffisamment la chaux.

Les sels de chaux se distinguent de ceux de la baryte et de la strontiane par un caractère assez net : en chauffant au bout du fil de platine un composé de la baryte ou de la strontiane avec de la soude, on arrive à obtenir une perle parfaitement fondue ; au contraire, avec les sels de chaux on n'obtient jamais la fusion parfaite de la terre alcaline, qui reste en suspension dans la perle. On peut, par ce moyen, reconnaître de très-petites quantités de chaux dans les sels ou dans les minéraux de la baryte et de la strontiane.

Flamme de l'alcool. — Les sels de chaux solubles dans l'alcool communiquent à la flamme de ce liquide une coloration rougeâtre, analogue jusqu'à un certain point à celle que donnent les sels de strontiane ; la teinte est un peu plus jaune, et la couleur bien moins intense ; les sels insolubles ne produisent qu'une coloration à peine sensible vers la fin de la combustion. La présence des alcalis et de plusieurs oxydes métalliques empêche de distinguer la teinte rouge que donnerait la chaux si elle était traitée seule.

§ 2. — Dosage de la chaux.

On dose la chaux à l'état caustique, à l'état de carbonate, ou à l'état de sulfate ; le carbonate contient 56,12 pour 100 de chaux, et le sulfate 41,25 pour 100.

Les procédés de précipitation sont peu variables. On se sert, dans la plupart des cas, de l'oxalate d'ammoniaque pour précipiter la chaux à l'état d'oxalate ; on transforme ensuite ce composé en chaux caustique, en carbonate, ou en sulfate de chaux. On ne sépare directement la chaux à l'état de sulfate, en utilisant l'insolubilité du sel dans l'alcool, que dans le cas où la dissolution proposée renferme de l'acide phosphorique ou de l'acide arsénique. Exceptionnellement, lorsque la dissolution proposée ne contient pas d'autre base que la chaux, et pas d'autres acides que les acides sulfurique et azotique, on peut obtenir le sulfate de

chaux par l'évaporation de la liqueur, et par la calcination modérée du résidu.

Considérons le dosage de la chaux dans diverses circonstances, principalement dans celles qui se présentent le plus ordinairement dans les analyses des substances minérales ne renfermant que les corps étudiés jusqu'ici. Nous indiquerons dans les chapitres suivants comment il faut procéder en présence de la magnésio, des terres, et des oxydes métalliques.

Liquor
acide
contenant
seulement
des sels
ammoniacaux.

Le cas le plus simple est celui d'une liqueur azotique ou chlorhydrique contenant seulement la chaux, ou bien, avec la chaux, des sels ammoniacaux, mais ne renfermant aucune base fixe, aucun acide capable de former avec la chaux des composés insolubles dans une dissolution ammoniacale.

Pour précipiter la chaux dans une pareille liqueur, on sature l'acide libre par l'ammoniaque, et on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque pur, en dissolution concentrée, ou mieux encore en cristaux. Le réactif doit être employé en assez grand excès, mais il est inutile qu'il reste au fond de la fiole des cristaux d'oxalate d'ammoniaque non dissous. On laisse l'oxalate se précipiter, et se rassembler à une température un peu inférieure à l'ébullition; on a soin de remplacer l'ammoniaque à mesure qu'elle se volatilise. Au bout de vingt-quatre heures la précipitation de la chaux est certainement bien complète, et l'oxalate de chaux se dépose très-nettement par refroidissement. On décante la liqueur claire, on la remplace par de l'eau pure ou légèrement ammoniacale; on chauffe encore pendant quelques heures, et enfin on reçoit le précipité sur un filtre.

Malgré les précautions prises pour donner un peu de cohésion à l'oxalate de chaux, il passe encore quelquefois à travers les pores du papier. Lorsque cela se présente, il faut laver le précipité sur le filtre avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau de lavage passe parfaitement claire; on chauffe de nouveau à l'ébullition, et pendant plusieurs heures, la liqueur filtrée; on laisse refroidir et on attend qu'elle soit devenue claire; on sépare alors le plus possible de liquide par décantation, et on reçoit le nouveau précipité sur le premier filtre.

Lorsqu'on a l'habitude de traiter l'oxalate de chaux, on arrive aisément à éviter cette seconde filtration; mais, dans le cas contraire, et surtout lorsqu'on se presse un peu trop, on est obligé

de recommencer deux ou trois fois la filtration, avant d'obtenir la totalité de l'oxalate de chaux sur le filtre.

Supposons qu'on ait réussi cette première partie de l'opération : on a sur le filtre l'oxalate de chaux bien lavé à l'eau chaude, et retenant tout au plus une petite quantité de sels ammoniacaux. On sèche le filtre à 100 degrés, on sépare le précipité du papier, on brûle ce dernier dans une capsule de platine ou de porcelaine, et on réunit le précipité aux cendres ainsi obtenues. Il faut ensuite, pour le dosage, transformer l'oxalate, soit en carbonate, soit en chaux caustique, soit même en sulfate de chaux.

On transforme l'oxalate en carbonate en chauffant la capsule au rouge sombre seulement, sous le moufle d'un four de coupelle, et pendant quinze ou vingt minutes. La difficulté consiste, ainsi que nous l'avons dit précédemment, à porter toute la matière au rouge sombre, sans que cette température soit dépassée en aucun point de la capsule. Il est assez facile d'arriver au résultat lorsqu'on n'a qu'une petite quantité d'oxalate de chaux à calciner ; la difficulté est presque insurmontable lorsque le volume du précipité est un peu considérable.

D'après cela, quand il s'agit du dosage de quelques décigrammes de chaux, on peut peser le carbonate produit par la calcination de l'oxalate au rouge sombre ; le résultat obtenu peut être très-exact ; quand, au contraire, on doit peser plusieurs grammes de chaux, il ne faut jamais essayer la transformation de l'oxalate en carbonate. On arrive plus sûrement à une détermination exacte en chauffant sous le moufle l'oxalate jusqu'au rouge très-vif, et en le maintenant exposé à ce degré de chaleur pendant au moins une demi-heure. La capsule contient alors toute la chaux à l'état caustique ; on la retire du moufle, et on pèse la chaux dès qu'elle est suffisamment refroidie, en évitant autant que possible le contact de l'air humide.

En opérant ainsi, même lorsqu'on a une grande habitude du dosage de la chaux, on doit toujours craindre un peu d'incertitude dans le résultat, soit que la chaleur n'ait pas pénétré jusqu'au centre de la matière contenue dans la capsule, soit que la chaux ait absorbé pendant son refroidissement un peu d'eau et d'acide carbonique. Il est donc nécessaire de vérifier le dosage en constatant que la chaux qui a été pesée ne fait aucune effervescence par les acides ; il est, de plus, indispensable d'opérer

cette vérification de telle manière qu'on puisse aisément transformer la chaux en sulfate de chaux, dans le cas où l'on trouve qu'elle renferme encore de l'acide carbonique.

Après avoir pesé la chaux, on la met dans un grand verre en présence de beaucoup d'eau ; on agite jusqu'à ce que l'hydratation soit certainement effectuée, et la matière non dissoute assez nettement rassemblée au fond du verre ; on verse peu à peu de l'acide sulfurique très-étendu, jusqu'à ce que la liqueur soit fortement acide, et l'on observe s'il se produit une effervescence appréciable. Quand on voit se dégager quelques bulles extrêmement petites, on peut admettre comme exacte la première pesée de la chaux ; si, au contraire, l'acide produit une véritable effervescence, on est averti de n'accorder aucune confiance à la première pesée ; il faut déterminer la chaux à l'état de sulfate. A cet effet, on fait passer dans une capsule de platine, tarée d'avance, toutes les matières contenues dans le verre ; on ajoute un peu d'acide sulfurique et l'on évapore lentement à sec ; on chauffe progressivement le résidu au rouge sombre, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide sulfurique ; on pèse après refroidissement : l'augmentation de poids de la capsule, considérée comme due au sulfate neutre de chaux, permet d'évaluer exactement la terre alcaline.

Cependant ces opérations sont assez délicates : on est exposé à perdre un peu de sulfate de chaux, entraîné par les vapeurs acides, quand on conduit trop rapidement l'évaporation ; on doit craindre d'en perdre une proportion encore plus forte par projections, quand on élève trop vite la température au rouge sombre. Il faut autant de soins et d'habitude pour réussir le dosage à l'état de sulfate de chaux que pour obtenir la pesée suffisamment exacte de la chaux à l'état caustique.

Il est indispensable de transformer en sulfate la chaux provenant de la calcination de l'oxalate de chaux, lors même qu'elle ne fait aucune effervescence par l'acide sulfurique étendu, quand la dissolution proposée renferme un peu d'acide sulfurique. Dans ce cas, en effet, le précipité produit par l'ammoniaque et l'oxalate contient presque toujours une proportion notable de sulfate de chaux, mélangé avec l'oxalate. Le précipité, calciné fortement, est un mélange de chaux caustique et de sulfate de chaux ; son poids ne peut conduire à la détermination exacte de la terre alcaline. De plus, le précipité, même lavé avec le plus grand soin,

retient un peu de sulfate d'ammoniaque; on n'en débarrasse le sulfate de chaux que par une calcination énergique. Dans cette calcination on évite difficilement des pertes, car le sulfate d'ammoniaque produit ordinairement des projections en se décomposant au rouge vif. On ne peut rendre négligeable cette cause d'erreur qu'en prenant les plus grandes précautions, et en élevant la température avec une lenteur extrême.

La précipitation de la chaux par l'oxalate d'ammoniaque se fait assez fréquemment dans les liqueurs qui contiennent du sulfhydrate d'ammoniaque; il faut alors quelques précautions spéciales. On met, comme d'ordinaire, l'oxalate d'ammoniaque en excès dans la liqueur étendue; on bouche la fiole, et on la laisse pendant plusieurs jours en repos, à la température ordinaire. Il n'est plus permis de donner de la cohésion au précipité en le chauffant longtemps à 100 degrés, parce qu'en opérant ainsi on décomposerait la majeure partie du sulfhydrate, et l'oxalate de chaux serait mélangé avec une forte proportion de soufre; on doit atteindre le résultat désiré par un repos plus prolongé.

Il en résulte que l'oxalate de chaux est encore plus difficile à filtrer; souvent la liqueur passe encore troublée à la fin de la troisième filtration; il est, de plus, à peu près impossible de laver complètement le précipité, car c'est principalement à la fin du lavage que se manifeste sa tendance à passer à travers les pores du papier. L'oxalate desséché retient une proportion appréciable de sels ammoniacaux; on peut toujours craindre la présence d'un peu de sulfate de chaux dans le produit de la calcination de l'oxalate: il est donc prudent de ne pas peser la chaux à l'état caustique, et de la transformer en sulfate.

On évite ces difficultés en décomposant le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique; on chasse l'hydrogène sulfuré, on rassemble le soufre par la chaleur, et on le sépare par filtration, avant de faire la précipitation de la chaux par l'oxalate. Ces opérations sont un peu longues, mais cependant elles absorbent moins de temps que les filtrations successives, qui sont nécessaires lorsqu'on ne décompose pas le sulfhydrate.

Lorsqu'il s'agit de doser la chaux dans une dissolution qui renferme des alcalis, et les acides azotique, chlorhydrique ou sulfurique, on doit encore opérer de la même manière: ajouter l'oxalate d'ammoniaque en excès dans la liqueur un peu ammoniacale et

Liqueurs
contenant
des sels
alcalins.

très-étendue, rassembler le précipité en le soumettant pendant vingt-quatre heures à l'ébullition ; il faut ensuite le laver par décantations, en employant chaque fois beaucoup d'eau, et chauffant pendant plusieurs heures à 100 degrés. On reçoit le précipité sur un filtre seulement alors qu'on peut espérer de lui avoir enlevé, par les décantations, tous les sels des alcalis fixes dont il est imprégné au moment de sa formation. L'oxalate de chaux est ensuite séché et calciné fortement ; on pèse la chaux à l'état caustique, ou bien on transforme la chaux en sulfate de chaux, et on prend le poids du sulfate calciné au rouge ; cette transformation est indispensable quand la liqueur proposée contient de l'acide sulfurique.

Liquours
contenant
de l'acide
phosphorique

La présence de l'acide phosphorique (ou celle de l'acide arsénique, qui se comporte de la même manière) complique beaucoup le dosage de la chaux ; nous devons examiner deux cas différents : d'abord le plus simple, celui d'une liqueur azotique contenant seulement la chaux et l'acide phosphorique ; ensuite le cas un peu plus complexe d'une dissolution qui renferme en outre des alcalis.

Premier cas. — Dans la liqueur azotique on verse un petit excès d'acide sulfurique pur ; on évapore lentement, de manière à expulser complètement l'eau et l'acide azotique ; et pour cela il est nécessaire de chauffer presque au rouge sombre, jusqu'au moment où apparaissent les vapeurs blanches de l'acide sulfurique. Il faut même quelquefois prolonger un peu l'évaporation, lorsqu'on s'aperçoit, au volume du liquide, que l'acide sulfurique a été employé en trop grand excès. On doit cependant éviter, autant que possible, de se mettre dans la nécessité de chasser une partie de l'acide sulfurique par vaporisation, parce que ses vapeurs entraînent facilement un peu d'acide phosphorique. De même aussi on ne doit pas opérer dans une liqueur chlorhydrique, parce que les vapeurs de cet acide font perdre également de l'acide phosphorique.

La matière sulfurique refroidie contient deux parties : l'une, solide et cristalline, est composée principalement de sulfate de chaux ; l'autre est liquide et presque de consistance sirupeuse, c'est l'acide sulfurique en excès, qui contient en dissolution l'acide phosphorique, avec une certaine quantité de sels acides de chaux. On délaye le tout avec précaution dans l'eau, ce qui produit une élévation de température assez grande, par suite de la chaleur

dégagée par la combinaison de l'acide sulfurique avec l'eau ; on laisse refroidir, puis on fait passer toute la matière dans une fiole, en lavant la capsule avec de l'alcool ; on ajoute un excès assez grand de ce liquide, de telle manière que l'alcool absolu forme plus de la moitié du volume total de la liqueur. On bouche la fiole et on laisse l'action de l'alcool se prolonger pendant environ vingt-quatre heures ; durant ce temps, il est convenable d'agiter très-fréquemment.

En présence de la liqueur alcoolique, dans laquelle le sulfate neutre de chaux est tout à fait insoluble, la chaux se dépose entièrement à cet état de sulfate neutre, mais à la condition expresse que l'acide sulfurique ne soit pas en trop grand excès. Une longue habitude de ce genre d'opération peut seule faire connaître quelle proportion d'acide est nécessaire pour décomposer complètement le phosphate de chaux, tout en permettant la précipitation totale de la chaux à l'état de sulfate neutre ; aussi le procédé dont nous nous occupons n'a-t-il jusqu'ici donné de bons résultats qu'entre les mains d'un très-petit nombre de chimistes. Nous ne pouvons, du reste, que signaler la difficulté, et nous renonçons à traduire par des chiffres, même seulement approximatifs, la proportion d'acide sulfurique qu'il convient d'employer. Un excès, même faible, d'acide ne peut être qu'imparfaitement compensé par une quantité considérable d'alcool fort.

Après les vingt-quatre heures d'action de l'alcool, on décante la liqueur claire ; on lave le sulfate neutre de chaux insoluble avec de l'alcool un peu étendu d'eau, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre. Dans la liqueur alcoolique, on cherche l'acide phosphorique par les procédés que nous avons décrits dans notre premier volume. Pour doser la chaux, on sèche le filtre et le sulfate à 100 degrés ; on détache le plus possible le sel de chaux du papier ; ce dernier est brûlé séparément sous le moufle d'un four de coupelle, ou du moins dans une atmosphère très-oxydante ; les cendres réunies au sulfate sont ensuite calcinées au rouge ; le poids de la matière calcinée, considérée comme du sulfate neutre de chaux, donne le dosage assez exact de la terre alcaline.

Second cas. — Considérons maintenant une dissolution azotique, renfermant de l'acide phosphorique, de la chaux et des alcalis ; on peut séparer l'acide phosphorique en suivant une méthode que nous avons déjà fait connaître, en décrivant la sé-

paration de l'acide phosphorique et des bases fortes, capables de former des azotates stables à la température de 100 degrés. On évapore à sec la liqueur acide proposée après avoir mis dans la capsule du mercure métallique en excès; on chauffe à 100 degrés et pendant un temps assez long pour que l'acide azotique libre soit certainement expulsé; il est même prudent de reprendre par l'eau et de recommencer l'évaporation. La matière desséchée contient du mercure métallique, de l'azotate et du phosphate d'oxyde de mercure, et des azotates de potasse, de soude et de chaux.

En traitant par l'eau, on dissout seulement les azotates; tout l'acide phosphorique se trouve dans la partie insoluble, à l'état de phosphate d'oxyde de mercure. Pour doser les alcalis et la chaux, il faut d'abord se débarrasser du mercure par évaporation à sec, et par calcination du résidu dans une capsule d'argent; on doit ensuite détacher la matière de la capsule, dissoudre dans l'eau acidulée par l'acide azotique, précipiter la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate de chaux est traité comme nous l'avons précédemment indiqué, et transformé par calcination en chaux caustique. Il reste enfin à déterminer les alcalis contenus dans une dissolution azotique qui renferme des sels ammoniacaux, azotate et oxalate.

Cette méthode est applicable dans un petit nombre d'analyses, quand on peut être assuré de l'absence des acides chlorhydrique, sulfurique, etc., et de celle de l'oxyde de fer, ou généralement de tous les oxydes dont les azotates ne résistent pas à l'évaporation à sec, et à la dessiccation à 100 degrés. Or, la plupart des minéraux qui renferment de l'acide phosphorique et de la chaux contiennent en même temps de l'alumine et de l'oxyde de fer. Nous exposerons plus tard la méthode qu'il convient d'adopter pour doser la chaux dans une liqueur acide, qui renferme de l'alumine et de l'acide phosphorique.

Considérons seulement une dissolution, azotique ou chlorhydrique, dans laquelle se trouvent de l'acide phosphorique, des alcalis et de la chaux.

On sature l'acide en excès par l'ammoniaque, ce qui détermine un précipité de phosphate de chaux; on le lave à l'eau bouillante, et on le sépare par filtration. Par là on divise l'analyse en deux parties: la liqueur filtrée contient tous les alcalis avec une portion de l'acide phosphorique, ou bien avec une

fraction de la chaux, mais elle ne renferme pas en même temps de la chaux et de l'acide phosphorique; le précipité se compose dans les deux cas seulement de phosphate de chaux. On analyse séparément la liqueur et le précipité en suivant la marche que nous avons tracée dans les pages précédentes.

Cette méthode présente plusieurs inconvénients, et ne donne pas des résultats très-exacts; en saturant l'acide libre, on ne produit pas la précipitation bien complète de l'un des deux corps, chaux, acide phosphorique, attendu que le phosphate de chaux n'est pas rigoureusement insoluble dans une dissolution chargée de sels alcalins et de sels ammoniacaux; il reste dans la liqueur ammoniacale soit une petite quantité de chaux, soit un peu d'acide phosphorique, dont on est obligé de négliger la présence. Le précipité produit par l'ammoniaque est gélatineux, et ne peut être lavé complètement, il retient une proportion appréciable d'alcalis. Il y a donc dans la méthode que nous venons d'exposer, des causes très-nombreuses d'erreur; elles portent sur la chaux, sur l'acide phosphorique, et sur les alcalis; elles s'ajoutent pour ces derniers à celles qu'il est impossible d'éviter dans l'expulsion des sels ammoniacaux, ainsi que dans la séparation de la potasse et de la soude.

On a très-rarement à doser la chaux en présence de l'acide borique; lorsque le cas se présente, on peut suivre deux procédés :

Liqueurs
contenant
de la chaux
et de l'acide
borique.

1° Expulser l'acide borique par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, en évaporant à sec et chauffant au rouge sombre; on dose alors la chaux à l'état de sulfate neutre;

2° Précipiter la chaux par le carbonate d'ammoniaque employé en grand excès; l'acide borique reste alors à peu près complètement dissous. Le précipité produit est du carbonate de chaux, retenant une quantité négligeable de borate; on obtient une exactitude suffisante en considérant le précipité fortement calciné comme étant de la chaux caustique.

Le premier de ces deux procédés doit être préféré quand la dissolution proposée renferme plusieurs bases dont il est utile de faire la détermination; on se sert du second lorsqu'on veut doser seulement la chaux; aucun des deux ne permet de doser l'acide borique.

Le carbonate d'ammoniaque est considéré par plusieurs chi-

mistes comme séparant plus facilement la chaux de l'acide borique que l'oxalate d'ammoniaque. Cette opinion provient probablement de ce que l'oxalate aura été employé après la saturation de l'acide par l'ammoniaque, car, d'après nos expériences, on obtient un précipité d'oxalate de chaux à très-peu près pur, en versant d'abord l'oxalate d'ammoniaque dans la liqueur acide, et en saturant ensuite peu à peu l'acide par l'ammoniaque. Nous devons dire, du reste, que le carbonate de chaux et l'oxalate de chaux offrent dans les opérations analytiques des difficultés de nature différente, mais à peu près aussi grandes. Le carbonate, précipité par le carbonate d'ammoniaque, se rassemble très-lentement et s'attache en partie aux parois des fioles, mais il n'a pas la même tendance que l'oxalate à passer à travers les pores du papier. Il est donc indifférent de se servir du carbonate ou de l'oxalate d'ammoniaque : la détermination de la chaux n'est ni plus ni moins exacte, pourvu que l'opérateur ait l'habitude d'employer ces réactifs.

Chaux,
baryte et
strontiane.

On a quelquefois à déterminer la chaux dans des substances qui contiennent en même temps de la baryte et de la strontiane, ou seulement l'une de ces deux terres alcalines. Nous avons signalé dans les chapitres précédents plusieurs exemples de minéraux dont on ne peut faire l'analyse qu'en effectuant la séparation et les dosages de la chaux, de la baryte et de la strontiane, et nous avons indiqué sommairement la marche qu'il convient de suivre. Il nous reste maintenant à exposer en détail les procédés de séparation et de dosage, et à faire connaître les causes principales d'erreur qu'ils présentent.

Considérons d'abord une dissolution chlorhydrique contenant seulement la chaux, la strontiane et la baryte : on peut procéder de manières différentes à la séparation et aux dosages.

Premier procédé. — Supposons que la dissolution proposée renferme très-peu de chaux, et que de plus on n'ait pas besoin d'une très-grande exactitude dans la détermination. Dans la liqueur, un peu acide et très-étendue, on précipite la baryte et la strontiane par l'acide sulfurique; le sulfate de chaux est notablement soluble, et reste presque entièrement en dissolution. Cependant les sulfates de baryte et de strontiane entraînent une certaine proportion à l'état de combinaison indéfinie; d'un autre côté, le sulfate de strontiane n'étant pas aussi nettement insoluble que celui de baryte, il reste dans la liqueur acide un peu de

sulfate de strontiane en même temps que la majeure partie du sulfate de chaux. Il n'est pas possible de tenir compte de la petite quantité de strontiane qui n'est pas précipitée par l'acide sulfurique, mais, au contraire, on peut et on doit dissoudre le sulfate de chaux entraîné par les deux autres sulfates. Il faut pour cela suivre la marche déjà signalée plusieurs fois: dessécher fortement le précipité, après l'avoir lavé aussi bien que possible, le chauffer au rouge sombre, et le traiter de nouveau par de l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique.

Le sulfate de chaux calciné étant très-lent à se dissoudre, il faut prolonger au moins pendant deux jours la digestion des sulfates dans la liqueur acide; en opérant ainsi on redissout certainement tout le sulfate de chaux, on laisse bien insoluble tout le sulfate de baryte, mais on dissout encore une proportion appréciable de sulfate de strontiane.

On traite séparément les sulfates indissous et les deux liqueurs acides réunies. Dans les sulfates insolubles on cherche la baryte et la strontiane; dans la dissolution acide on détermine la chaux, en négligeant la petite quantité de strontiane qui peut être contenue.

On traite les sulfates de baryte et de strontiane par les méthodes que nous avons fait connaître précédemment: dans la liqueur acide on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, en saturant les acides libres par l'ammoniaque; on dose la chaux à l'état de sulfate. La strontiane contenue dans la liqueur ne cause pas une erreur appréciable dans le dosage de la chaux, car l'oxalate de strontiane n'est pas rigoureusement insoluble en présence des sels ammoniacaux en excès. La quantité de strontiane que renferme la liqueur acide est déjà très-faible, et l'oxalate n'en précipite qu'une partie.

L'erreur principale porte donc sur la strontiane; les déterminations de la baryte et de la chaux sont, ou peuvent être, à très-peu près exactes.

Second procédé.—La méthode précédente est inapplicable dans diverses circonstances, par exemple lorsque la proportion de chaux est un peu considérable, ou bien lorsqu'il s'agit de doser très-exactement une petite quantité de strontiane en présence de beaucoup de chaux.

Dans le premier cas, on serait conduit à employer, pour dis-

soudre le sulfate de chaux, des liqueurs tellement étendues, que les opérations ultérieures deviendraient peu praticables; dans le second cas, on resterait dans une incertitude complète sur la présence de la strontiane. Il faut alors recourir à des procédés plus exacts, séparer d'abord la baryte par l'acide hydrofluosilicique, et faire ensuite la séparation de la chaux et de la strontiane en utilisant la solubilité de l'azotate de chaux dans l'alcool absolu.

Il est essentiel que la dissolution chlorhydrique soit étendue et très-faiblement acide; on y verse peu à peu de l'acide hydrofluosilicique en excès, on agite à diverses reprises, et on laisse le précipité se rassembler par un repos prolongé; on le lave ensuite par décantations avec de l'eau chargée d'un peu d'acide hydrofluosilicique. A la suite de ces opérations on a la baryte seule précipitée à l'état d'hydrofluosilicate, et une liqueur acide, d'un volume considérable, qui renferme la chaux et la strontiane.

On détermine la baryte en traitant l'hydrofluosilicate par l'acide sulfurique, évaporant à sec et calcinant progressivement jusqu'au rouge; on pèse ainsi le sulfate de baryte, et le dosage peut être obtenu très-exact.

On traite également par l'acide sulfurique la liqueur acide qui renferme la chaux et la strontiane, on évapore lentement à sec et on chauffe peu à peu le résidu jusqu'au rouge; la matière calcinée contient la chaux et la strontiane à l'état de sulfates; on la pèse exactement, puis on transforme les sulfates en carbonates en les faisant chauffer pendant vingt-quatre heures, à une température voisine de 100 degrés, dans une dissolution concentrée de carbonate de soude pur. Les carbonates de chaux et de strontiane étant bien lavés à l'eau bouillante, on cherche à effectuer la séparation des deux bases, en même temps qu'on détermine l'acide sulfurique dans la liqueur alcaline.

Connaissant les poids des deux sulfates neutres et celui de l'acide sulfurique contenu, on peut calculer les proportions de chaux et de strontiane que renferme la dissolution chlorhydrique proposée; le calcul se fait absolument comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent pour les sulfates de baryte et de strontiane; mais il ne donne des résultats suffisamment approchés que lorsque les deux bases sont en quantité un peu grande. Quand la proportion de l'une d'elles est très-faible, et

surtout quand on désire constater avec certitude la présence d'un peu de strontiane dans la chaux, le calcul ne suffit plus, il faut séparer les deux bases : les poids des sulfates neutres et celui de l'acide sulfurique qu'ils renferment doivent servir seulement à la vérification des dosages.

Les deux carbonates de chaux et de strontiane sont dissous dans l'acide azotique étendu ; la liqueur est évaporée lentement à sec, et le résidu chauffé à 100 degrés, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides. Le résidu contient alors les deux bases à l'état d'azotates neutres. On détache avec une spatule la matière adhérente aux parois de la capsule ; on la pulvérise dans la capsule même avec un pilon d'agate ; on la fait passer dans une fiole, en lavant avec soin la capsule avec de l'alcool absolu. On met dans la fiole un volume assez grand du même liquide, on ferme avec un bouchon de liège, et on laisse l'alcool agir pendant au moins vingt-quatre heures, à la température ordinaire. L'azotate de chaux se dissout seul, celui de strontiane reste indissous.

Après les vingt-quatre heures d'action, on décante la liqueur claire, et on lave la partie indissoute avec de l'alcool absolu, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre. Pour doser la strontiane, on dissout l'azotate (partie insoluble dans l'alcool) en le traitant par l'eau sur le filtre même ; on ajoute un petit excès d'acide sulfurique pur, on évapore lentement à sec et on chauffe le résidu un peu au-dessus du rouge sombre ; la strontiane est déterminée de cette manière à l'état de sulfate.

La chaux est contenue dans la liqueur alcoolique, on peut la précipiter à l'état de sulfate en ajoutant peu à peu de l'acide sulfurique étendu ; mais on est bien plus certain de l'exactitude du dosage en opérant ainsi qu'il suit. On étend de beaucoup d'eau la liqueur alcoolique, on chauffe doucement jusqu'à ce que l'alcool ait été volatilisé en totalité, puis on ajoute de l'acide sulfurique en faible excès, et on évapore à sec en élevant progressivement la température au rouge sombre. La dernière partie de l'évaporation et la calcination doivent être faites dans une capsule de platine tarée ; son augmentation de poids donne le sulfate neutre de chaux.

Dans ces déterminations de la strontiane et de la chaux, il faut éviter les projections et l'entraînement des sels solides par les

vapeurs d'acide sulfurique, mais ce sont là des causes d'erreur dont un opérateur habile peut aisément annuler l'influence. La cause principale d'inexactitude, la partie délicate de la méthode, est la séparation des azotates par l'alcool; elle réussit assez facilement quand la strontiane est seulement en très-petite quantité. Il est, au contraire, difficile d'enlever la totalité de l'azotate de chaux lorsque le sel de strontiane se trouve en proportion un peu considérable; on n'obtient le résultat désiré qu'en prenant des précautions spéciales; il faut surtout porphyriser les azotates avant de les traiter par l'alcool, et multiplier les décantations. Du reste, quand il s'agit d'évaluer un poids un peu fort de strontiane en présence d'une quantité assez grande de chaux, on peut se contenter de calculer les proportions des deux bases, ainsi que nous l'avons déjà dit.

On a quelquefois à déterminer les terres alcalines dans des dissolutions qui renferment des alcalis, ou bien de l'acide phosphorique, etc. Il faut alors opérer comme s'il s'agissait seulement de séparer et de doser la chaux; on obtient ainsi les trois terres alcalines à l'état d'oxalates ou de sulfates, et on procède ensuite à leur séparation.

Terres
alcalines
et alcalis.

Ainsi, lorsque la dissolution proposée, azotique ou chlorhydrique, contient des alcalis, de la chaux, de la baryte et de la strontiane, on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque en excès dans la liqueur un peu étendue, et on sature l'acide libre par l'ammoniaque. Le précipité contient les oxalates de chaux, de baryte et de strontiane, et doit être traité comme s'il était composé seulement d'oxalate de chaux. La précipitation de la chaux est complète, celles de la baryte et de la strontiane ne sont pas aussi nettes, parce que les oxalates de ces deux bases sont un peu solubles dans les sels alcalins et dans les sels ammoniacaux. La séparation des alcalis et des terres alcalines est donc seulement approximative; elle est plus ou moins exacte suivant la proportion des sels alcalins et des acides libres que renferme la dissolution proposée. S'il y a peu de sels alcalins et peu d'acides libres, la précipitation de la baryte et de la strontiane est presque aussi complète que celle de la chaux, on peut négliger la faible quantité de terres alcalines qui reste en dissolution. Dans le cas contraire, la liqueur ammoniacale retient une proportion appréciable de baryte et de strontiane, dont il faut ensuite tenir compte dans le

dosage des alcalis, après l'expulsion des sels ammoniacaux. Dans tous les cas, le précipité donné par l'oxalate d'ammoniaque, lavé, séché et calciné, est dissous par l'acide chlorhydrique très-étendu; on applique à cette dissolution les procédés de séparation et de dosage exposés précédemment.

Lorsqu'il s'agit de séparer les terres alcalines en présence de l'acide phosphorique, on dirige les opérations de manière à obtenir les bases et l'acide dans une dissolution azotique; on la traite par l'acide sulfurique; on évapore de manière à chasser complètement l'eau et l'acide azotique; on laisse refroidir et on ajoute un grand excès d'alcool faible. Les opérations et les précautions à prendre sont absolument les mêmes que pour la séparation de l'acide phosphorique et de la chaux. L'acide phosphorique se trouve dans la liqueur alcoolique, on en fait la détermination lorsqu'elle est nécessaire. Les terres alcalines sont toutes les trois insolubles, et à l'état de sulfates; après avoir lavé, séché, calciné cette partie insoluble, on en prend le poids; on décompose ensuite les sulfates en les faisant chauffer à 100 degrés, et pendant vingt-quatre heures, dans une dissolution concentrée de carbonate de soude. Les carbonates alcalins terreux, étant bien lavés à l'eau bouillante, sont dissous dans l'acide chlorhydrique, et la liqueur est traitée comme nous l'avons indiqué précédemment pour le dosage de la chaux, de la strontiane et de la baryte. Il est utile de doser l'acide sulfurique qui se trouve dans la liqueur alcaline, son poids et celui des trois sulfates réunis donnent des vérifications importantes pour l'exactitude obtenue dans la détermination des bases.

Considérons encore le cas d'une dissolution azotique ou chlorhydrique renfermant des alcalis, les trois terres alcalines, et l'acide phosphorique. On sature l'acide libre par l'ammoniaque, ce qui détermine la précipitation d'un mélange de phosphates de chaux, de baryte et de strontiane. Le précipité, étant gélatineux, doit être lavé avec grand soin, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre; il doit être lavé de nouveau après avoir été séché à 100 degrés. En opérant ainsi on obtient: une matière insoluble, composée de phosphates alcalins terreux, et ne retenant pas une quantité appréciable d'alcalis; une dissolution qui renferme la totalité des alcalis, et soit une partie des terres alcalines, soit une partie de l'acide phosphorique. Ces deux parties sont analysées

Terres
alcalines
et acide
phospho-
rique.

Alcalis,
terres
alcalines,
acide
phospho-
rique.

séparément par les procédés précédemment indiqués. Nous ferons observer que, par l'ammoniaque versée dans la dissolution acide proposée, on n'arrive pas à une séparation véritablement nette. Les phosphates alcalins terreux, principalement ceux de baryte et de strontiane, ne sont pas rigoureusement insolubles en présence des sels alcalins et des sels ammoniacaux; il reste donc, dans la liqueur ammoniacale, qui renferme la totalité des alcalis; un peu d'acide phosphorique avec une partie des terres alcalines, ou bien une petite quantité des terres alcalines avec une partie notable de l'acide phosphorique. Mais, dans les deux cas, on est forcé de négliger cette petite quantité, soit d'acide phosphorique, soit de terres alcalines; on continue les opérations comme si l'ammoniaque ne pouvait dissoudre aucune trace de phosphates alcalins terreux. Il y a là une cause d'erreur appréciable, qui s'ajoute à toutes celles que nous avons déjà signalées dans les dosages des alcalis, des terres alcalines et de l'acide phosphorique, dosages qui sont effectués sur le précipité de phosphates produit par l'ammoniaque, et sur la liqueur ammoniacale.

§ 3. — Minéraux. — Produits d'art. — Réactifs.

La chaux existe en grande abondance dans la nature, mais seulement à l'état de combinaisons; elle forme plusieurs espèces minérales. Les plus importantes sont : le carbonate, le sulfate, le phosphate de chaux, et le fluorure de calcium. On trouve également, mais en quantités beaucoup plus petites, et comme minéraux accidentels, l'arséniate, l'antimoniate, le tungstate et le titanate de chaux. La chaux se présente, en outre, dans un certain nombre de silicates plus ou moins complexes.

On emploie, dans l'industrie, dans les arts, dans l'agriculture, dans les laboratoires : la chaux caustique, l'hydrate de chaux, l'eau de chaux, le chlorure de chaux, le carbonate, le sulfate en dissolution, le phosphate, le silicate anhydre et hydraté, l'azotate et l'acétate, le chlorure de calcium, le sulfure, etc.

En étudiant ici ces divers minéraux, produits d'art et réactifs, nous devons nous borner à des considérations générales; nous réservons pour les chapitres spéciaux de notre troisième partie

tout ce qui est relatif aux applications à l'agriculture et aux constructions hydrauliques.

CARBONATE DE CHAUX.

Le carbonate de chaux se présente dans la nature sous les aspects les plus variés et dans les conditions les plus diverses : cristallisé, à texture cristalline, fibreuse, saccharoïde, compacte ou terreuse, formant des géodes ou des veinules dans presque tous les terrains constituant la seule matière de remplissage de véritables filons ; comme gangue de filons métallifères ; en couches puissantes et continues dans tous les terrains. Il est encore déposé, à l'époque actuelle, par les eaux d'un grand nombre de sources minérales, qui le tiennent en dissolution, grâce à un excès plus ou moins grand d'acide carbonique. Les cristaux les plus nets sont tout à fait incolores et transparents ; mais, dans la plupart des gisements, la masse du carbonate de chaux est blanche lorsque le sel est pur, ou diversement colorée par un grand nombre de matières étrangères, qui lui sont mélangées d'une manière plus ou moins intime.

Les cristaux se rapportent à deux formes primitives différentes : le rhomboïde, dont l'angle est de $105^{\circ} 5'$, et le prisme rectangulaire droit, dont l'angle est de $116^{\circ} 10'$. Le carbonate de chaux prismatique est connu en minéralogie sous le nom d'*arragonite* ; on le trouve principalement dans les argiles ferrugineuses qui accompagnent le gypse, dans les masses basaltiques et trapéennes, et dans un petit nombre de filons métallifères. On distingue assez bien l'arragonite cristallisée du carbonate de chaux ordinaire ; mais la distinction est beaucoup plus difficile lorsque la texture est fibreuse ou coralloïde ; on peut la reconnaître quelquefois au microscope, mais son caractère spécial est d'éclater lorsqu'on la chauffe un peu brusquement au chalumeau, ce que ne fait pas le carbonate de chaux ordinaire.

Les cristaux les plus limpides de carbonate de chaux ne sont presque jamais d'une pureté parfaite : ils contiennent la chaux et l'acide carbonique dans la proportion que représente la formule $\text{CO}^2 + \text{CaO}$; mais ils renferment presque toujours au moins des traces de carbonates de magnésie, de protoxydes de fer ou de manganèse, de strontiane ou de baryte. Dans les cristaux proye-

nant d'Islande, d'une limpidité parfaite, on trouve même quelquefois de la silice.

Le carbonate de chaux à texture cristalline, fibreuse, etc., est rarement pur ; il est assez habituellement mélangé avec diverses substances, carbonates et sulfates alcalins terreux, phosphates de chaux, carbonates de fer et de manganèse, oxyde de fer hydraté, argile, quartz, pyrites, etc. Les bancs calcaires du terrain houiller sont imprégnés de matières bitumineuses qui les colorent en brun plus ou moins foncé, ou même en noir. Le carbonate de chaux, gangue des filons, de couches ou d'amas métalliques, est irrégulièrement mélangé avec les minerais, et ne peut pas toujours en être séparé complètement par un triage mécanique. Dans plusieurs localités le carbonate de chaux admet un mélange intime de la dolomie, c'est-à-dire d'un composé défini des deux carbonates de chaux et de magnésie répondant à la formule $\text{CO}^2.\text{CaO} + \text{CO}^2.\text{MgO}$. La dolomie se trouve elle-même à peu près exempte de carbonate de chaux en excès, tantôt pure, tantôt imprégnée de quartz, d'argile, d'oxyde de fer, de pyrites, formant des dépôts plus ou moins puissants, de véritables couches dans les terrains stratifiés, ou constituant la gangue de quelques filons métalliques.

Le carbonate de chaux a de nombreux usages : il sert comme *castine* dans le traitement des minerais de fer, comme fondant des gangues argileuses et quartzieuses dans la métallurgie du plomb, du cuivre, etc. On emploie dans l'agriculture les calcaires argileux désignés sous le nom spécial de *marnes*, la chaux produite par la calcination des calcaires à peu près purs, ou bien mélangés de phosphate et de sulfate de chaux. Dans les constructions on se sert des chaux de natures très-diverses que donnent, par calcination, les calcaires presque purs, les calcaires argileux ou siliceux, ou les mélanges artificiels de calcaires et d'argile. Dans les laboratoires et dans l'industrie on utilise le carbonate de chaux pur, la chaux anhydre ou hydratée. Le carbonate de chaux sert dans les analyses, soit pour rendre attaquables par les acides des silicates qui résistent à leur action directe, soit pour précipiter les bases faibles, telles que le peroxyde de fer et l'alumine.

EXAMEN DU CARBONATE DE CHAUX AU LABORATOIRE. — On a très-fréquemment à faire l'analyse du carbonate de chaux plus ou

moins pur, et l'on doit procéder de manières très-différentes, suivant l'usage auquel le carbonate est destiné, aussi bien que suivant la nature des corps étrangers que l'échantillon proposé paraît ou peut renfermer.

Ainsi, lorsque le calcaire est destiné à l'agriculture, et doit être employé directement comme marne, ou bien à l'état de chaux caustique après calcination, il importe principalement : de déterminer la proportion de l'argile, sa tendance à se déliter sous les influences atmosphériques ; de constater la présence du sulfate et du phosphate de chaux ; d'étudier l'influence d'une calcination faite à une température plus ou moins élevée ; d'évaluer approximativement quelle proportion de silice la chaux pourra céder à l'eau chargée d'acide carbonique.

Pour les calcaires qui doivent servir à la fabrication des chaux grasses ou des chaux hydrauliques, ou à la préparation des ciments, on a un intérêt capital à se rendre compte de l'homogénéité des bancs calcaires, de la proportion aussi bien que de l'état de dissémination du sable et de l'argile, de l'absence des pyrites, du sulfate de chaux, de la magnésie, etc. Il faut examiner quelle peut être sur la nature de la chaux l'influence d'une calcination prolongée, quel avantage on pourrait avoir à soumettre la chaux à une double cuisson. Cet examen exige des opérations très-longues, qui seront exposées dans les chapitres consacrés aux amendements et aux matériaux employés dans les constructions.

Les calcaires servant de fondants dans les usines doivent être analysés d'une manière plus simple, car il suffit généralement d'évaluer à peu près la proportion de chaux, de magnésie, d'oxyde de fer, de quartz et d'argile qu'ils renferment. On a souvent à constater, au laboratoire, l'absence du sulfate et du phosphate de chaux, des pyrites, et généralement celle des corps qui pourraient nuire à la qualité du produit métallique fabriqué dans l'usine. Cependant l'examen minéralogique suffit presque toujours pour faire reconnaître la présence de ces corps nuisibles.

Au contraire, le carbonate de chaux qui doit servir dans les analyses, et celui qui est destiné à la préparation des sels de chaux, sont analysés très-exactement, car il importe de n'employer que ceux dont la pureté est absolue, ou du moins ceux qui ne contiennent aucun corps capable d'entraver les opérations analytiques, ou d'altérer la pureté des sels de chaux.

De même aussi, il faut analyser avec la plus grande exactitude les échantillons nettement cristallisés, provenant de gisements déterminés, lorsqu'on veut établir leur formule minéralogique, ou bien lorsqu'on veut se rendre compte de l'influence que peut exercer sur l'angle des cristaux la présence de quantités très-petites de matières étrangères.

Nous donnerons ici quelques exemples d'analyses d'échantillons calcaires : l'examen rapide d'une castine ; l'analyse d'un calcaire pour lequel il s'agit de déterminer à quel emploi industriel il est applicable ; celle du carbonate de chaux destiné aux usages analytiques ; et enfin l'analyse des cristaux de spath calcaire.

ANALYSE DE LA CASTINE. — Les calcaires employés comme castine dans les hauts fourneaux sont ordinairement assez impurs ; on utilise dans chaque usine les bancs calcaires situés à peu de distance, exploitables à peu de frais. Bien rarement on peut choisir entre des calcaires de provenances différentes, attendu que dans la métallurgie du fer la question économique est presque toujours la plus importante. Un échantillon moyen de castine étant apporté au laboratoire, il s'agit habituellement de décider, d'après sa composition, dans quelle proportion elle doit être employée pour faire fondre convenablement les gangues argileuses et siliceuses des minerais traités ; il faut de plus constater l'absence des pyrites, du phosphate et du sulfate de chaux, qui exerceraient une influence fâcheuse sur la qualité de la fonte et du fer.

La castine contient, ou peut contenir : des carbonates de chaux et de magnésie, très-rarement de baryte et de strontiane, de protoxydes de fer et de manganèse ; des oxydes hydratés de fer et de manganèse ; de l'argile, assez souvent imprégnée de matières bitumineuses et contenant, dans ce cas, des mouches de pyrites de fer finement disséminées ; du quartz ; des sulfates de chaux, de baryte, de strontiane ; des phosphates d'alumine ou de chaux ; de l'eau hygrométrique, et de l'eau combinée avec l'argile, avec les oxydes métalliques, avec le sulfate de chaux.

Nous ne tiendrons pas compte de la présence des pyrites ; on doit la constater par un examen spécial à la loupe ou au microscope ; toute castine qui en renferme une quantité appréciable doit être considérée comme trop impure pour être employée dans la métallurgie du fer.

L'analyse de la castine exige plusieurs séries d'opérations, qui sont faites sur des quantités un peu grandes de matière.

Première opération. — Pour déterminer le sulfate de chaux, on traite par l'eau 10 ou 15 grammes du calcaire, préalablement porphyrisé ; on laisse l'action se prolonger pendant plusieurs jours, en ayant soin de décanner et de renouveler l'eau à deux ou trois reprises. On filtre, et on concentre un peu la liqueur par évaporation ; on la divise ensuite en deux parties : dans l'une on cherche l'acide sulfurique par le chlorure de barium et l'acide chlorhydrique, on pèse le sulfate de baryte, s'il s'en dépose une quantité appréciable ; dans la seconde, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et, s'il y a lieu, on la pèse à l'état de sulfate.

Il ne faut jamais négliger de faire ces deux opérations, bien que la dernière suffise seule pour déterminer la proportion de sulfate de chaux que renferme le calcaire proposé. Il n'y a pas toujours correspondance parfaite entre la chaux et l'acide sulfurique ; lorsque ce dernier est en excès, on peut présumer que le calcaire renferme des alcalis, et les chercher dans la liqueur ammoniacale, de laquelle la chaux a été précipitée. On n'a constaté jusqu'à présent que des traces, ou des quantités extrêmement faibles, d'alcalis dans les calcaires analysés ; leur présence offre principalement un intérêt scientifique, car, au point de vue pratique, quelques dix millièmes de potasse ou de soude ne peuvent avoir aucune influence sur l'emploi de la castine dans la métallurgie.

Lorsque les expériences précédentes font reconnaître une proportion notable de sulfate de chaux, il est convenable de faire la plupart des opérations ultérieures sur la partie insoluble dans l'eau, séchée à 100 degrés ; la série des opérations étant, du reste, la même, nous supposons, dans l'exposé de l'analyse, que le calcaire proposé ne renferme pas de sulfate de chaux, ou qu'il n'en contient que des traces.

Eau. — *Acide carbonique.* — *Matières bitumineuses.* — On évalue ensemble l'eau, l'acide carbonique, et les matières organiques, en déterminant la perte du poids éprouvée par calcination. Il est ordinairement inutile de doser séparément l'acide carbonique, car les matières fixes peuvent seules avoir un rôle utile ou nuisible dans les fourneaux. Cependant, dans le cas spécial d'expériences théori-

ques sur la marche d'un haut fourneau, on peut avoir intérêt à connaître quelle proportion de substances volatiles on passe dans les charges. Dans ce cas, après avoir déterminé la perte que le calcaire éprouve par calcination, on fait le dosage de l'acide carbonique par l'une des méthodes précédemment indiquées; on calcule, à la suite de l'analyse, la quantité d'eau combinée avec les oxydes métalliques, avec l'argile et avec le sulfate de chaux; par différence, on a les matières organiques. Il est bon d'observer qu'on obtient ainsi seulement une approximation, d'abord parce qu'il est difficile de priver entièrement le calcaire d'eau hygrométrique avant de le soumettre à la calcination, et ensuite parce qu'on ne sait pas exactement quelle quantité d'eau combinée renferment les oxydes métalliques et l'argile.

Il faut de plus se rendre compte de la composition approchée des matières organiques, de leur teneur en carbone et en hydrogène, en brûlant ces matières par l'oxyde de cuivre dans le tube de verre employé ordinairement pour ce genre d'analyses; l'eau et l'acide carbonique, produits par la combustion, sont reçus dans des tubes contenant du chlorure de calcium et de la potasse, pesés avant l'expérience; les deux agents retiennent en même temps l'eau de combinaison et l'acide carbonique des carbonates; il faut retrancher leurs quantités respectives des poids totaux de l'eau et de l'acide carbonique, donnés par les pesées des tubes de l'appareil.

De là résulte nécessairement une assez grande incertitude sur les proportions réelles de l'hydrogène et du carbone contenus dans les matières organiques. L'eau combinée, ainsi que nous l'avons déjà dit, est calculée d'après les résultats de l'analyse du calcaire, elle ne peut être dosée directement; quant à l'acide carbonique des carbonates, sa détermination peut être faite avec une assez grande exactitude, mais on n'est jamais certain d'élever la température, durant la combustion par l'oxyde de cuivre, à un degré assez élevé pour que les carbonates soient tous entièrement décomposés.

Phosphates de chaux et d'alumine. — Les calcaires employés comme castine renferment assez rarement des phosphates, aussi fait-on le plus ordinairement l'analyse d'une castine sans tenir compte de la présence de ces composés. Cependant, l'influence des phosphates sur la qualité du fer et de la fonte, ou plus géné-

ralement des métaux, est tellement nuisible, qu'il nous semble très-important de constater au moins l'absence de l'acide phosphorique. Pour cette constatation on se trouve en présence d'une difficulté grave, sur laquelle nous avons insisté déjà dans plusieurs des chapitres précédents ; les phosphates, lorsqu'ils existent dans un calcaire, ne sont pas uniformément répartis dans toute la masse minérale, ils forment des nodules irrégulièrement disséminés, ou bien ils se trouvent concentrés dans des zones qu'il n'est pas facile de distinguer de la masse calcaire dépourvue de phosphates. Il est à peu près impossible de prélever l'échantillon moyen, représentant pour la teneur en acide phosphorique le calcaire employé dans le traitement métallurgique. En raison de cette difficulté, on doit se borner à une recherche qualitative, en opérant sur un poids déterminé, afin que le résultat obtenu puisse indiquer si l'acide phosphorique existe en proportion appréciable, assez grande pour qu'il y ait lieu de tenir compte de sa présence dans les dosages des bases.

Il est, du reste, inutile de continuer l'analyse du calcaire lorsque les phosphates se trouvent en quantité assez notable ; ce calcaire ne doit jamais servir de castine dans un haut fourneau. En parlant du phosphate de chaux nous aurons à exposer le procédé d'analyse qu'il convient d'appliquer à un mélange de carbonates, de phosphates et d'argile ; nous pensons devoir éviter les répétitions inutiles en supposant ici que la castine proposée ne contient pas d'acide phosphorique, ou du moins qu'elle n'en renferme que des traces négligeables.

Chaux. — Magnésie. — Oxydes de fer et de manganèse. — On attaque de 3 à 5 grammes du calcaire par l'acide azotique étendu ; comme l'effervescence produite est très-vive, il faut avoir soin de mettre le calcaire dans une capsule avec une certaine quantité d'eau, et de verser l'acide par petites quantités à la fois, avec assez de ménagement pour éviter toute perte par projections. Lorsqu'un excès d'acide ne détermine plus d'effervescence, on évapore doucement à sec, et on traite la matière desséchée par l'acide azotique étendu. La partie insoluble, lavée à l'eau bouillante, contient : le quartz ; les sulfates de baryte et de strontiane ; une partie de l'argile qui a résisté à l'action de l'acide azotique ; un peu de silice provenant d'une portion de l'argile attaquée pendant l'évaporation à sec. La liqueur acide renferme la chaux, la

magnésie, les oxydes de fer et de manganèse, un peu d'alumine de l'argile, et rarement un peu de baryte ou de strontiane.

La partie insoluble est séchée à 100 degrés, puis calcinée dans une capsule de platine, sous le moufle d'un four de coupelle, et enfin pesée de suite après refroidissement. En examinant à la loupe, ou au microscope, cette matière calcinée on reconnaît aisément si elle est composée seulement de quartz ou d'argile, ou bien si elle contient à la fois ces deux espèces minérales. Les sulfates alcalins terreux sont plus difficiles à reconnaître; il faut constater leur absence par les réactions suivantes : on traite la matière calcinée par une dissolution concentrée de carbonate de soude; on lave avec soin la partie insoluble; on la traite par l'acide chlorhydrique, on filtre et on verse quelques gouttes d'acide sulfurique dans la liqueur acide. S'il se forme un précipité un peu notable, il est inutile de continuer l'analyse, car la présence des sulfates de baryte et de strontiane dans la cartine la rend impropre à être employée dans les hauts fourneaux.

Supposons que la partie insoluble dans l'acide azotique ne contienne que du quartz, de l'argile, et un peu de silice, il est utile de l'analyser; à cet effet, on la mélange intimement avec quatre fois son poids de carbonate de soude pur, on chauffe au creuset de platine jusqu'à fusion; on traite ensuite la matière fondue comme nous l'avons indiqué au chapitre du silicium; on détermine la silice; l'alumine est évaluée par différence. On n'obtient pas ainsi la proportion du quartz et celle de l'argile, mais bien seulement les quantités d'acide silicique et d'alumine; ce sont les seules qu'on ait intérêt à connaître pour le traitement métallurgique.

La liqueur azotique contenant les bases est évaporée à sec, le résidu est chauffé peu à peu jusqu'à environ 180 degrés, et maintenu à cette température tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes; par là on décompose entièrement les azotates de fer, de manganèse et d'alumine, et partiellement ceux des terres alcalines. Après refroidissement, on pulvérise aussi bien que possible la matière dans la capsule elle-même; on la traite par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque, on fait chauffer à 100 degrés pendant vingt-quatre heures. Les terres alcalines, provenant de la décomposition des azotates, chassent l'ammoniaque, et se dissolvent en même temps que la portion des azotates qui a ré-

sisté à l'action de la chaleur ; l'alumine et les oxydes de fer et de manganèse restent seuls insolubles. On reçoit sur un filtre cette partie non dissoute, on la lave à l'eau bouillante, on sèche, on calcine, et on pèse. Il reste ensuite à faire la séparation de ces trois oxydes par les procédés que nous exposerons dans un des chapitres suivants.

La liqueur qui renferme les terres alcalines est traitée par l'ammoniaque, le chlorhydrate d'ammoniaque, et l'oxalate ; ce dernier réactif précipite la chaux, la baryte et la strontiane ; grâce au chlorhydrate ajouté, la magnésie reste dissoute en totalité.

Le précipité, convenablement lavé, est traité comme oxalate de chaux, c'est-à-dire séché et calciné au rouge vif ; la matière calcinée est pesée, et considérée comme de la chaux pure. On cherche ensuite à constater la présence ou l'absence de la baryte et de la strontiane par les méthodes précédemment indiquées. Ces opérations sont faites très-parement, parce que la présence de ces deux terres alcalines dans les bancs calcaires est un fait pour ainsi dire exceptionnel ; la baryte et la strontiane se comportent d'ailleurs comme la chaux dans les réactions de la métallurgie, et en négligeant leur présence dans la chaux obtenue et pesée on ne commet pas d'erreur importante. L'erreur commise est due à l'acide carbonique, que les deux bases ne perdent pas au rouge vif ; on compte comme terres alcalines caustiques un mélange de chaux caustique avec les carbonates de baryte ou de strontiane.

Il est facile de s'assurer que l'erreur n'est pas considérable, en traitant par l'acide chlorhydrique faible le produit de la calcination du précipité donné par l'oxalate d'ammoniaque. Lorsqu'on a pris, pendant la calcination, les précautions nécessaires pour décomposer certainement tout le carbonate de chaux, et lorsqu'en même temps l'effervescence produite par l'acide chlorhydrique est à peine sensible, on est bien certain que la baryte et la strontiane n'existent pas dans le calcaire, ou ne s'y trouvent qu'en proportion négligeable. Si, au contraire, toutes les précautions ayant été prises dans la calcination, la chaux obtenue fait une vive effervescence par l'acide chlorhydrique, on est averti que la baryte ou la strontiane est en quantité assez grande pour qu'il y ait intérêt à faire la recherche et le dosage de ces terres alcalines.

Observation. — Les nombres donnés par ces diverses opéra-

tions ne permettent pas toujours de discerner l'état de combinaison du fer et de manganèse; on pèse à l'état de sesquioxyde de fer, et d'oxyde rouge de manganèse, la totalité des deux métaux; on ne peut distinguer la portion de ces métaux, qui se trouvent dans le calcaire à l'état de carbonates, qu'en comparant entre elles les proportions trouvées d'acide carbonique et des terres alcalines; s'il y a un excès d'acide carbonique, on doit l'attribuer aux carbonates métalliques; mais on n'obtient par là qu'une base peu satisfaisante pour le calcul de ces carbonates, au moins lorsque le calcaire renferme à la fois du fer et du manganèse. On n'a cependant aucun autre moyen pour déterminer approximativement la proportion des oxydes hydratés, et celle de l'eau qui leur est combinée. C'est à cette incertitude que nous avons fait précédemment allusion, quand nous avons parlé de la difficulté que l'on éprouve à évaluer les matières organiques dont certains calcaires sont imprégnés; la difficulté est quelquefois rendue plus grande encore par la présence de la pyrite de fer. Nous n'insisterons pas davantage sur ce sujet, car la détermination approchée des matières organiques n'a d'intérêt que dans des questions de métallurgie théorique, qu'aucun savant n'a encore abordées dans toute leur complexité.

ANALYSE D'UN CALCAIRE.—Considérons maintenant l'examen d'un échantillon calcaire apporté au laboratoire sans désignation d'emploi spécial. Il faut chercher à reconnaître à quel usage industriel ou agricole le calcaire pourrait servir. Les résultats obtenus au laboratoire ne doivent être considérés que comme un renseignement utile fourni aux industriels. Les exploitants doivent en outre tenir compte des conditions locales, tels que frais d'exploitation et de transport, débouchés probables, etc., qui ont une influence souvent plus grande que celle de la composition chimique sur le parti qu'il est possible de tirer des bancs calcaires. Il s'agit le plus souvent de distinguer si le calcaire est propre à donner du ciment, de la chaux hydraulique, de la chaux grasse, ou de la chaux maigre; s'il peut être utilisé comme marne, s'il est de bonne qualité pour les constructions.

Il est assez facile de distinguer quelle nature de chaux donnera le calcaire par une cuisson convenable. On traite un poids déterminé, 3 ou 4 grammes, par l'acide azotique très-étendu; on reçoit

le résidu sur un filtre ; on le pèse après l'avoir bien lavé, séché et calciné.

Lorsque le poids du résidu est faible, on est assuré que le calcaire ne peut pas donner directement du ciment ou de la chaux hydraulique ; il reste à reconnaître s'il donne par cuisson de la chaux grasse ou de la chaux maigre.

On peut le reconnaître en procédant de deux manières : par analyse, par essai direct.

Analyse. — On évapore à sec la liqueur azotique, on chauffe le résidu jusque vers 180 degrés ; on le traite ensuite, à la température de 100 degrés, par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque ; on pèse l'oxyde de fer qui reste insoluble ; la dissolution ammoniacale est traitée successivement par l'oxalate d'ammoniaque et par le phosphate de soude ; on détermine, par les procédés ordinaires, la chaux et la magnésie.

Lorsque l'oxyde de fer et la magnésie sont en faible proportion, on peut affirmer que le calcaire donnera de la chaux grasse ; lorsque, au contraire, l'analyse indique des quantités appréciables d'oxyde de fer et de magnésie, il faut comparer les résultats obtenus à ceux que donnent divers calcaires à chaux plus ou moins maigres, dont les qualités sont démontrées par l'usage ; cette comparaison est la seule base sur laquelle le chimiste peut s'appuyer pour émettre un avis motivé.

Essai direct. — Il est toujours plus simple, et même plus rationnel, de remplacer l'analyse par l'essai direct. On chauffe au rouge vif, et pendant au moins une heure, plusieurs morceaux de calcaire dans un grand creuset de terre ; on laisse refroidir à l'abri de l'air. La chaux ainsi produite et traitée par l'eau, à la manière dont elle se comporte, au foisonnement, à la chaleur dégagée, on reconnaît aisément quelle nature de chaux, grasse ou maigre, a été obtenue. Cette expérience est terminée en un temps très-court, et l'interprétation du résultat ne demande qu'un peu d'habitude de la part de l'opérateur.

Lorsqu'en attaquant le calcaire par l'acide azotique faible on obtient un résidu un peu fort, de 7 à 8 pour 100, ou bien une proportion plus grande de quartz ou d'argile, le calcaire peut être propre à donner de la chaux hydraulique ou même du ciment. S'il renferme plus de 30 pour 100 d'argile, il peut se comporter comme marne.

Calcaires
à chaux
grasse,
et à chaux
maigre.

L'examen des calcaires à chaux hydrauliques ou à ciments doit être fait avec des soins particuliers, nous l'exposerons en détail dans un chapitre spécial; nous considérerons ici seulement les calcaires très-argileux.

Marnes.

La marne est fréquemment employée par les agriculteurs pour amender des terrains trop compacts; elle sert à introduire dans la terre végétale les éléments argileux et calcaires, qui ne s'y trouvent pas en quantité suffisante. Sa propriété la plus utile est de se déliter sous l'influence des agents atmosphériques et des alternances d'humidité et de sécheresse. C'est là la propriété qu'il importe le plus de constater dans le calcaire proposé, une fois qu'on s'est assuré, par le traitement à l'acide azotique, qu'il renferme une proportion considérable d'argile. Il est évident que l'agriculteur est bien plus à même que le chimiste de vérifier si le calcaire possède la propriété dont nous parlons, car au laboratoire on ne saurait placer des échantillons calcaires dans des conditions tout à fait analogues aux influences des variations atmosphériques. On peut cependant reconnaître si le calcaire a de la tendance à se déliter par des alternances de sécheresse et d'humidité.

On place quelques morceaux du calcaire dans une capsule avec une petite quantité d'eau; on les laisse s'imprégner pendant plusieurs heures, puis on les sèche lentement, en les chauffant au bain de sable, à une température de 40 à 45 degrés. On recommence ce traitement alternatif par l'eau et la chaleur, à cinq ou six reprises; cela, suffit ordinairement pour produire le délitement des véritables marnes; cependant, lorsqu'un calcaire argileux résiste à ces actions, on n'est pas en droit d'affirmer qu'il ne se diviserait pas, à la longue, sous les influences atmosphériques.

Cette expérience étant faite, ou bien la qualité marneuse étant constatée par la pratique, il est utile de faire l'analyse complète du calcaire; elle doit être conduite à très-peu près comme celle d'une castine. Il faut de plus, dans certains cas, constater la facilité avec laquelle l'argile se laisse attaquer par l'eau chargé d'acide carbonique, et c'est là une opération toute spéciale dont nous remettons la discussion au chapitre consacré aux engrais et aux amendements.

Matériaux
de
construction.

L'examen des calcaires qui doivent servir, comme pierres de taille ou comme moellons n'est pas fait habituellement dans les

laboratoires. La disposition et la puissance des bancs, les facilités de l'exploitation, le grain de la pierre, la résistance qu'elle oppose à l'écrasement, etc., sont constatés par les architectes et par les constructeurs beaucoup mieux que par les chimistes. La composition ne peut fournir que très-peu d'indications utiles à ceux qui emploient les matériaux calcaires; il peut seulement y avoir quelque intérêt à faire les analyses des pierres de constructions dont les qualités sont constatées par l'usage, et de comparer les résultats avec ceux que donne l'examen des caractères physiques. La marche à suivre pour ce genre d'analyses est la suivante :

On traite 3 grammes de calcaire, concassé en gros sable, par l'acide azotique faible; on reçoit le résidu sur un filtre, on lave, on sèche, on calcine, et on pèse. On examine cette matière avec une forte loupe, et on cherche à reconnaître le sable et l'argile, ainsi que la grosseur des grains de sable quartzeux. La liqueur azotique est traitée comme nous l'avons indiqué en décrivant l'analyse de la castine.

Les architectes demandent quelquefois de reconnaître si certaines pierres calcaires sont *gélives*, c'est-à-dire si elles ont la fâcheuse propriété de se fondre par les gelées. Plusieurs procédés ont été proposés pour résoudre cette question; nous indiquerons seulement les deux méthodes qui nous paraissent donner les résultats les plus certains.

Première méthode. — On plonge la pierre proposée dans une dissolution saturée de sulfate de soude, chauffée jusqu'à 100 degrés, et on l'y maintient pendant quelques heures, en évitant tout refroidissement. On retire ensuite la pierre et on la place sur un entonnoir, ou sur tout autre appareil qui permette au liquide en excès de s'écouler facilement. La pierre reste plus ou moins imprégnée de sulfate de soude; le sel cristallise par refroidissement, et fait éclater les angles de la pierre, dans le cas où celle-ci est assez poreuse pour se laisser pénétrer par une proportion assez forte de la dissolution saline.

En opérant ainsi, on est exposé à considérer comme gélives des pierres qui ne le sont pas réellement; en effet, dans l'expérience par le sulfate de soude, les conditions sont entièrement différentes de celles qui se présentent pour les matériaux dans les constructions. Il est évident que l'action du sulfate de soude est infiniment plus énergique que celle de la gelée sur des pierres qui ne sont

Pierres
gélives.

pas complètement imprégnées d'eau. Lors donc qu'un fragment calcaire résiste à l'action du sulfate de soude, on peut en conclure que la pierre n'est pas gélive; mais l'inverse n'est pas toujours vrai.

Seconde méthode. — On plonge dans l'eau, et pendant quelques heures, un morceau du calcaire proposé; on le laisse égoutter complètement à la température ordinaire, et dès qu'il ne laisse plus suinter d'eau, on le place dans un mélange réfrigérant capable d'abaisser rapidement sa température au-dessous de 10 degrés. Lorsque la pierre a retenu, à la suite de son immersion, une quantité d'eau un peu grande, elle éclate en raison de la cristallisation de l'eau. En opérant ainsi, on se place bien mieux que dans la première méthode dans les conditions d'humidité et de froid que les pierres ont à supporter dans les bâtiments; le résultat obtenu est donc bien plus net et plus certain, soit que le morceau de calcaire résiste au mélange réfrigérant, soit qu'il éclate par le refroidissement brusque.

CARBONATE DE CHAUX EMPLOYÉ COMME RÉACTIF. — Le carbonate de chaux est employé fréquemment dans les opérations analytiques; on s'en sert par voie sèche pour rendre attaquables par les acides des silicates très-riches en silice, dans lesquels on doit déterminer les alcalis; on l'utilise par voie humide, absolument comme le carbonate de baryte, pour précipiter à froid, de leurs dissolutions à peu près neutres, certains peroxydes, notamment l'alumine et le peroxyde de fer. Pour ce dernier usage, on emploie toujours le carbonate naturel, et très-rarement le carbonate artificiel; la raison de cette préférence et les réactions auxquelles donne lieu le carbonate de chaux sont identiques avec celles que nous avons signalées pour le carbonate de baryte, et nous n'avons pas à les exposer de nouveau.

Le carbonate de chaux ne peut servir dans les analyses que s'il est parfaitement pur; il faut toujours analyser avec le plus grand soin le spath d'Islande, le marbre blanc, la craie blanche, dont on se sert habituellement dans les laboratoires, et qui sont celles de toutes les variétés naturelles du carbonate de chaux qui renferment ordinairement le moins de matières étrangères.

Dans les essais par voie sèche des minerais de fer, on ajoute très-souvent aux minerais à gangue argileuse une certaine pro-

portion de carbonate de chaux, destiné à faciliter la scorification de l'argile ; on peut se servir, pour cet usage, de marbre blanc ou de craie, sans en faire préalablement l'analyse ; il est seulement utile de déterminer la perte éprouvée par calcination, afin de savoir quel poids de matières fixes on introduit dans le creuset.

L'examen du spath calcaire, du marbre, de la craie, ou plus généralement d'un calcaire, pur en apparence, employé pour des opérations analytiques, est fait de la manière suivante :

On calcine au rouge très-vif 2 grammes du calcaire proposé, préalablement pulvérisé et desséché à la température de 100 degrés ; on pèse la chaux produite et l'on s'assure qu'elle ne retient pas la plus faible trace d'acide carbonique. On compare la perte de poids, qui représente l'acide carbonique, au poids de la matière calcinée, qui doit être de la chaux pure. Lorsque, la chaux obtenue étant d'ailleurs parfaitement blanche, ces deux nombres sont entre eux dans le rapport indiqué par la formule $\text{CO}^2 + \text{CaO}$, on peut déjà présumer la pureté du calcaire proposé. Il peut être employé, sans plus ample examen, pour certaines opérations, telles que la précipitation du peroxyde de fer. Mais, pour les analyses des silicates, il est nécessaire de vérifier d'une manière plus certaine l'absence du quartz, de l'argile, de la silice, de la magnésie, que les variétés les plus pures de carbonate de chaux renferment très-fréquemment en proportions très-faibles, souvent trop petites pour être indiquées par l'essai précédent, mais encore assez fortes pour fausser notablement les résultats des analyses des silicates. Il est également prudent de constater que le calcaire proposé ne renferme pas la plus petite trace d'oxydes de fer et de manganèse, bien que ces oxydes soient ordinairement moins nuisibles que l'acide silicique et que la magnésie à l'exactitude des résultats obtenus dans les analyses.

On attaque 10 grammes du calcaire par l'acide azotique étendu ; on évapore lentement à sec ; on maintient pendant quelques heures le résidu à la température de 98 à 99 degrés ; puis on reprend par l'eau et l'acide azotique. Si la dissolution n'est pas complète on pèse la partie indissoute, après l'avoir lavée, séchée et calcinée. On l'examine à la loupe, et au besoin on en fait l'analyse.

La liqueur acide est divisée en deux parties : dans l'une on verse de l'ammoniaque jusqu'à saturation de l'acide libre, et ensuite un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, réactif qui indique

très-nettement la présence ou l'absence des oxydes métalliques ; dans l'autre on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, en ayant soin d'ajouter d'abord de l'ammoniaque et du sel ammoniac ; on sépare le précipité par filtration, et enfin on cherche la magnésie par le phosphate de soude.

Par ces opérations, on peut évaluer exactement la proportion des matières étrangères que renferme le calcaire proposé, et tenir compte de leur présence dans les analyses des silicates, lorsque, faute d'un réactif d'une pureté parfaite, on est obligé de se servir de ce calcaire plus ou moins impur.

Dans ce qui précède nous n'avons pas parlé des alcalis qui existent certainement dans certains calcaires ; nous pensons qu'il est inutile de tenir compte de leur présence plus ou moins probable, parce que leur proportion est presque toujours trop faible pour qu'on puisse la constater. Les procédés de dosage des alcalis, contenus dans une dissolution azotique qui renferme un énorme excès de chaux, sont trop imparfaits pour qu'on puisse reconnaître même plusieurs millièmes de potasse ou de soude dans un calcaire.

SPATH CALCAIRE. — L'analyse exacte du carbonate de chaux en cristaux bien nets, de localités et de formes différentes, est très-utile au point de vue scientifique ; elle permet, jusqu'à un certain point, de reconnaître dans quelles circonstances les cristaux se sont formés, quels corps étrangers, dissous ou en suspension, renfermaient les eaux qui ont laissé déposer le carbonate de chaux, quelle influence ces corps étrangers ont exercée sur la forme des cristaux, etc.

La marche à suivre pour l'analyse diffère, du reste, très-peu de celle que nous avons déjà exposée. Les cristaux renferment très-rarement du sulfate de chaux ; après avoir constaté son absence, on traite 3 ou 4 grammes par l'acide azotique très-faible. Dans la liqueur, on cherche la chaux, la magnésie, et même les oxydes de fer et de manganèse, la baryte et la strontiane. Le résidu doit être d'abord pesé, ensuite examiné avec une forte loupe, ce qui suffit ordinairement pour faire reconnaître sa nature ; lorsqu'il est un peu abondant, ou bien lorsque l'analyse de la liqueur azotique a donné de la baryte ou de la strontiane, il est bon de rechercher dans le résidu les sulfates de ces deux bases.

Les détails de toutes les opérations ayant été donnés précédemment, il est inutile d'insister davantage sur ce sujet.

SULFATE DE CHAUX.

Le sulfate de chaux se présente dans la nature sous deux états, anhydre et hydraté.

Le sel anhydre (*anhydrite*) est comparativement peu abondant ; on ne l'a trouvé en masses un peu considérables que dans les Alpes. On le connaît en cristaux nettement définis, dont la forme primitive est un prisme rectangulaire droit ; on l'a trouvé, de plus, avec la texture fibreuse et saccharoïde, incolore, ou diversement coloré en gris ou en rouge plus ou moins foncé par des matières organiques, ou par de l'oxyde de fer. La composition des échantillons parfaitement purs répond bien à la formule $SO^3 + CaO$. Les masses lamelleuses, fibreuses ou saccharoïdes sont presque toujours mélangées de diverses matières étrangères, sable quartzes, argile, oxyde de fer, matières organiques ; elles sont même assez fréquemment traversées par des veinules de sulfate de strontiane ou de sulfate de baryte.

L'anhydrite exposée au contact de l'air humide absorbe très-lentement l'eau, et se transforme peu à peu en sulfate hydraté. Plusieurs géologues pensent que cette hydratation lente s'est produite dans la nature, dans plusieurs localités, et que des masses de gypse, qui paraissent avoir soulevé les terrains superposés, n'ont pas d'autre origine que la transformation du sulfate anhydre en sulfate hydraté.

L'anhydrite mise en contact avec l'eau, après avoir été réduite en poudre impalpable, ne commence à s'hydrater qu'au bout de plusieurs jours. On ne parvient pas toujours à dissoudre dans l'eau 2 ou 3 grammes d'anhydrite porphyrisée en la laissant pendant huit ou dix jours en contact avec un volume d'eau considérable, et même en ayant soin d'agiter très-fréquemment. Les acides azotique et chlorhydrique dissolvent également l'anhydrite avec une grande lenteur. Les carbonates alcalins, par voie sèche comme par voie humide, décomposent très-facilement et rapidement le sulfate anhydre, lorsqu'il est réduit en poudre très-fine, et le transforment en carbonate de chaux.

Le sulfate de chaux, désigné ordinairement sous les noms de

gypse, de *Pierre à plâtre*, existe dans divers terrains, et fréquemment en masses considérables. On le trouve principalement en couches puissantes dans les terrains tertiaires, et en amas lenticulaires dans les marnes irisées. En veinules ou en cristaux isolés, il se présente dans toutes les formations, dans certains filons, dans les couches de houille et de lignites, dans plusieurs dépôts de minerais de fer. Il se forme encore, sous nos yeux, en cristaux magnifiques dans les exploitations de minerais sulfurés, contenant de la pyrite de fer, enclavés dans des terrains calcaires, ou contenant, comme gangue, du carbonate de chaux.

On le connaît en cristaux parfaitement nets et incolores, en masses lamellaires, fibreuses, saccharoïdes, compactes. La forme primitive est le prisme rectangulaire droit d'après les anciens minéralogistes, et le prisme rhomboïdal oblique suivant quelques auteurs. Les cristaux et les masses lamellaires présentent trois clivages distincts, dont l'un est beaucoup plus facile que les deux autres, et permet de diviser aisément le gypse en lamelles très-minces. Le sulfate de chaux hydraté, en masses lamellaires, saccharoïdes ou compactes, est souvent incolore sur une faible épaisseur; la masse elle-même est d'un blanc laiteux, d'un gris jaunâtre, ou d'un jaune de miel; très-rarement il présente une coloration rougeâtre ou ocreuse, due à la présence de l'oxyde de fer anhydre ou hydraté. Quelle que soit sa texture, le sulfate de chaux hydraté se reconnaît aisément à son peu de dureté; il se laisse profondément entamer par l'ongle, et on le considère comme le moins dur de tous les minéraux.

Il se dissout assez lentement dans l'eau quand il est simplement concassé en gros sable; il s'y dissout plus facilement quand il est porphyrisé; cependant, pour dissoudre complètement plusieurs grammes de sulfate de chaux naturel, même réduit en poudre impalpable, il est nécessaire d'employer un volume d'eau considérable, et de prolonger pendant deux à trois jours l'action du liquide.

Les acides azotique et chlorhydrique, et principalement l'acide sulfurique, dissolvent le minéral avec un peu plus de rapidité que l'eau seule, et en proportion plus forte. Le sulfate de chaux porphyrisé est aisément décomposé par les carbonates alcalins, soit qu'on fasse agir les carbonates par fusion au creuset de platine, soit qu'on soumette le sulfate à l'action d'une dissolution concentrée des sels alcalins, chauffée jusqu'à l'ébullition.

Les cristaux isolés de sulfate de chaux contiennent ordinairement l'acide sulfurique, la chaux et l'eau, dans les rapports que représente la formule $\text{SO}^3.\text{CaO} + 2\text{HO}$, et ne renferment que des traces de corps étrangers. Il en est de même du sulfate de chaux qui se présente en veinules, ou qui constitue la gangue des minerais. Au contraire, le gypse en couches et en amas, quelle que soit sa texture, est fréquemment traversé par des veinules de sulfate de baryte ou de strontiane; il est mélangé d'une manière plus ou moins intime avec du sable, de l'argile, du carbonate de chaux, de l'oxyde de fer, des matières organiques, et même, dans quelques gisements, avec du sulfate de soude et avec du chlorure de sodium. Lorsqu'il est possible de distinguer dans les résultats des analyses des échantillons l'eau combinée avec le sulfate de chaux, on trouve presque toujours le rapport de 2 équivalents d'eau pour 1 équivalent de sulfate. Cependant on cite quelques exceptions; plusieurs analyses indiquent une proportion d'eau notablement moindre; ce fait est en concordance avec l'aspect général des terrains qui englobent les amas, et paraît prouver nettement l'origine métamorphique de ces gisements de sulfate de chaux hydraté.

ANALYSE. — Nous citerons comme exemples d'analyses : celle des cristaux isolés; celle du sulfate de chaux intimement mélangé de sulfate de soude; et enfin l'examen de la pierre à plâtre, contenant du sulfate de baryte ou de strontiane, de l'argile, de l'oxyde de fer et du carbonate de chaux.

L'analyse du sulfate de chaux en cristaux isolés ne doit être faite que dans le but de vérifier ou d'établir la formule chimique; on opère sur des échantillons choisis, et on dirige les opérations dans l'hypothèse qu'ils ne renferment pas d'autres corps que l'eau, l'acide sulfurique et la chaux. On pulvérise quelques grammes de la matière; on dessèche la poudre sous la cloche de la machine pneumatique, afin de la débarrasser de toute l'eau hygrométrique, sans avoir à craindre de lui faire perdre une partie de l'eau combinée. Sur la matière ainsi desséchée on fait deux séries séparées d'opérations, l'une pour déterminer l'eau, l'autre pour évaluer l'acide sulfurique et la chaux.

Détermination de l'eau. — On détermine l'eau de combinaison en chauffant de 1 à 2 grammes du sulfate dans une capsule de platine, et en élevant la température seulement au rouge sombre;

Sulfate
de chaux
en
cristaux.

on pèse de suite après refroidissement ; la perte de poids indique très-exactement la proportion d'eau combinée avec le sulfate de chaux.

Dosage de l'acide et de la base. — Pour doser l'acide sulfurique et la chaux on peut opérer sur 1 gramme de matière, ou bien employer le sulfate qui a été calciné ; on porphyrise, et on fait chauffer pendant vingt-quatre heures à une température voisine de 100 degrés, dans une dissolution concentrée de carbonate de soude pur. Le sulfate de chaux est entièrement transformé en carbonate, l'acide sulfurique passe en totalité à l'état de sulfate de soude. On lave à l'eau bouillante la partie insoluble, d'abord par décantations et ensuite sur un filtre, puis on transforme en chaux caustique par calcination. Dans la liqueur alcaline on dose l'acide sulfurique par la méthode et avec les précautions ordinaires.

Le rapport entre les quantités de chaux et d'acide sulfurique, trouvées par ces opérations, doit être égal à celui qu'indique la formule $SO^3 + CaO$; lorsque cette condition n'est pas remplie on en conclut soit que les dosages ont été mal faits, soit que l'échantillon proposé contient d'autres bases que la chaux. Dans ce dernier cas, on dissout la chaux, obtenue par la calcination du carbonate, dans l'acide azotique étendu ; on évapore à sec et on reprend par l'alcool absolu, en suivant la marche que nous avons exposée pour la séparation de la chaux et de la strontiane ; on examine ensuite séparément la liqueur alcoolique, qui ne contient que la chaux, et la partie insoluble qui peut renfermer de la strontiane, de la baryte, et même de la magnésie.

Si les déterminations de ces diverses bases ne donnent pas encore une concordance à peu près rigoureuse entre l'acide sulfurique dosé et les terres alcalines, on est conduit à présumer la présence de la soude ; il faut alors recommencer l'analyse et opérer comme nous allons maintenant l'indiquer.

Le mélange plus ou moins intime des deux sulfates a été observé principalement en Espagne, dans des gisements très-puissants, qui contiennent dans certaines parties du sulfate de soude parfaitement pur, et dans d'autres du sulfate de chaux d'une pureté assez grande. On n'a pas encore rencontré dans ces gîtes de cristaux bien nets contenant les deux sulfates dans des proportions définies, en sorte que l'analyse des échantillons présente seulement un intérêt de curiosité ; elle permet principale-

Sulfate
de chaux
et sulfate
de soude.

ment d'étudier le passage du sel de soude au sel de chaux.

Avant d'entreprendre les dosages de l'eau, de l'acide sulfurique et des deux bases, il convient de chercher si l'échantillon proposé renferme du chlore ; on dissout dans l'eau 2 ou 3 grammes des sulfates, on acidifie légèrement par l'acide azotique, et on verse dans la liqueur quelques gouttes d'azotate d'argent. S'il se forme un précipité appréciable on le reçoit sur un filtre, et on en détermine le poids.

La présence du chlore n'a, du reste, une influence sensible dans l'analyse que sur la détermination de l'eau. Nous avons déjà indiqué, dans notre premier volume, quelles précautions il faut prendre pour évaluer l'eau contenue dans les substances minérales qui renferment des chlorures ; aussi pensons-nous pouvoir simplifier l'exposé de l'analyse en admettant que les sulfates proposés ne contiennent pas de chlorures. Dans ce cas, on évalue l'eau de cristallisation et l'eau de combinaison, en déterminant la perte par calcination au rouge sombre ; l'opération est très-simple en apparence, mais elle est en réalité assez délicate, en raison de la facilité avec laquelle le sulfate de soude s'effleurit dans l'air sec ; on n'est jamais certain d'avoir enlevé à l'échantillon sur lequel on opère la totalité de l'eau hygrométrique, sans lui avoir fait perdre une partie de l'eau de cristallisation. Cette difficulté ne se présente pas dans l'analyse du sulfate de chaux exempt de sulfate de soude, car le sulfate de chaux ne perd pas d'eau de cristallisation sous la cloche de la machine pneumatique ; on peut même le dessécher complètement sur un bain de sable.

Acide sulfurique et chaux. — On détermine la chaux et l'acide sulfurique en opérant soit sur les sulfates calcinés, soit sur une nouvelle quantité de matière, en négligeant la présence de la soude, et en opérant comme nous l'avons dit pour le sulfate de chaux pur. On décompose le sulfate de chaux en le faisant bouillir pendant vingt-quatre heures dans une dissolution concentrée de carbonate de soude. Dans la liqueur, on dose l'acide sulfurique en le précipitant à l'état de sulfate de baryte. La partie insoluble est du carbonate de chaux ; on le décompose par une forte calcination, après l'avoir bien lavé à l'eau bouillante et séché à 100 degrés ; on pèse la chaux à l'état caustique.

Soude. — On obtient pour la soude une approximation à peu près suffisante en comparant au poids des sulfates calcinés les

poids de l'acide sulfurique et de la chaux ; la différence peut être considérée comme correspondant à la soude. Pour doser directement l'alcali, il faut dissoudre dans l'eau 2 grammes de la matière proposée, acidifier la liqueur par l'acide azotique et précipiter l'acide sulfurique par l'azotate de baryte. On sépare le précipité par filtration. Dans la liqueur on met de l'ammoniaque et de l'oxalate d'ammoniaque ; on attend que les deux oxalates insolubles de chaux et de baryte soient bien rassemblés ; on décante la liqueur claire, puis on fait passer le précipité sur un filtre, et on le lave avec de l'eau chargée d'un peu d'azotate d'ammoniaque. Comme on ne cherche pas à doser la chaux et la baryte, il n'y a aucun inconvénient à employer pour le lavage une dissolution étendue d'un sel ammoniacal, qui empêche les oxalates de chaux et de baryte de passer à travers les pores du papier. On évapore lentement à sec toutes les liqueurs de décantation et de lavage ; on chauffe doucement le résidu un peu au-dessus de 100 degrés, de manière à décomposer la totalité de l'azotate et de l'oxalate d'ammoniaque.

Cette opération exige beaucoup de soin, parce que la liqueur renferme beaucoup de sels ammoniacaux, dont la facile décomposition expose au danger des projections. La matière fixe est un mélange d'oxalate, de carbonate et d'azotate de soude, mais elle renferme, en outre, une petite quantité de baryte, car cette base n'est pas précipitée aussi nettement que la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. On commettrait certainement une erreur notable en négligeant la baryte qui reste avec la soude ; nous indiquerons comment il faut procéder pour arriver au dosage exact de l'alcali.

On dissout les sels de soude dans l'eau acidulée par quelques gouttes d'acide azotique, on ajoute deux ou trois gouttes d'acide sulfurique à la liqueur très-étendue, et on laisse en repos pendant vingt-quatre heures, afin de laisser au sulfate de baryte le temps de se rassembler complètement. S'il se forme un précipité on le sépare par décantation et filtration ; on évapore ensuite la liqueur après lui avoir ajouté une quantité d'acide sulfurique assez grande pour transformer tous les sels de soude en sulfate. On pèse l'alcali à l'état de sulfate neutre avec les précautions habituelles.

Pierre
à plâtre.

Les bancs ou les amas puissants de gypse exploités comme pierre à plâtre contiennent fréquemment le sulfate de chaux mélangé d'une manière plus ou moins intime avec de l'argile fer-

rugineuse, avec du sable quartzeux, du carbonate de chaux ; ils sont traversés par des veinules de sulfate de strontiane ou de baryte. Ces veinules sont disséminées trop irrégulièrement pour qu'on puisse prendre dans une carrière un échantillon qui représente exactement les bancs exploités, sous le rapport des sulfates de strontiane et de baryte qu'ils contiennent. On ne peut apprécier approximativement la proportion de ces sulfates qu'en multipliant les analyses. Cette appréciation n'a pas, du reste, une très-grande importance ; le sulfate de strontiane et celui de baryte se comportent comme matières inertes, et l'examen attentif des masses de gypse, extraites de la carrière, suffit ordinairement pour faire connaître si ces composés sont en quantité assez grande pour nuire sensiblement à la qualité du plâtre.

L'analyse d'un échantillon de pierre à plâtre exige les opérations suivantes :

1° *Dessiccation* à la température de 100 degrés, ou sous la cloche de la machine pneumatique ; la perte de poids donne l'eau hygrométrique, dont la proportion est souvent assez forte.

2° *Calcination* au rouge vif ; le but de cette opération est d'indiquer par différence l'eau combinée avec l'argile et avec l'oxyde de fer, l'eau de cristallisation du sulfate de chaux, l'acide carbonique du carbonate de chaux. Le résultat est toujours un peu incertain ; d'un côté, si la calcination est un peu prolongée, on doit craindre que le sable quartzeux et l'argile, en agissant sur le sulfate de chaux, chassent une partie de l'acide sulfurique ; d'un autre côté, lorsqu'on ne chauffe pas fortement et longtemps, on n'est pas certain d'expulser la totalité de l'eau d'argile, et de l'acide carbonique du carbonate de chaux ; il faut une grande habileté pour éviter ces deux écueils.

3° *Dosage de l'acide carbonique*. — Cette détermination se fait en traitant 2 ou 3 grammes du minéral par l'acide chlorhydrique ; et en recueillant l'acide carbonique dans une dissolution ammoniacale de chlorure de baryum. Lorsque le gypse contient très-peu d'argile et d'oxyde de fer, on a un intérêt assez grand à faire le dosage de l'acide carbonique avec exactitude ; il permet d'évaluer approximativement l'eau de combinaison et de cristallisation, et par suite de vérifier si le sulfate de chaux contient deux équivalents d'eau, ou s'il en renferme une proportion moins forte. Au point de vue pratique, aussi bien que sous le rapport purement

scientifique, il est important de connaître la proportion d'eau de cristallisation du sulfate de chaux. Le dosage de l'acide carbonique sert, en outre, à calculer la quantité de carbonate de chaux mélangé avec le sulfate.

4° *Détermination du sulfate de chaux.* — On met dans la fiole, d'environ 3 litres de capacité et presque entièrement remplie d'eau, 2 grammes du minéral parfaitement porphyrisé; on laisse le liquide agir pendant deux jours au moins, en agitant fréquemment, de manière à mettre la matière pulvérulente en suspension; on attend ensuite que la partie non dissoute soit bien rassemblée au fond de la fiole; on décante alors la liqueur claire et on la remplace par une nouvelle quantité d'eau, qu'on laisse encore pendant un jour entier en contact avec la matière solide. On décante une seconde fois et on remet encore de l'eau pure dans la fiole. Vingt-quatre heures après la seconde décantation on peut considérer la dissolution du sulfate de chaux comme complète, et recevoir sur un filtre la matière que l'eau n'a pas dissoute: on lavé à l'eau froide et on sèche le filtre.

Toutes les liqueurs décantées et filtrées sont réunies, et leur volume total est mesuré avec exactitude; on en prend une fraction déterminée, et sur elle on fait le dosage de l'acide sulfurique en le précipitant à l'état de sulfate de baryte; l'autre partie de la dissolution est évaporée à sec, et le résidu chauffé jusqu'au rouge sombre et pesé. Son poids permet de calculer la proportion du sulfate de chaux dissous par l'eau; on compare ce résultat à celui qui est déduit du dosage de l'acide sulfurique, et par là on peut s'assurer de l'absence de tout sel soluble autre que le sulfate de chaux.

5° *Traitement de la partie insoluble.* — La matière que l'eau n'a pas dissoute contient le sable quartzéux, l'argile, l'oxyde de fer, le carbonate de chaux, et peut-être des sulfates de strontiane et de baryte. On la détache autant que possible du filtre, on brûle le papier, puis on traite le tout, cendres et matière séparée du filtre, par l'acide chlorhydrique très-étendu. On cherche à dissoudre par cet acide l'oxyde de fer et le carbonate de chaux sans attaquer notablement l'argile. Ce résultat est quelquefois très-difficile à atteindre, et l'argile est partiellement attaquée, bien qu'on ait employé de l'acide très-faible; on s'en aperçoit ordinairement à la vue de petits flocons gélatineux de silice qui s'attachent en partie aux parois de la fiole, ou bien encore à la lenteur avec la-

quelle la liqueur acide passe à travers le filtre. Dans ce cas il est prudent de recommencer toutes les opérations; on traite une nouvelle partie du minéral d'abord par l'eau, ensuite par l'acide azotique, on évapore à sec, et on reprend par l'acide azotique.

Nous exposerons brièvement de quelle manière il faut procéder dans les deux cas, nous donnerons plus tard les détails dans les chapitres consacrés à l'aluminium et au fer.

Liqueur chlorhydrique. — Lorsque l'argile n'est pas sensiblement attaquée par l'acide étendu, on a dans la liqueur chlorhydrique seulement l'oxyde de fer et la chaux; la partie insoluble renferme le quartz, l'argile, et les sulfates de strontiane et de baryte. On fait arriver dans la liqueur acide un courant d'hydrogène sulfuré, et on sature peu à peu l'acide par l'ammoniaque, en ayant soin que l'hydrogène sulfuré soit toujours en excès. Dans ces conditions, le fer seul précipite à l'état de sulfure, la chaux reste en entier dissoute. Après avoir filtré et lavé le sulfure de fer, on le transforme en peroxyde, dont on détermine le poids; dans la liqueur sulfhydrique on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et on la dose à l'état de sulfate.

Liqueur azotique. — Lorsqu'on a dû traiter la matière insoluble dans l'eau par l'acide azotique, l'évaporation à sec, et la reprise par l'acide azotique, on a dans la liqueur l'oxyde de fer, une partie de l'alumine de l'argile, et la chaux. La partie insoluble contient le quartz, l'argile non attaquée, la silice provenant de la fraction de l'argile que l'acide azotique a décomposée, et enfin les sulfates de strontiane et de baryte.

La liqueur acide est évaporée à sec, le résidu est chauffé à 180 degrés environ, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes, c'est-à-dire jusqu'à la décomposition complète des azotates d'alumine et de fer. La matière ainsi obtenue est traitée par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque, chauffée à 100 degrés; la chaux seule passe dans la dissolution; l'alumine et l'oxyde de fer restent insolubles. On les pèse après calcination, on en fait ensuite la séparation si cela semble nécessaire. La chaux est précipitée comme à l'ordinaire par l'oxalate d'ammoniaque, et dosée à l'état caustique.

Partie insoluble dans les acides. — La matière insoluble dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide azotique ne doit pas être analysée avec exactitude, car on n'a aucun intérêt à déterminer

quelle est la proportion du quartz, quelle est celle de l'argile ; c'est pour ainsi dire par curiosité scientifique qu'on cherche à évaluer la quantité des sulfates alcalins terreux. L'examen avec une forte loupe suffit pour faire connaître approximativement si le sable quartzueux est en proportion relativement plus grande que celle de l'argile ; quant aux sulfates, on les évalue en opérant de la manière suivante.

La matière porphyrisée est traitée par une dissolution concentrée de carbonate de soude, chauffée à 100 degrés environ ; les sulfates sont transformés en carbonates, qu'on dissout par l'acide chlorhydrique très-étendu, après avoir lavé à l'eau bouillante la matière insoluble dans la dissolution alcaline. On précipite ensuite la baryte et la strontiane de la liqueur chlorhydrique par l'acide sulfurique ajouté goutte à goutte. On pèse les sulfates, et on cherche enfin à reconnaître la nature et la proportion des deux bases, strontiane et baryte.

On voit, d'après ce qui précède, que l'analyse de la pierre à plâtre est longue et même un peu délicate ; nous devons ajouter que les résultats obtenus ne peuvent suffire que très-rarement pour indiquer la qualité du plâtre dans les constructions. L'utilité pratique des résultats analytiques est incontestable, mais seulement dans le cas où on peut comparer les analyses d'un certain nombre d'échantillons, prélevés avec soin dans des bancs dont les qualités sont constatées par un long usage.

EMPLOI DU SULFATE DE CHAUX DANS LES LABORATOIRES.—Le sulfate de chaux n'est employé que très-rarement dans les opérations analytiques ; on se sert de sa dissolution dans l'eau dans un seul cas, pour reconnaître la présence de la baryte ou de la strontiane dans une liqueur acide qui contient beaucoup de chaux.

On prépare cette dissolution, en traitant par l'eau le gypse, tel qu'il se présente dans la nature ; il est seulement utile de s'assurer préalablement que le minéral ne renferme pas de sels alcalins, car en présence du sulfate de soude, les indications qu'on cherche à obtenir en employant la dissolution de sulfate de chaux n'auraient plus la même netteté.

On s'assure de l'absence du sulfate de soude en dosant sur deux volumes égaux de la dissolution dans l'eau, dans l'un l'acide sulfurique, dans l'autre la chaux, et en vérifiant si les deux

nombres obtenus présentent entre eux le rapport exact qui est donné par la formule $\text{SO}^3 + \text{CaO}$. Lorsque cette vérification n'a pas lieu, il ne faut pas employer la dissolution de sulfate de chaux comme réactif; il ne faut pas non plus chercher à la purifier; on doit préparer une nouvelle dissolution avec du gypse d'une provenance différente, et s'assurer de la même manière de l'absence du sulfate alcalin.

PHOSPHATE DE CHAUX.

Le phosphate de chaux se trouve réparti dans la nature dans les conditions les plus diverses: il existe en veinules ou en petits filons dans des terrains très-anciens, dans le granite, dans les micaschistes, dans les schistes talqueux et chloritiques; il accompagne les minerais d'étain dans le Cornouailles et en Saxe, certains minerais de fer en Norvège; sa présence a été constatée dans divers terrains volcaniques, notamment au lac de Laach, sur les bords du Rhin. Dans ces gisements, il se présente rarement en cristaux, plus ordinairement avec la texture cristalline, et quelquefois avec la texture concrétionnée ou compacte.

Les cristaux dérivent du prisme régulier à six faces, et possèdent trois clivages difficiles, parallèles aux faces du prisme. La composition du phosphate paraît se rapporter à la formule $\text{PhO}^3 + 3\text{CaO}$, et toujours ce phosphate est intimement mélangé, peut-être même chimiquement combiné, avec du chlorure et avec du fluorure de calcium. D'après les analyses de quelques échantillons assez bien cristallisés, plusieurs minéralogistes admettent une proportion nettement définie entre le phosphate et le chlorure ou le fluorure; mais elle est représentée par une formule trop compliquée pour qu'on doive l'admettre sans vérification nouvelle. Nous donnons comme exemple les résultats d'une analyse faite par un chimiste allemand, sur un échantillon provenant de *Snarum*.

Chaux.....	49,65
Acide phosphorique.....	41,48
Chlore.....	2,71
Fluor.....	2,21
Calcium.....	3,95
	<hr/>
	100,00

Les variétés cristallines, concrétionnées et compactes renferment, à l'état de mélange plus ou moins intime, du quartz, de l'argile, et même du carbonate de chaux.

Le phosphate de chaux se présente en outre en rognons à texture terreuse, plus ou moins colorés en noir par des matières charbonneuses, dans les argiles du lias, et en nodules ou en rognons d'une couleur grise ou ocreuse, dans les terrains crétacés. La plupart d'entre eux sont considérés comme des coprolites; ils renferment l'acide phosphorique et la chaux dans une proportion certainement différente de celle que nous avons écrite plus haut; leur composition est analogue à celle du phosphate de chaux des os. L'origine animale de ce phosphate est maintenant à peu près hors de doute, et il diffère entièrement sous ce rapport, comme par sa dureté et par son aspect, du phosphate existant en veinules dans les terrains anciens. Il est mélangé assez intimement avec de l'argile, de l'oxyde de fer, du carbonate de chaux, et, dans quelques localités, avec des matières organiques. Dans les nombreuses analyses qui ont été faites des rognons phosphatés, on n'a signalé que rarement la présence du chlore et du fluor; peut-être ces deux corps n'ont-ils pas été recherchés avec des soins suffisants; mais il est très-possible que leur absence soit certaine, et ce serait là une différence essentielle entre les rognons de phosphate de chaux et les gisements d'origine exclusivement minérale.

Nous donnons dans le tableau suivant la composition de deux échantillons de phosphate à texture terreuse, existant en rognons dans le terrain crétacé des environs de Lille; dans ces analyses, on s'est borné à constater que le chlore et le fluor ne se trouvent pas en quantités dosables; les échantillons peuvent en renfermer des traces.

Phosphate de chaux	{ acide phosphorique... 18,00.....	21,50
	{ chaux..... 19,10.....	22,58
Carbonate de chaux	{ acide carbonique.... 25,50.....	22,90
	{ chaux..... 30,90.....	27,92
Quartz et argile inattaquée.....	4,20.....	3,80
Alumine soluble dans les acides.....	0,70.....	0,65
Oxyde de fer.....	0,55.....	0,15
Eau.....	0,50.....	0,25
	<hr/>	
	99,25.....	99,55

La teneur en acide phosphorique est, du reste, très-variable ; quelques rognons en tiennent seulement de 1 à 2 pour 100.

Le phosphate de chaux entre pour une proportion considérable dans la composition des os des animaux, dans celle d'un grand nombre de coquilles, et de substances organisées ou organiques. Les végétaux contiennent tous, ou presque tous, du phosphore ; mais il n'est pas du tout certain que ce corps se trouve à l'état de phosphate ; il est très-possible, et même probable, d'après quelques recherches récentes, qu'il entre dans la constitution même des matières organiques. Quoi qu'il en soit, du reste, le phosphate de chaux est employé maintenant dans l'agriculture comme la matière capable de fournir aux plantes le phosphore dont elles ont besoin pour se développer, et nous aurons à revenir longuement sur le phosphate de chaux dans la troisième partie de notre ouvrage.

ANALYSE. — En laissant maintenant de côté l'emploi du phosphate de chaux dans l'agriculture ; il nous reste à indiquer la marche à suivre pour analyser d'une manière générale un échantillon de phosphate de chaux. Nous supposerons que la matière proposée renferme : de l'acide phosphorique, de la chaux, de l'oxyde de fer, du carbonate de chaux, du quartz ou de l'argile, de l'eau, et une quantité dosable de fluorure et de chlorure de calcium. Nous réunirons ainsi, dans un seul exemple, toutes les difficultés que présente l'analyse des diverses variétés de phosphate de chaux qui existent dans la nature.

L'analyse exige plusieurs séries distinctes d'opérations ; la matière est, en général, peu homogène ; il est, par suite, indispensable d'en porphyriser un poids assez considérable. On dessèche la poudre, rendue homogène par la porphyrisation, en la plaçant pendant plusieurs heures sous la cloche de la machine pneumatique ; on l'enferme ensuite dans un flacon bouché à l'émeri, dans lequel on peut prendre successivement les diverses quantités de matière nécessaires à l'analyse, sans craindre des irrégularités dans les résultats. C'est là, du reste, une précaution très-habituelle, car un grand nombre de substances minérales sont aussi hétérogènes, et même plus hygrométriques que le phosphate de chaux.

Carbonate de chaux.— On détermine la proportion du carbonate

de chaux d'après celle de l'acide carbonique. On dose cet acide en suivant la marche ordinaire : on traite 2 grammes de phosphate par l'acide chlorhydrique, en faisant arriver le gaz carbonique dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium ; on pèse le carbonate de baryte.

Évaluation de l'eau. — Le phosphate de chaux lui-même est anhydre, mais l'argile et l'oxyde de fer qui lui sont mélangés contiennent de l'eau combinée ; on peut l'évaluer approximativement par la calcination au rouge vif de 2 grammes du minéral proposé, en tenant compte de l'acide carbonique dosé dans la première opération.

En considérant la perte de poids comme étant due seulement à l'eau et à l'acide carbonique, expulsés par la chaleur, on commet une erreur, sur laquelle nous avons insisté dans notre premier volume. Le chlorure et le fluorure sont partiellement décomposés, et l'on est exposé à évaluer trop haut la proportion de l'eau. Cette erreur n'a pas une grande importance dans le cas spécial qui nous occupe ; il n'est même pas utile de chercher à la diminuer en mélangeant le phosphate avec un poids déterminé d'oxyde de plomb, avant de le soumettre à la calcination.

Acide phosphorique et chaux. — On dose la chaux et l'acide phosphorique absolument comme si le minéral ne contenait pas de fluor. On traite 2 grammes par l'acide azotique, et comme cet acide attaque presque toujours partiellement l'argile, on évapore lentement à sec, et l'on reprend par l'acide azotique étendu. On filtre et on lave avec soin la partie insoluble. À la liqueur acide on ajoute un faible excès d'acide sulfurique ; on évapore jusqu'à consistance sirupeuse, ou plutôt jusqu'à ce que l'apparition des premières vapeurs d'acide sulfurique vienne démontrer que tout l'acide azotique a été expulsé. On ajoute alors un peu de sulfate d'ammoniaque à la liqueur acide, on laisse refroidir ; puis on achève la précipitation des sulfates par addition d'alcool, et par un repos prolongé pendant vingt-quatre heures. On filtre, et on lave avec de l'alcool les sulfates insolubles, sulfate simple de chaux, sulfate double d'alumine et d'ammoniaque, sulfate de fer. La liqueur alcoolique contient l'acide phosphorique, l'acide sulfurique en excès, le sulfate d'ammoniaque et du sulfate de fer. Il est bon d'observer que le sulfate de fer n'est ainsi divisé en deux parties que dans le cas où la proportion de l'oxyde de fer est un peu con-

sidérable : quand le minéral contient peu de fer, il se trouve en entier dans la dissolution.

Les sulfates insolubles sont séchés, séparés du filtre ; le papier est brûlé à part, et les cendres sont réunies aux sulfates. Le tout est traité par une dissolution concentrée de carbonate de soude, chauffée à l'ébullition. En opérant ainsi on décompose les sulfates, et l'on obtient une nouvelle partie insoluble, qui renferme : l'alumine, l'oxyde fer, et la chaux à l'état de carbonate. Après l'avoir bien lavée à l'eau bouillante, on la traite par l'acide azotique ; on évapore à sec ; on chauffe le résidu à 180 degrés, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes ; la matière desséchée est ensuite chauffée pendant vingt-quatre heures en présence d'une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque ; la chaux seule se dissout ; on la précipite par l'oxalate d'ammoniaque, et on la dose à l'état caustique. L'alumine et l'oxyde de fer, restés insolubles dans l'azotate d'ammoniaque, sont calcinés et pesés ; ils sont ensuite séparés, et déterminés par les méthodes que nous décrirons dans les chapitres suivants.

Pour doser l'acide phosphorique et le fer qui sont contenus dans la liqueur alcoolique, on suit la marche que nous avons exposée dans le chapitre du phosphore : on ajoute de l'eau ; on chasse l'alcool par une douce chaleur ; on précipite le fer à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque ; enfin on précipite l'acide phosphorique par le sulfate de magnésie ammoniacal, et on pèse le phosphate de magnésie. Le sulfure de fer est transformé en peroxyde, et ce dernier est calciné et pesé.

Observation. — Dans ces opérations on obtient la totalité de la chaux ; il faut calculer la fraction qui existe dans le minéral à l'état de carbonate, en prenant comme point de départ le dosage de l'acide carbonique ; par différence, on évalue la chaux qui est combinée avec l'acide phosphorique. Le dosage de l'alumine n'est pas très-exact, parce que le carbonate de soude en dissolution concentrée dissout un peu d'alumine ; l'erreur est relativement d'autant plus grande que la proportion de l'argile attaquée par l'acide azotique est toujours très-faible. Il ne faut pas attacher une trop grande importance à cette inexactitude, car le dosage de l'alumine sert seulement de mesure à la facilité avec laquelle l'argile est attaquée par l'acide azotique, et le résultat numérique n'a eu jusqu'à présent aucune application pratique.

Le dosage de l'oxyde de fer laisse également beaucoup à désirer : il est divisé en deux parties, et dans chacune d'elles on ne pèse l'oxyde de fer qu'après des opérations assez longues. Nous observerons pour cet oxyde, comme pour l'alumine, que sa détermination exacte n'offre pas un grand intérêt, l'oxyde de fer se comportant comme matière inerte dans les divers emplois du phosphate de chaux.

Chlore et fluor. — Le dosage du chlore ne présente aucune difficulté spéciale, aucun des corps renfermés dans le minéral ne s'opposant à la précipitation du chlore par l'azotate d'argent. On traite 4 ou 5 grammes du phosphate proposé par l'eau légèrement acidulée par l'acide azotique ; on laisse ce liquide agir pendant plusieurs heures à la température ordinaire. Après ce temps d'action on peut admettre que tout le chlore est dissous ; on filtre, on lave la partie insoluble avec de l'eau froide, puis on verse de l'azotate d'argent dans la liqueur faiblement acide ; on pèse le chlorure d'argent lorsqu'il s'en dépose une quantité appréciable.

La détermination du fluor offre beaucoup plus de difficultés ; sans répéter en détail tout ce que nous avons dit à ce sujet dans notre premier volume, nous croyons devoir indiquer brièvement la marche qu'il convient de suivre. On mélange aussi intimement que possible 5 grammes de phosphate avec 2 grammes de silice pure, et avec 30 grammes de carbonate de soude desséché. Le mélange est chauffé au rouge dans un creuset de platine ; la matière fondue est détachée du creuset, concassée en petits morceaux, et traitée par l'eau. Le fluor se trouve en entier dans la dissolution avec une partie de la silice, de l'acide phosphorique et de l'alumine. La liqueur filtrée et étendue de beaucoup d'eau, et traitée successivement par l'acide azotique, par l'azotate d'alumine et par le carbonate d'ammoniaque. Par ces réactifs, on parvient à précipiter à très-peu près complètement la silice, l'alumine et l'acide phosphorique ; le fluor reste seul dissous, ou du moins il n'y a de perdu que la portion de fluor que contient le fluorure alcalin, dont les précipités restent imprégnés en raison de leur état gélatineux. On précipite enfin le fluor par un sel de chaux ; le dépôt est un mélange de fluorure de calcium et de carbonate de chaux ; après l'avoir lavé et desséché à 100 degrés, on le traite à froid par l'acide acétique très-étendu, qui laisse le fluorure de calcium seul insoluble ; on le pèse. Enfin on ne doit pas né-

glier de vérifier que cette matière est réellement du fluorure de calcium, en la transformant en sulfate de chaux par l'action de l'acide sulfurique; on fait agir les vapeurs sur une plaque de verre, et on compare le poids du sulfate de chaux obtenu à celui du fluorure de calcium.

En raison de la longueur et de la difficulté des opérations, en raison surtout de l'inexactitude probable des résultats, on ne fait, la plupart du temps, que la recherche qualitative du fluor, au moins lorsqu'il s'agit de nodules de phosphate de chaux, lesquels renferment ordinairement trop peu de fluor pour que ce corps puisse influencer notablement sur les autres dosages. Il faut, au contraire, chercher à le doser aussi exactement que possible dans les analyses du phosphate de chaux cristallisé ou cristallin, car cette variété minérale en renferme une proportion assez grande.

Quartz et argile. — La détermination exacte du quartz et de l'argile est tout à fait impossible lorsque les échantillons de phosphate de chaux contiennent une quantité notable de fluor. On ne peut obtenir qu'une approximation en opérant de la manière suivante :

On traite 4 ou 5 grammes de la matière par l'acide azotique étendu, et on ne chauffe pas au delà de 40 degrés. On parvient ainsi à ne pas attaquer sensiblement le fluorure de calcium, à dissoudre complètement l'oxyde de fer, le phosphate et le carbonate de chaux; mais on ne peut être certain de ne pas décomposer une partie de l'argile; on doit craindre, par conséquent, de ne pas avoir la totalité de l'argile dans la matière que l'acide azotique faible ne dissout pas. Cette matière contient : le fluorure de calcium, le quartz, la partie non attaquée de l'argile, et un peu de silice provenant de la partie de l'argile décomposée par l'acide.

On la reçoit sur un filtre, on la lave à l'eau froide, on sèche le filtre, on brûle le papier séparément, on calcine la matière seulement pendant quelques instants au rouge, puis on pèse. Du poids obtenu il faut retrancher le poids du fluorure de calcium, déterminé dans une autre série d'opérations; par différence on conclut le quartz et l'argile ensemble. Il est inutile de faire l'analyse de cette partie insoluble dans l'acide azotique; il faut seulement l'examiner avec une forte loupe, afin de reconnaître si elle contient à la fois du quartz et de l'argile, ou seulement de l'argile.

Il est nécessaire de calciner la matière insoluble dans l'acide azotique, afin d'expulser l'eau que contient l'argile : la calcination introduit cependant une nouvelle cause d'incertitude, parce qu'il faut chauffer un peu fortement. Sous l'influence de la température élevée et de l'eau qui se dégage, le fluorure de calcium, le quartz et l'argile réagissent partiellement ; il y a perte de fluor et de silicium, et formation de silicate de chaux. Il n'y a aucun moyen de tenir compte de ces réactions, et par conséquent on est obligé de calculer le quartz et l'argile comme si elles n'avaient pas lieu. Bien entendu, l'erreur est négligeable quand l'échantillon proposé ne contient que des traces de fluorure de calcium ; dans ce cas également la première cause d'incertitude est à peu près sans influence sur les résultats ; on peut évaporer à sec la liqueur azotique, et tenir compte de l'alumine, qui se dissout quand on reprend par le même acide.

Interprétation des résultats.— Il est assez difficile de reconnaître avec certitude, d'après les résultats obtenus, dans quel rapport atomique se trouvent la chaux et l'acide phosphorique. Cette recherche est intéressante au point de vue scientifique, et il n'est pas inutile d'insister sur les causes d'erreur qui empêchent d'arriver par le calcul à la composition exacte du phosphate de chaux. Prenons pour exemple de la discussion des résultats le cas d'un phosphate cristallin ne contenant pas de quartz et d'argile, mais renfermant du carbonate de chaux, du fluorure de calcium et du chlorure de calcium.

On sépare assez complètement par l'acide azotique le fluorure de calcium, et on peut admettre que la liqueur acide renferme seulement la chaux qui existe dans le minéral à l'état de phosphate, de carbonate et de chlorure. On dose avec exactitude le chlore et la chaux totale qui est dissoute par l'acide azotique : au contraire, la détermination de l'acide carbonique laisse un peu à désirer. On calcule la chaux du carbonate de chaux d'après le poids de l'acide carbonique, il en résulte une première cause d'incertitude sur la proportion réelle de carbonate de chaux, et, par conséquent, sur celle de la chaux combinée avec l'acide phosphorique. Le chlore est, il est vrai, déterminé très-exactement ; il est donc possible de calculer la proportion de chaux qui lui correspond, et il n'y aurait de ce côté aucune incertitude si on pouvait affirmer que le chlore est bien réellement

à l'état de chlorure de calcium. Or, le minéral peut renfermer une faible quantité de chlorures alcalins. La présence des alcalis n'a pas encore été constatée, mais d'abord a-t-on fait des recherches spéciales à leur sujet? ensuite, quels procédés analytiques seraient assez sensibles pour mettre en évidence quelques millièmes d'alcalis? Cette seconde cause d'incertitude a moins d'importance que la première, mais il est bon de la signaler parce qu'elle vient s'ajouter à toutes les autres.

D'un autre côté, la séparation de l'acide phosphorique et de la chaux réussit très-difficilement¹, le dosage de l'acide phosphorique n'est que rarement exact; de là résulte encore une incertitude sur les nombres obtenus pour la composition du phosphate de chaux.

Enfin, quand le minéral contient de l'oxyde de fer, on ne sait pas au juste à quel état chimique il se trouve, même lorsque d'après l'aspect extérieur on peut conjecturer que la plus grande partie du fer est à l'état de peroxyde hydraté. Il est possible qu'une fraction de cet oxyde entre dans le minéral à l'état de phosphate, et on n'a aucun moyen analytique de reconnaître si l'oxyde de fer est libre ou s'il est partiellement combiné avec l'acide phosphorique.

D'après cela, lorsqu'on cherche à établir la composition réelle du phosphate de chaux, il faut porter d'abord au tableau de l'analyse l'acide phosphorique, l'acide carbonique, le fluor et le chlore, et l'oxyde de fer; calculer ensuite le calcium correspondant au chlore et au fluor, la chaux qui répond à l'acide carbonique; retrancher du poids total de la chaux les trois fractions ainsi calculées: la différence est considérée provisoirement comme combinée avec l'acide phosphorique. On calcule le rapport existant entre la base et l'acide. Très-rarement ce rapport est simple; il faut alors chercher à se rendre compte du sens des erreurs commises dans les divers dosages, de l'influence que peut avoir sur le rapport en question la présence d'une certaine quantité de phosphate de fer. Après cette discussion seulement, il est permis de s'arrêter à une formule pour représenter le phosphate de chaux.

¹ La séparation de l'acide phosphorique est encore plus difficile quand il s'agit de phosphate contenant de l'argile, parce qu'alors la liqueur azotique contient toujours un peu d'alumine.

ARSÉNIATE ET ANTIMONIATE DE CHAUX.

On trouve dans un grand nombre de localités, aux affleurements de filons renfermant des minerais de cuivre, de cobalt, de nickel, etc., des combinaisons imparfaitement définies de la chaux avec les acides de l'arsenic et de l'antimoine. Ce sont des produits de l'altération par les agents atmosphériques des arséniures, des antimoniures, ou des sulfures métalliques complexes; la chaux y est introduite soit par la gangue calcaire des filons, soit par le carbonate de chaux des terrains encaissants. En raison même de leur origine, les arséniates et les antimoniates renferment très-frequeument plusieurs bases, alumine, chaux, oxydes métalliques. Ils contiennent à l'état de mélange irrégulier des corps très-divers, du quartz, de l'argile, du carbonate de chaux, du peroxyde de fer, etc. Il n'y a pas lieu d'analyser exactement ces matières complexes et hétérogènes, qui ne peuvent pas être considérées comme constituant des espèces minérales déterminées; il suffit, en général, de reconnaître leur nature par l'examen minéralogique, ou par des expériences qualitatives.

On a signalé dans un petit nombre de localités, en Souabe, au Harz, en Chine, en Saxe, en Piémont, des minéraux à texture fibreuse ou cristalline, qui proviennent également d'altérations, mais qui contiennent la chaux et les acides de l'arsenic et de l'antimoine dans des rapports simples. Cette circonstance a porté les minéralogistes à former de ces minéraux des espèces particulières, qu'ils ont désignées sous le nom de *pharmacolite*, d'*haïdingérite*, de *roméine*.

La pharmacolite a été trouvée en Souabe; elle se présente en aiguilles déliées et soyeuses, très-friables; elle contient de l'eau, de l'acide arsénique et de la chaux. L'analyse d'un échantillon a donné les nombres suivants :

Chaux.....	25,00
Acide arsénique.....	50,54
Eau.....	24,46
	<hr/>
	100,00

Ces nombres conduiraient à la formule $As O^5 \cdot 2CaO + 6HO$.

L'haidingérite contient une proportion d'eau moitié moindre ; elle se présente en petits octaèdres tronqués, dérivant d'un prisme rhomboïdal droit ; ces cristaux contiennent 14,32 pour 100 d'eau.

La roméine est un antimonite de chaux contenant une petite quantité de protoxydes de fer et de manganèse ; elle n'a encore été rencontrée qu'à Saint-Marcel, en Piémont, en petits cristaux octaèdres, engagés tantôt dans l'oxyde de manganèse, tantôt dans du feldspath. Les cristaux sont assez durs pour rayer le verre et ne sont pas attaquables par les acides, ce qui les distingue des arséniates et des antimoniates produits par l'altération des minerais métalliques. L'analyse d'un échantillon de roméine a donné les résultats suivants :

Acide antimonieux.....	79,51
Chaux.....	16,67
Protoxyde de fer.....	1,20
Protoxyde de manganèse.....	2,16
	<hr/>
	99,54

Ces nombres sont représentés approximativement par la formule $Sb^2O^3 + CaO$, en considérant les deux protoxydes de fer et de manganèse comme remplaçant une quantité correspondante de chaux.

L'analyse de ce minéral, inattaquable par l'acide chlorhydrique, présente du reste des difficultés tellement grandes, qu'il nous paraît impossible de reconnaître avec certitude à quel état d'oxydation se trouvent l'antimoine, le fer et le manganèse. On admet que les trois métaux sont à leur minimum d'oxydation, par la seule raison que les résultats des dosages donnent un excès très-fort quand on suppose que l'antimoine est à l'état d'acide antimonique, et par conséquent le fer et le manganèse à l'état de sesquioxydes ; la somme des corps dosés se rapproche, au contraire, beaucoup de 100 quand on admet que le minéral est un antimonite de chaux, renfermant des protoxydes de fer et de manganèse.

En examinant les minerais complexes de cuivre, de cobalt et de nickel, nous aurons à décrire les procédés d'analyse qui peuvent être appliqués aux arséniates et aux antimoniates produits par l'altération de ces minerais ; nous indiquerons maintenant le mode

d'analyse de l'arséniate de chaux hydraté, et celui de l'antimonite de chaux.

ANALYSE DE L'ARSENATE DE CHAUX.— L'analyse exige deux séries d'opérations : l'une pour doser l'eau, l'autre pour déterminer l'acide arsénique et la chaux ; toutes les deux peuvent être faites sur des poids relativement assez faibles de matière, sur 2 grammes, ou même sur 1 gramme.

Pour doser l'eau, on calcine au rouge dans un creuset de platine, chauffé dans une atmosphère oxydante; la perte de poids est considérée comme représentant l'eau combinée. Il faut, bien entendu, avoir préalablement desséché le minéral sous la cloche de la machine pneumatique, afin de lui enlever toute l'eau hygrométrique. On doit, en outre, s'assurer qu'il ne fait aucune effervescence avec les acides, c'est-à-dire qu'il ne renferme pas de carbonate de chaux ¹.

La séparation de la chaux d'avec l'acide arsénique est assez délicate, et peut être faite par plusieurs méthodes. On peut procéder comme pour l'analyse du phosphate de chaux : dissoudre le minéral dans l'acide azotique un peu étendu, et employer l'acide sulfurique et l'alcool pour précipiter la chaux à l'état de sulfate neutre. Il est inutile d'insister sur ces opérations, que nous avons exposées à l'article du phosphate de chaux. Nous décrirons un autre procédé qui nous semble plus simple et susceptible de donner une séparation plus nette.

On dissout l'arséniat dans l'acide chlorhydrique étendu, et on fait arriver dans la liqueur acide un courant rapide d'hydrogène sulfuré ; peu à peu on sature l'acide chlorhydrique par l'ammoniaque, en ayant soin que l'hydrogène sulfuré soit constamment en grand excès. On parvient ainsi à transformer l'acide arsénique en sulfoarséniat, qui reste dissous en même temps que le chlorure de calcium. On s'aperçoit très-aisément de la non-réussite de la transformation, car si la sulfuration de l'arsenic n'est pas complète au moment où la liqueur est neutralisée par l'ammoniaque, il se forme un précipité d'arséniat de chaux. D'un

¹ Dans le cas où l'arséniat contient du carbonate, il faut doser l'acide carbonique dans une opération séparée, et retrancher son poids de la perte que subit le minéral par calcination ; il faut, de plus, calculer la chaux qui correspond à l'acide carbonique, afin de pouvoir évaluer la proportion de chaux combinée avec l'acide arsénique.

autre côté, il peut se produire un léger précipité de carbonate de chaux lorsque l'hydrogène sulfuré n'est pas en excès assez grand pour empêcher l'absorption de l'acide carbonique de l'atmosphère, ou pour décomposer le carbonate d'ammoniaque que renferme assez souvent l'ammoniaque employée.

Il est possible, à la rigueur, de distinguer le carbonate de l'arséniate de chaux ; cependant il est prudent de traiter le précipité, quand il s'en produit un, comme s'il contenait de l'arséniate.

On filtre la liqueur, on lave le précipité, puis on le dissout dans l'acide chlorhydrique ; on traite encore la liqueur par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque, et on réunit cette nouvelle dissolution à la première.

Lorsqu'on est ainsi parvenu à transformer la totalité de l'arsenic en sulfure, on acidifie progressivement la liqueur par l'acide chlorhydrique, ce qui précipite un mélange de soufre et de sulfure d'arsenic, en produisant un dégagement très-vif d'hydrogène sulfuré. On rassemble le précipité en chauffant doucement, puis on le lave par décantation : il est très-poreux et retient avec énergie une partie des sels contenus dans la liqueur acide, du chlorure de calcium et du chlorhydrate d'ammoniaque ; il faut donc le laver très-longtemps, ou mieux encore le redissoudre, après une ou deux décantations, dans le sulphydrate d'ammoniaque, et le précipiter de nouveau par l'acide chlorhydrique.

En opérant ainsi, on a : d'un côté, l'arsenic à l'état de sulfure mélangé de soufre ; de l'autre côté, une liqueur chlorhydrique contenant toute la chaux, mais très-chargée de sel ammoniac. Ces deux parties sont traitées comme nous l'avons indiqué précédemment ; nous ne décrirons pas de nouveau les dosages de l'arsenic et de la chaux.

ANALYSE DE L'ANTIMONITE DE CHAUX. — L'analyse de l'antimonite est bien plus délicate que celle de l'arséniate de chaux, parce qu'on ne peut pas dissoudre le minéral dans l'acide chlorhydrique. Il faut d'abord le rendre soluble dans cet acide, en le fondant au creuset d'argent avec un mélange de potasse, d'azotate de potasse, et de carbonate de potasse ou de soude. On détache la matière fondue du creuset, puis on dissout par l'acide chlorhydrique. On traite la liqueur très-étendue par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque, avec les précautions que nous venons d'indiquer au

sujet de l'arséniate de chaux ; on obtient un précipité de sulfures de fer et de manganèse, et une liqueur contenant l'antimoine à l'état de sulfosel, la chaux à l'état de chlorure, et renfermant, en outre, une proportion considérable de sels alcalins et ammoniacaux.

Les sulfures de fer et de manganèse, lavés avec soin avec de l'eau chargée de sulfhydrate, sont dissous dans l'acide chlorhydrique, puis séparés et dosés par les méthodes que nous décrirons plus tard.

La liqueur ammoniacale est neutralisée à peu près exactement par l'acide chlorhydrique ; le sulfhydrate et le sulfosel sont décomposés, il se dégage de l'hydrogène sulfuré, et le sulfure d'antimoine est précipité en même temps que du soufre. Le sulfure d'antimoine est d'abord lavé aussi bien que possible, puis redissous dans le sulfhydrate, et précipité de nouveau par l'acide chlorhydrique. Ces opérations ne suffisent même pas pour enlever au sulfure d'antimoine la totalité des sels alcalins dont il est imprégné ; il est prudent de le dissoudre encore une fois dans le sulfhydrate, et de recommencer la précipitation et le lavage. On peut enfin procéder à l'évaluation de l'antimoine, en pesant le précipité desséché à 100 degrés, et déterminant la proportion de soufre qu'il contient.

Toutes les liqueurs chlorhydriques étant réunies, on précipite la chaux à l'état d'oxalate ; on lave d'abord l'oxalate de chaux par décantation, puis on le dissout dans l'acide chlorhydrique, et on le précipite de nouveau par l'ammoniaque et l'oxalate. Ce traitement, analogue à celui qu'on fait subir au sulfure d'antimoine, est également motivé par la présence des sels alcalins dans la liqueur qui renferme la chaux.

Les résultats des divers dosages étant obtenus, on calcule l'acide antimonique qui répond à la proportion trouvée pour l'antimoine, et on fait la somme de tous les nombres ; si elle dépasse 100 d'une quantité plus grande que celle qui peut être expliquée par les erreurs commises dans les divers dosages, on doit présumer que l'antimoine se trouve à l'état d'acide antimonieux, et, par conséquent, le fer et le manganèse à l'état de protoxydes. On fait de nouveau les calculs dans cette hypothèse, et on voit si la somme des nombres se rapproche davantage de 100. Dans le cas où la différence est encore grande, il faut recommencer l'analyse afin de vérifier les dosages, et chercher ensuite si les

nombres obtenus ne concordent pas avec l'hypothèse d'un mélange d'antimoniate et d'antimonite. La discussion des résultats est donc assez longue et ne conduit pas toujours à établir la composition probable du minéral.

Observation. — On commence l'analyse par une attaque au creuset d'argent avec des réactifs alcalins oxydants ; il est indispensable de chauffer sous le moufle d'un four de coupelle, ou du moins dans une atmosphère très-oxydante, afin de n'avoir pas à craindre la réduction partielle de l'acide antimonieux ; il faut, de plus, que l'azotate de potasse existe encore en certain excès dans la matière fondue à la fin de l'opération, afin d'éviter l'action réductrice de l'argent métallique sur les antimoniates. Malgré ces précautions, le creuset est toujours un peu attaqué, et la liqueur chlorhydrique contient une quantité appréciable de chlorure d'argent, lequel est dissous à la faveur de l'acide libre et du chlorure alcalin. L'argent est précipité à l'état de sulfure avec le fer et le manganèse, et il faut tenir compte de la présence de ce métal dans le dosage du fer et du manganèse. Il est, du reste, impossible d'employer un creuset de platine, d'or ou de porcelaine : le platine et l'or seraient attaqués plus énergiquement encore que l'argent, la porcelaine ne résiste pas aux réactifs alcalins.

FLUORURE DE CALCIUM. — SPATH FLUOR.

Le spath fluor se présente exclusivement en filons, presque toujours cristallisé en cubes ou avec la texture cristalline ; très-rarement il est en masses concrétionnées ou compactes. Les cristaux sont transparents et incolores, ou plus ordinairement colorés en violet améthyste, en vert bleuâtre, en jaune ; ils ont un éclat particulier qui les fait reconnaître avec la plus grande facilité. Les cristaux ont tous quatre clivages également faciles, qui conduisent à l'octaèdre régulier ; cette forme est cependant très-rare.

Le spath fluor est très-rarement pur, les cristaux les mieux formés contiennent souvent en mélange intime du quartz, de l'argile, du carbonate de chaux, du sulfate de chaux, du sulfate de baryte ; ces mêmes corps se trouvent également dans les variétés concrétionnées et compactes.

Le spath fluor est employé comme fondant dans le traitement

de certains minerais très-quartzeux de plomb et de cuivre; on s'en sert quelquefois dans les laboratoires comme fondant des gangues argileuses et quartzeuses des minéraux de plomb et de cuivre, dont on détermine la teneur par des essais faits par la voie sèche; il est plus fréquemment utilisé pour la production de l'acide fluorhydrique.

On analyse rarement le spath fluor employé comme fondant dans les usines et dans les laboratoires; cependant les matières étrangères qu'il renferme, ou qu'il peut renfermer, peuvent être nuisibles à la qualité du métal ou bien à la fusibilité des scories, et dans ce cas l'emploi du spath fluor n'est pas rationnel. Il faudrait donc, alors, analyser le minéral, comme on le fait dans les laboratoires et dans l'industrie, pour celui qui est destiné à la préparation de l'acide. Nous avons déjà décrit cette analyse au chapitre du fluor, pour un minéral contenant du quartz et des sulfates de chaux et de baryte; c'est là le cas le plus général, et il est peu utile d'insister davantage sur ce sujet; cependant, pour compléter ce qui est relatif au spath fluor, nous citerons encore le mode d'analyse d'un échantillon contenant en mélange intime de l'argile ferrugineuse et du carbonate de chaux.

ANALYSE. — On doit évaluer approximativement le carbonate de chaux, le fluorure de calcium, l'oxyde de fer, l'argile, l'eau combinée avec l'argile et avec l'oxyde métallique. L'analyse exige plusieurs séries d'opérations.

Pour déterminer l'eau, il faut mélanger intimement 2 ou 3 grammes du minéral avec un excès considérable d'oxyde de plomb, calciner le mélange dans un creuset de porcelaine taré d'avance, et peser après refroidissement. La perte de poids comprend l'eau et l'acide carbonique.

On peut aisément tenir compte de l'acide carbonique en le dosant séparément, ou bien en le calculant comme nous allons l'indiquer; mais on n'obtient, même avec cette correction, qu'une approximation douteuse pour l'eau combinée. Le minéral renferme presque toujours une petite proportion de matières organiques; elles agissent partiellement sur l'oxyde de plomb, en sorte que la perte de poids est due à l'acide carbonique, à l'eau combinée, aux matières organiques et à l'oxygène que ces matières ont enlevé à l'oxyde de plomb. En outre, on est

obligé d'admettre que l'oxyde de plomb en excès, agissant sur l'argile, forme des silicates tellement basiques, qu'ils ne peuvent avoir d'action sur le fluorure de calcium; mais, ainsi que nous l'avons déjà dit, on admet le fait sans en être parfaitement certain. De là résulte que la calcination donne pour l'eau combinée, et même pour l'eau et les matières organiques, une simple approximation; elle est suffisante en regard du peu d'intérêt que présente une détermination exacte; mais elle ne permet pas de fixer par différence, avec l'exactitude désirable, la somme des poids des corps fixes: oxyde de fer, argile, chaux, fluorure de calcium.

Pour évaluer le carbonate de chaux, on traite 4 à 5 grammes du minéral par l'acide azotique très-étendu d'eau, et sans faire chauffer; en opérant ainsi on évite à peu près complètement l'action de l'acide sur le fluorure de calcium et sur l'argile, mais on n'est pas certain de dissoudre la totalité de l'oxyde de fer; l'opération ne peut ordinairement servir qu'au dosage du carbonate de chaux.

Lorsque la liqueur est devenue parfaitement claire, on la décante, puis on reçoit la partie insoluble sur un filtre, et on lave à l'eau froide. Les liqueurs décantées et filtrées sont réunies, évaporées à siccité; le résidu est chauffé jusque vers 180 degrés, et la matière desséchée est traitée, à la température de 100 degrés, par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque. La chaux seule se dissout; on la précipite par l'oxalate d'ammoniaque, et on la pèse à l'état caustique. Son poids permet de calculer l'acide carbonique et la proportion du carbonate de chaux.

Pour déterminer le fluorure de calcium et l'oxyde de fer, on traite 2 grammes du minéral par l'acide sulfurique étendu, dans une grande capsule de platine; on évapore progressivement à sec, en chauffant jusqu'au rouge sombre: l'acide sulfurique décompose complètement le fluorure de calcium, en produisant de l'acide fluorhydrique; ce dernier agit en partie sur l'argile, en même temps que l'acide sulfurique en attaque lui-même une autre partie. La matière calcinée contient: à l'état de sulfate neutre de chaux le calcium du fluorure et la chaux du carbonate; des sulfates plus ou moins basiques de peroxyde de fer et d'alumine; une certaine quantité d'argile inattaquée; un peu de silice provenant de la portion de l'argile que l'acide sulfurique a décomposée.

On pulvérise cette matière dans la capsule, on la fait passer dans

une fiole contenant une dissolution concentrée de carbonate de soude; on chauffe à une température voisine de 100 degrés, pendant environ vingt-quatre heures. Le carbonate alcalin décompose entièrement les sulfates, et laisse insolubles le carbonate de chaux, le peroxyde de fer, l'alumine et une partie de l'argile.

Cette nouvelle matière insoluble doit être lavée exclusivement par décantation, puis traitée par l'acide azotique étendu. On a dans la liqueur l'oxyde de fer, la chaux, et une quantité plus ou moins grande d'alumine; il faut doser seulement l'oxyde de fer et la chaux. On suit la marche déjà indiquée plusieurs fois: on évapore à sec, on chauffe le résidu à 180 degrés environ, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes, c'est-à-dire jusqu'à décomposition complète des azotates d'alumine et de fer, on reprend par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque. On dose la chaux dans la liqueur par la méthode ordinaire; dans la partie insoluble, on détermine l'oxyde de fer après l'avoir séparé de l'alumine.

De la chaux totale on retranche la fraction qui se trouve à l'état de carbonate dans le minéral proposé, fraction qui est évaluée dans une autre opération, et on obtient par différence la chaux qui provient du fluorure de calcium, ce qui permet calculer ce dernier composé avec une approximation suffisante.

Il reste à déterminer l'argile; mais là on se trouve arrêté par des difficultés insurmontables, et on est forcé de l'évaluer par différence, malgré les incertitudes que nous avons signalées dans la première opération.

L'analyse du spath fluor mélangé d'argile est bien plus longue et beaucoup moins exacte que celle du fluorure contenant des sulfates alcalins terreux et du quartz; heureusement ce dernier cas est celui qui se présente le plus fréquemment dans la nature, le spath fluor argileux n'a encore été signalé que dans une seule localité, à Buxton, dans le Derbyshire.

CHAUX CAUSTIQUE. — EAU DE CHAUX.

La chaux est employée en quantités considérables pour des usages très-divers, dans les constructions terrestres et hydrauliques, en agriculture; elle sert, dans les fabriques de produits chimiques, à la préparation du chlorure de chaux; on l'utilise dans un petit nombre d'usines dans lesquelles on traite des minerais

par voie humide, pour précipiter certains oxydes métalliques ; enfin, dans les laboratoires, on emploie la chaux caustique pure, le lait de chaux, l'eau de chaux, par voie sèche et par voie humide, pour rendre les silicates attaquables par les acides, pour précipiter la magnésie, l'oxyde de fer, etc.

Nous réservons pour des chapitres spéciaux l'examen des chaux destinées aux constructions, ou devant être employées comme amendement ; nous considérerons seulement ici la chaux livrée aux usines ou aux fabricants de produits chimiques, et la chaux pure dont on se sert dans les laboratoires pour les opérations analytiques.

CHAUX LIVRÉE AUX FABRICANTS OU AUX USINES. — La chaux destinée aux applications industrielles doit être à peu près pure, sans cependant que sa pureté absolue soit une condition essentielle de son emploi ; aussi, dans la plupart des usines et des fabriques, on se dispense de toute analyse de la chaux, on évalue approximativement sa qualité en la traitant par l'eau, et en examinant si elle fuse avec plus ou moins d'énergie, si elle dégage beaucoup ou peu de chaleur.

Souvent il serait utile de soumettre la chaux à une analyse rapide, dont les résultats indiqueraient aux industriels dans quelle proportion exacte la chaux doit être employée dans les diverses opérations. Nous exposerons brièvement la marche qu'il convient de suivre pour cette analyse. Nous observerons auparavant que la chaux, même livrée en morceaux aux usines, absorbe assez rapidement l'eau et l'acide carbonique, et que l'analyse doit être faite seulement dans le cas où les précautions convenables sont prises, à l'usine ou à la fabrique, pour préserver la chaux de l'altération par les agents atmosphériques.

Le choix de l'échantillon moyen présente de grandes difficultés, car les différents morceaux n'ont pas la même composition, en raison de l'hétérogénéité possible des calcaires eux-mêmes, en raison surtout des irrégularités dans la cuisson et dans l'absorption de l'humidité et de l'acide carbonique de l'atmosphère. Il faut prélever un assez grand nombre de morceaux dans chaque livraison de chaux à l'usine, les pulvériser rapidement dans un endroit aussi sec que possible, rendre la poussière homogène par des procédés mécaniques, et en mettre une partie dans un bocal

fermant hermétiquement. C'est sur la poudre ainsi préparée que se font les diverses opérations qui donnent la composition moyenne de la chaux proposée.

Il faut d'abord évaluer l'eau et l'acide carbonique. Par calcination au rouge vif on détermine ensemble, et par la perte de poids, l'eau et l'acide carbonique; on fait ensuite le dosage de l'acide. Cependant on se borne, dans la plupart des cas, à faire la calcination, on estime ensuite si la chaux proposée retient peu ou beaucoup d'acide carbonique ou en traitant un poids déterminé, 2 ou 3 grammes, d'abord par l'eau, ensuite par l'acide chlorhydrique, et en voyant si l'effervescence produite est vive ou faible.

On cherche en second lieu quelles matières étrangères la chaux peut contenir; celles qu'elle renferme le plus ordinairement sont: le quartz en gros sable, le silicate et l'aluminate de chaux, l'oxyde de fer et la magnésie. On traite 3 grammes de chaux par l'acide azotique étendu, on évapore à sec, et on reprend par le même acide. Restent insolubles le quartz et la silice du silicate, on pèse cette partie après l'avoir lavée, séchée et calcinée; on l'examine à la loupe afin de reconnaître si elle contient peu ou beaucoup de quartz.

La liqueur acide est évaporée à sec, le résidu est chauffé à 180 degrés jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes; il est ensuite traité par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque.

La partie non dissoute contient l'alumine et l'oxyde de fer : on la pèse après calcination, et on évalue d'après sa couleur plus ou moins rouge la proportion approchée de l'oxyde de fer et celle de l'alumine.

Dans la liqueur ammoniacale on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque; on sépare le précipité, sans chercher à peser la chaux, puis on vérifie la présence ou l'absence de la magnésie par le phosphate de soude; on pèse, s'il y a lieu, la magnésie à l'état de phosphate.

La chaux est évaluée par différence. Toutes ces opérations sont simples, elles donnent aux industriels les indications dont ils peuvent avoir besoin, sur l'état chimique de la chaux et sur les proportions des matières étrangères contenues.

EMPLOI DE LA CHAUX DANS LES ANALYSES. — La chaux employée

par voie sèche, pour rendre certains silicates attaquables par les acides, doit être parfaitement pure; il faut donc l'analyser avec le plus grand soin, absolument comme nous l'avons exposé pour le carbonate de chaux destiné au même usage. Nous dirons du reste que, toutes les fois qu'il est possible de se procurer du carbonate de chaux naturel suffisamment pur, on emploie le carbonate lui-même; on se sert de chaux caustique quand on est obligé de faire au laboratoire la préparation du réactif pur.

On peut préparer de la chaux pure en partant d'un calcaire ordinaire, contenant de l'argile et de l'oxyde de fer, mais ne renfermant pas de magnésie. On traite le calcaire par l'acide azotique étendu, on évapore à sec, on chauffe le résidu un peu au-dessous de 100 degrés, absolument comme s'il s'agissait de séparer la silice de la chaux dans une analyse; on reprend par l'eau seule, ou par de l'eau très-légèrement acidulée par l'acide azotique. La liqueur contient de l'azotate de chaux, et des azotates d'alumine et de peroxyde de fer; on précipite ces deux bases par l'eau de chaux. On laisse le précipité se rassembler par un repos prolongé, on décante la liqueur, on l'évapore à sec et on calcine le résidu, qui est alors de la chaux très-pure.

Observation. — La même série d'opérations permet d'obtenir de l'azotate de chaux parfaitement neutre, et bien exempt de toute matière étrangère; il faut seulement modifier un peu la dernière partie: après avoir précipité l'alumine et l'oxyde de fer par l'eau de chaux, et décanté la liqueur, on l'acidifie par l'acide azotique, on évapore à sec, on chauffe le résidu à 100 degrés pendant environ vingt-quatre heures, puis on reprend par l'eau.

EAU DE CHAUX. — Dans les opérations de la voie humide on se sert quelquefois, bien que rarement, de l'eau de chaux pour précipiter la magnésie, l'alumine, l'oxyde de fer, etc. L'emploi de ce réactif est peu commode, d'abord parce que la chaux étant très-peu soluble dans l'eau, il faut employer un volume énorme de liquide, ensuite parce que les précipités contiennent toujours une certaine proportion de chaux. Cette base se trouve entraînée dans la précipitation sous deux états: en combinaison chimique, par exemple, avec l'alumine et le peroxyde de fer; à l'état de carbonate, en raison de l'acide carbonique de l'atmosphère, lequel est absorbé par la chaux avec une assez grande rapidité.

On prépare aisément de l'eau de chaux suffisamment pure en traitant la chaux caustique ordinaire par un volume considérable d'eau récemment bouillie, et en opérant dans des vases hermétiquement fermés. Quand, après un jour entier de contact de l'eau avec la chaux en excès, la liqueur est devenue bien claire, on la décante, et on la conserve dans des flacons bouchés à l'émeri. Dans la préparation, et dans la conservation de l'eau de chaux, il faut éviter avec les plus grands soins le contact de l'air, dont l'acide carbonique, en se dissolvant dans l'eau, précipite lentement la chaux. Il arrive assez fréquemment que les flacons d'eau de chaux, dans les casiers à réactifs, après avoir été ouverts plusieurs fois, ne contiennent plus la moindre trace de chaux en dissolution. Lorsqu'il est nécessaire d'employer l'eau de chaux dans une analyse, il est prudent de la préparer soi-même, ou au moins de vérifier que celle qui est livrée par les fabricants, ou bien celle qui a été conservée longtemps, contient réellement une proportion appréciable de chaux.

LAIT DE CHAUX.—Dans les préparations, on se sert plus ordinairement de la chaux mise en bouillie dans l'eau, que de l'eau de chaux; on obtient à peu près les mêmes réactions, et on évite le grave inconvénient, que nous venons de signaler, d'être obligé d'employer des volumes trop considérables de liquide. Nous n'avons rien à dire sur la préparation du *lait de chaux*, qui n'exige pas d'autre précaution spéciale que celle d'éviter autant que possible le contact de l'air.

AZOTATE DE CHAUX. — CHLORURE DE CALCIUM.

Le chlorure de calcium, desséché ou fondu, sert très-fréquemment dans les préparations et dans les analyses pour dessécher certains gaz; nous n'avons rien à ajouter à ce que nous avons dit à ce sujet dans notre premier volume; on peut employer sans analyse préalable le chlorure que livrent les fabricants de produits chimiques. Si, du reste, on a quelque doute sur la qualité de ce produit des fabriques, il est très-facile de constater :

- 1° Qu'il contient une proportion très-forte de chlorure;
- 2° Que, s'il renferme des matières étrangères, elles ne peuvent être nuisibles dans les opérations.

Il faut, pour cela, dissoudre 2 grammes du chlorure dans

l'eau, séparer la partie insoluble, l'examiner à la loupe, et la peser au besoin ; diviser la liqueur en deux parties, et doser dans l'une l'acide chlorhydrique, dans l'autre la chaux.

Ces opérations suffisent ordinairement pour indiquer si le chlorure de calcium proposé peut être employé sans crainte à la dessiccation des gaz.

Le chlorure de calcium et l'azotate de chaux servent quelquefois de réactifs dans les analyses : par exemple, pour la précipitation du fluor dans une dissolution neutre ; il est alors essentiel que les réactifs soient rigoureusement neutres, purs, et même que l'azotate ne renferme pas trace de chlorure. Il est facile d'obtenir pour ces réactifs le degré de pureté convenable en les préparant soi-même. Nous avons indiqué plus haut la marche qu'il convient de suivre pour obtenir l'azotate. Pour le chlorure, il faut préparer d'abord la chaux pure, la traiter par l'acide chlorhydrique étendu, évaporer et dessécher le chlorure, puis le dissoudre dans l'eau. Les réactifs fournis par les fabricants sont généralement assez purs, cependant il est prudent de les examiner avant de les employer.

On constate d'abord leur neutralité à l'aide de la teinture de tournesol ; on cherche ensuite si l'azotate renferme du chlore, si les deux sels contiennent de l'oxyde de fer, de l'alumine, de la silice.

Ces trois derniers corps sont ceux qui se trouvent le plus ordinairement dans les deux réactifs, quand ils ont été préparés rapidement, c'est-à-dire en traitant des calcaires argileux et ferrugineux par l'acide azotique ou par l'acide chlorhydrique, évaporant à sec, et reprenant par l'eau.

La présence de l'oxyde de fer est mise en évidence par le précipité noir que produit le sulfhydrate d'ammoniaque ; celle de l'alumine et de la silice est beaucoup plus difficile à démontrer, car la proportion de ces deux corps étrangers est toujours très-faible, et on doit opérer leur recherche sur une quantité très-grande des sels proposés. Il faut, du reste, procéder comme pour une analyse.

Lorsqu'il s'agit de l'azotate, on acidifie légèrement par l'acide azotique, on évapore à sec, on chauffe à 180 degrés, et on reprend par l'azotate d'ammoniaque ; si le réactif proposé est pur, tout doit se dissoudre. La grande difficulté de l'opération résulte du vo-

lume considérable de l'azotate de chaux desséché ; on n'arrive pas aisément à porter et à maintenir, pendant quelques heures, toute la masse de la matière à la température nécessaire pour décomposer l'azotate d'alumine.

La recherche de la silice et de l'alumine dans le chlorure de calcium est encore plus compliquée ; on acidifie la dissolution par l'acide azotique, et on précipite l'acide chlorhydrique par l'azotate d'argent. On n'a pas à craindre que le chlorure d'argent entraîne de la silice, cependant il est prudent de vérifier le fait, en traitant par l'ammoniaque le précipité parfaitement lavé à l'abri de la lumière. On évapore alors la liqueur acide, on chauffe le résidu à 180 degrés, et on reprend par une dissolution d'azotate d'ammoniaque : si le chlorure de calcium proposé est pur, l'azotate d'ammoniaque ne laisse aucun résidu ; s'il contient, au contraire, de l'oxyde de fer, de l'alumine ou de la silice, ces corps restent, en totalité ou du moins en grande partie indissous, et il est facile de les reconnaître.

CHLORURE DE CHAUX.

Ce composé ne sert jamais dans les laboratoires ; il est, au contraire, employé en quantités considérables dans l'industrie et dans la pharmacie. D'après son mode de préparation, par l'action du chlore sur la chaux, il renferme certainement du chlorure de calcium et de l'hypochlorite de chaux. Il peut, en outre, contenir de l'hydrate et du carbonate de chaux, et toutes les matières étrangères qui existent dans la chaux avant son traitement par le chlore. Il n'y a pas d'intérêt à faire une analyse complète de ce composé, analyse qui serait longue et difficilement exacte. Il importe seulement d'évaluer son pouvoir décolorant ; de plus il peut être curieux de déterminer quelle proportion de chlorure et d'hypochlorite il renferme.

L'évaluation du pouvoir décolorant se fait par la méthode que nous avons fait connaître précédemment (page 444, tome I).

Quant à la détermination du chlorure et de l'hypochlorite, elle peut être faite de la manière suivante : on épuise par l'eau 2 grammes de la matière proposée ; on mesure exactement le volume de la dissolution, et on la divise en deux parties égales.

Dans l'une d'elles on précipite le chlore du chlorure par l'azo-

tate d'argent, sans ajouter d'acide azotique : en opérant sur une liqueur neutre et très-étendue, on peut espérer que l'hypochlorite reste en entier dissous. On bouche la fiole et on laisse le chlorure d'argent se rassembler à la température ordinaire, ce qui exige un temps considérable ; on le lave par décantation, et on détermine son poids avec les précautions ordinaires. On part de là pour calculer la proportion de chlorure de calcium que renferme la matière mise en expérience.

Dans l'autre partie de la dissolution, très-étendue d'eau, on verse du sulfite de soude bien pur, en quantité seulement suffisante pour réduire l'hypochlorite ; on acidifie ensuite par l'acide azotique et on précipite le chlore par l'azotate d'argent. En prenant la différence entre les poids de chlorure d'argent obtenus dans ces deux opérations, on a la quantité de ce chlorure qui répond au chlore de l'hypochlorite, ce qui permet de calculer la proportion de ce dernier.

On ne peut pas espérer une grande exactitude de ces deux opérations ; la seconde seule donne un résultat certain pour le chlore total ; mais la première fournit tout au plus une approximation pour la quantité de chlore existant à l'état de chlorure de calcium.

SULFURE DE CALCIUM.

Le sulfure de calcium est employé seulement pour la préparation de l'hydrogène sulfuré. On obtient le sulfure en chauffant très-fortement, à l'abri du contact de l'air, un mélange intime de sulfate et de charbon. Cette matière contient souvent du sulfate de chaux qui n'a pas été décomposé, ou qui s'est reformé par l'action de l'air sur le sulfure, lorsque ce produit a été retiré trop tôt du creuset ; quelquefois aussi il renferme du charbon en excès. Ces deux corps sont inertes dans la préparation de l'hydrogène sulfuré ; il n'y a pas d'intérêt à déterminer leur proportion.

On apprécie facilement par l'usage la qualité du sulfure de calcium, et rarement on juge utile de déterminer avec exactitude quelle quantité de gaz hydrogène sulfuré produit le sulfure quand on le traite par l'acide chlorhydrique. Nous n'avons pas à insister sur cette détermination, qui se fait par l'une des méthodes précédemment exposées.

CHAPITRE VII

MAGNÉSIUM. $Mg = 158,35$.

Le magnésium est, comme les autres métaux alcalins terreux, peu connu à l'état métallique; il forme avec l'oxygène un seul composé, la magnésie, qu'on trouve dans la nature en certaine abondance, libre ou plus ordinairement engagée dans des combinaisons avec divers acides.

Le sulfure de magnésium ne se prépare pas avec la même facilité que les sulfures de barium, de strontium et de calcium; on ne l'emploie pas comme réactif, et il ne se présente jamais dans les opérations analytiques. Pour les propriétés du sulfure, du chlorure, etc., le magnésium se rapproche beaucoup de l'aluminium.

On trouve dans la nature la magnésie anhydre et hydratée, le carbonate simple, le carbonate double de chaux et de magnésie (dolomie), le silicate hydraté, le borate, le sulfate et le phosphate de magnésie. Dans les laboratoires on n'emploie comme réactif que le sulfate.

§ 1. — Magnésic. MgO .

La magnésie fortement calcinée est à peu près complètement insoluble dans l'eau, et ne se combine pas avec elle avec autant d'énergie que la chaux. On ne connaît qu'un seul hydrate, dont la composition répond à la formule $MgO + HO$; il est presque aussi insoluble dans l'eau que la magnésie anhydre; il est très-aisément décomposé par la chaleur, et se dissout avec facilité dans la plupart des acides et dans les sels ammoniacaux, à froid ou à l'aide d'une douce chaleur.

La magnésie anhydre renferme :

Magnésium.....	61,29
Oxygène.....	38,71
	<hr/>
	100,00

L'hydrate contient :

Magnésie.....	69,66
Eau.....	30,34
	<hr/>
	100,00

SELS DE MAGNÉSIE.

La magnésie se comporte vis-à-vis des acides comme une base notablement moins énergique que la chaux ; elle forme des sels insolubles ou peu solubles dans l'eau avec les acides carbonique, borique, phosphorique, arsénique, silicique; mais presque tous ces sels se dissolvent avec facilité dans les acides faibles.

La magnésie forme avec presque tous les acides des sels doubles ammoniacaux, solubles dans l'eau, indécomposables par l'ammoniaque. Le phosphate et l'arséniate doubles de magnésie et d'ammoniaque sont presque les seuls qui soient insolubles dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux.

Azotate.— La dissolution d'azotate de magnésie peut être évaporée à sec sans qu'il y ait décomposition du sel; l'azotate desséché supporte même une température bien plus élevée que 100 degrés; à moins qu'il ne soit mélangé avec des azotates facilement décomposables, comme le sont ceux de fer et d'alumine. Dans ce cas l'azotate de magnésie perd la plus grande partie de son acide bien au-dessous de 200 degrés. Dans tous les cas la décomposition est complète au rouge sombre. Le résidu de la calcination est de la magnésie assez fortement agglomérée; mais même dans cet état elle possède encore la propriété de déplacer l'ammoniaque des sels ammoniacaux en dissolution concentrée, non pas à la température ordinaire, mais bien à l'ébullition.

Sulfate.— Le sulfate de magnésie est très-soluble dans l'eau; il ne se décompose pas lorsqu'on évapore à sec sa dissolution, et lorsqu'on chauffe le résidu au-dessus du rouge sombre; il peut même supporter pendant quelques instants la température du rouge très-vif, et ne perd pas sa solubilité dans l'eau par une forte calcination. †

Cependant, lorsque dans les analyses on doit chauffer au rouge très-vif le sulfate de magnésie, on doit toujours craindre de lui enlever une partie de son acide. Il est assez facile de reconnaître si cette décomposition partielle a eu lieu, en traitant par l'eau

la matière calcinée et refroidie; elle se dissout complètement lorsque le sulfate n'a pas perdu d'acide sulfurique.

Chlorure. — Le chlorure est très-soluble dans l'eau, mais ne supporte pas l'évaporation à sec de sa dissolution; le résidu contient un mélange de magnésie et de chlorure non décomposé. En traitant le résidu par l'eau, recommençant l'évaporation à sec, et traitant de la même manière le nouveau résidu, on peut arriver à décomposer entièrement le chlorure et à le transformer en magnésie; mais cette transformation est pénible, et on n'est jamais certain de la réussir complètement. Le résidu d'une première évaporation à sec, mélange de chlorure et de magnésie, chauffé fortement dans un courant de vapeur d'eau, laissé encore dégager de l'acide chlorhydrique; dans l'air sec, la même décomposition n'a pas lieu.

Dans les mêmes circonstances, le bromure et l'iodure sont probablement moins stables que le chlorure.

Carbonates. — Le carbonate neutre de magnésie existe comme minéral; dans les opérations de la voie humide, on obtient seulement l'hydrocarbonate. Ce composé est insoluble dans l'eau, mais il se dissout assez bien dans l'eau chargée d'acide carbonique, et même dans un certain nombre de dissolutions salines, surtout dans les sels ammoniacaux; il n'est pas tout à fait insoluble dans les carbonates neutres alcalins, lorsque ceux-ci se trouvent en grand excès, et lorsqu'on opère dans des liqueurs très-concentrées. Les bicarbonates alcalins dissolvent l'hydrocarbonate de magnésie avec plus de facilité que les carbonates neutres.

Cet hydrocarbonate, préparé par double décomposition, est un peu gélatineux, très-difficile à laver, facilement décomposable par la chaleur; il ne retient plus la moindre trace d'eau et d'acide carbonique quand il a été chauffé un peu au-dessus du rouge sombre.

Oxalate. — L'oxalate de magnésie est très-peu soluble dans l'eau; il se dissout rapidement et en totalité dans l'oxalate d'ammoniaque, et en général dans tous les sels ammoniacaux. Il est également soluble dans les acides, même lorsqu'ils sont très-étendus d'eau. Il est complètement décomposé au-dessous du rouge; le résidu fixe de la calcination est de la magnésie caustique.

Phosphates. — Le phosphate neutre de magnésie est très-géla-

teux quand il est produit par double décomposition, et n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau ; il est notablement plus soluble dans certaines dissolutions salines, notamment dans les chlorures alcalins.

Lorsqu'on verse une liqueur contenant un phosphate alcalin, de potasse ou de soude, dans une dissolution parfaitement neutre de magnésie, il se forme un précipité, mais ordinairement il reste en dissolution une quantité appréciable de magnésie et d'acide phosphorique ; ce n'est qu'en présence d'un excès de magnésie hydratée qu'on peut produire un phosphate de magnésie tout à fait insoluble.

En présence de l'ammoniaque ou des sels ammoniacaux il ne se forme pas du phosphate simple de magnésie, mais bien un phosphate double, qui renferme, pour 1 équivalent d'acide phosphorique, 2 équivalents de magnésie et 1 équivalent d'ammoniaque.

Ce sel double est à peu près insoluble dans l'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux ; il se dissout en proportion appréciable dans l'eau pure, dans un certain nombre de dissolutions salines un peu concentrées ; il est entièrement soluble dans les acides azotique et chlorhydrique, même très-étendus. Lorsqu'on cherche à le produire dans des liqueurs contenant une proportion très-faible d'acide phosphorique et de magnésie, il se forme avec une grande lenteur, et se dépose sur les parois de la fiole en petits cristaux mal définis et d'un aspect tout à fait caractéristique. Il faut cependant une grande habitude pour distinguer ces cristaux de ceux de phosphate double de soude et d'ammoniaque, qui se déposent également avec la plus grande lenteur sur les parois des fioles quand on opère sur des liqueurs étendues. Lorsque la dissolution renferme une quantité un peu grande d'acide phosphorique et de magnésie, le phosphate double ammoniacal commence immédiatement à se déposer, mais la précipitation est complète seulement au bout de plusieurs heures, et une partie du composé s'attache toujours aux parois de la fiole.

Le phosphate double n'est pas à beaucoup près aussi insoluble à 100 degrés qu'à la température ordinaire, même en présence d'un excès d'ammoniaque et de sels ammoniacaux. La présence des matières organiques n'influe pas sensiblement sur sa solubilité, ces matières ne font en général que retarder la précipitation.

Soumis à l'action de la chaleur, le phosphate double se décompose rapidement, et laisse dégager la totalité de l'ammoniaque à une température très-peu supérieure au rouge sombre ; le résidu de la calcination répond à la formule $PO^5 + 2MgO$.

Arséniates. — Les arséniates de magnésie ont à peu près les mêmes caractères que les phosphates. L'arséniat double de magnésie et d'ammoniaque est assez insoluble dans les liqueurs qui contiennent des sels ammoniacaux et de l'ammoniaque libre ; on peut faire servir sa précipitation au dosage de l'acide arsénique. Calciné au contact de l'air l'arséniat double laisse dégager toute l'ammoniaque ; le résidu fixe de la calcination paraît avoir une composition analogue à celle du phosphate ; on la représente par la formule $AsO^5 + 2MgO$. Il ne faudrait pas calciner l'arséniat dans une atmosphère réductrice ou même peu oxydante, parce que l'acide arsénique perdrait une partie de son oxygène par l'action de l'ammoniaque. Pour éviter la cause d'erreur qui résulterait pour le dosage de l'arsenic de la réduction partielle de l'acide arsénique, quelques chimistes conseillent de peser l'arséniat double simplement desséché à 100 degrés ; on lui attribue la composition que représente la formule $AsO^5 + 2MgO + AzH^3O + HO$.

Borates. — La magnésie et l'acide borique forment des composés très-peu solubles dans l'eau, solubles dans les acides et dans les sels ammoniacaux. Cependant, lorsqu'on verse dans une dissolution neutre, un peu concentrée de magnésie, une liqueur contenant un borate alcalin, un sel ammoniacal et de l'ammoniaque libre, il se forme au bout d'un certain temps un précipité cristallin qui s'attache aux parois de la fiole, à peu près comme le phosphate double ; il renferme de l'acide borique, de la magnésie et de l'ammoniaque ; ce dépôt n'a pas lieu dans des liqueurs étendues.

Tartrates. — Le tartrate de magnésie est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans les sels ammoniacaux ; il se dissout aisément dans les acides. Une dissolution neutre ou ammoniacale qui renferme de l'acide tartrique, de la magnésie et des sels ammoniacaux, laisse déposer très-lentement des petits cristaux de tartrate double de magnésie et d'ammoniaque. Ils s'attachent aux parois de la fiole, à peu près comme ceux du phosphate double ; mais ils diffèrent notablement de ces derniers par leur

forme et par leur aspect. Ces cristaux se forment seulement dans les dissolutions qui contiennent une proportion un peu grande de magnésie et d'acide tartrique; on ne les observe jamais dans des liqueurs étendues.

Silicates. — L'acide silicique et la magnésie paraissent pouvoir se combiner dans plusieurs proportions : on obtient des silicates par voie sèche et par voie humide ; ils n'ont pas encore été bien étudiés, et on n'a indiqué aucune formule certaine pour représenter leur composition.

Ceux qu'on obtient en calcinant du quartz et du carbonate de magnésie, intimement mélangés, sont susceptibles de s'hydrater quand on les met en présence de l'eau, à peu près comme les silicates de chaux préparés de la même manière. Les hydrates sont insolubles dans l'eau ; ils acquièrent, sous ce liquide et au bout d'un temps plus ou moins long, une assez grande dureté. Ils sont facilement attaqués par les acides un peu forts ; l'eau chargée d'acide carbonique les décompose lentement en séparant la silice.

Par voie humide on obtient des silicates très-mal définis dans diverses circonstances ; la plus importante à signaler est la suivante : lorsqu'on décompose par un acide un silicate de magnésie, il se sépare une partie seulement de la silice ; il en reste une certaine partie dans la liqueur acide. En saturant l'acide par l'ammoniaque on détermine un précipité qui contient de la silice et de la magnésie, au moins en partie combinées ; le précipité ne disparaît pas quand on ajoute un excès de sel ammoniac, et retient encore de la magnésie, même après un lavage prolongé avec de l'eau chargée de sel ammoniac.

RÉACTIONS PRINCIPALES. — La potasse et la soude précipitent la magnésie à l'état d'hydrate de ses dissolutions neutres ou acides : la précipitation est complète ; l'hydrate est gélatineux, très-difficile à laver. On ne peut lui enlever les dernières traces des alcalis et des sels dont il est imprégné au moment de sa séparation, qu'en le desséchant fortement après l'avoir bien lavé, et en le traitant de nouveau à plusieurs reprises par l'eau bouillante.

Les carbonates alcalins précipitent la magnésie à l'état d'hydrocarbonate un peu gélatineux. On peut obtenir la précipitation complète en versant peu à peu la dissolution du carbonate alcalin dans la liqueur qui renferme le sel de magnésie, en évitant d'em-

ployer un excès du réactif, et en faisant chauffer longtemps jusqu'à l'ébullition. Cette dernière précaution est principalement nécessaire lorsque la liqueur sur laquelle on opère est acide; en opérant à froid, il se forme du bicarbonate alcalin qui redissout une partie de l'hydrocarbonate de magnésie. On arrive plus sûrement à rendre la magnésie complètement insoluble en évaporant la liqueur à sec, après avoir ajouté la quantité convenable de carbonate alcalin, et en traitant ensuite le résidu par l'eau. On réussit moins bien quand le réactif alcalin est employé en excès considérable, et on ne parvient presque jamais à précipiter la totalité de la magnésie.

Quand la liqueur proposée renferme, outre la magnésie, d'autres bases aisément précipitables par les carbonates alcalins, par exemple de la chaux, de la baryte, etc., toute la magnésie se trouve précipitée par le carbonate alcalin, même lorsque celui-ci est en très-grand excès; il faut seulement avoir soin de soumettre la liqueur à une ébullition prolongée, dans le cas de la présence d'un acide libre.

Le précipité d'hydrocarbonate de magnésie retient avec persistance une proportion appréciable du carbonate alcalin; on ne l'en débarrasse jamais complètement, même en employant l'artifice ordinaire, c'est-à-dire en lavant une seconde fois à l'eau bouillante le précipité fortement desséché après un premier lavage.

De ces observations il résulte que les carbonates alcalins peuvent quelquefois servir utilement à la précipitation de la magnésie, mais que le précipité ne donne pas directement de la magnésie pure, quand on se contente de le calciner fortement pour lui enlever l'eau et l'acide carbonique; la matière calcinée contient une petite quantité de carbonate alcalin qu'il faut encore dissoudre par un dernier lavage à l'eau chaude.

Les alcalis et les carbonates alcalins ne précipitent pas complètement, à froid, la magnésie des dissolutions qui renferment des sels ammoniacaux; pour obtenir des réactions assez nettes, il faut chauffer à l'ébullition jusqu'à ce que toute l'ammoniaque ait été expulsée.

L'ammoniaque versée dans une dissolution de magnésie neutre, et ne contenant pas de sels ammoniacaux, précipite partiellement la terre alcaline à l'état d'hydrate; le précipité n'est pas soluble dans un excès d'ammoniaque, mais il disparaît assez rapidement

quand on ajoute un sel ammoniacal en proportion suffisamment grande. Dans les liqueurs acides, et dans celles qui contiennent déjà des sels ammoniacaux, l'ammoniaque produit ou ne produit pas de précipité de magnésie hydratée, suivant la nature des liqueurs ; pour qu'il ne se forme aucun précipité, il est nécessaire que la totalité de la magnésie soit à l'état de sels doubles ammoniacaux, au moment où les liqueurs deviennent basiques par l'addition de l'ammoniaque en excès.

L'action du carbonate d'ammoniaque sur les sels de magnésie se rapproche beaucoup de celle de l'ammoniaque elle-même. Le réactif ne produit aucun précipité dans les dissolutions acides et dans celles qui contiennent toute la magnésie à l'état de sels doubles ammoniacaux. Dans les liqueurs neutres le carbonate d'ammoniaque précipite partiellement la magnésie à l'état d'hydrocarbonate, entièrement soluble dans un grand excès de réactif. La dissolution ainsi obtenue n'est pas très-stable ; en la chauffant jusqu'à l'ébullition, on produit de nouveau un précipité plus ou moins abondant d'hydrocarbonate de magnésie ; il se sépare à mesure que l'excès de carbonate d'ammoniaque se volatilise sous l'influence de la chaleur.

Dans les dissolutions neutres des sels de magnésie l'oxalate d'ammoniaque produit lentement un précipité cristallin d'oxalate de magnésie, qui disparaît quand on étend de beaucoup d'eau ; il se dissout encore mieux dans les sels ammoniacaux en général, et principalement dans le sel ammoniac.

Ainsi que nous l'avons dit dans le chapitre précédent, on se sert presque toujours de l'oxalate d'ammoniaque pour précipiter la chaux dans des liqueurs ammoniacales ; lorsqu'il s'agit d'une dissolution qui renferme en même temps de la chaux et de la magnésie, on peut obtenir la précipitation complète de la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, tout en maintenant en dissolution la totalité de la magnésie. Il suffit, pour cela, de mettre dans la liqueur proposée une proportion de sel ammoniac suffisante pour que toute la magnésie se trouve à l'état de sel double ammoniacal. Dans ces conditions, la magnésie est en dissolution parfaitement stable, et l'oxalate de chaux n'en entraîne pas une proportion appréciable ; on peut même faire chauffer longtemps à la température de 50 à 60 degrés, dans le but de mieux rassembler l'oxalate de chaux ; mais il ne faudrait pas aller jusqu'à l'ébullition,

on aurait toujours lieu de craindre l'expulsion partielle du sel ammoniac, entraîné par les vapeurs d'eau, et par suite on ne pourrait pas être certain que toute la magnésie serait restée en dissolution. Lorsqu'on chauffe à l'ébullition pendant plusieurs heures, il est prudent d'ajouter de temps en temps à la liqueur de nouvelles quantités d'ammoniaque et de sel ammoniac.

Il est utile d'observer que l'oxalate et l'azotate d'ammoniaque, employés en excès suffisant empêchent la précipitation de la magnésie à peu près aussi bien que le sel ammoniac; mais il est indispensable de ne pas porter à l'ébullition les liqueurs qui ne contiennent pas d'autres acides que l'acide azotique et l'acide oxalique; à cette température, l'oxalate, et surtout l'azotate d'ammoniaque, se décomposent assez facilement; leur décomposition peut entraîner la précipitation partielle de la magnésie.

Le phosphate de soude donne un précipité assez abondant dans les dissolutions neutres et un peu concentrées; la précipitation n'est pas complète, car la liqueur claire se trouble de nouveau quand on ajoute un sel ammoniacal et de l'ammoniaque. Le premier précipité est du phosphate simple, un peu soluble dans l'eau et dans différents sels alcalins: le trouble que détermine l'addition de l'ammoniaque est dû à la précipitation du phosphate double de magnésie et d'ammoniaque, à peu près insoluble dans les sels ammoniacaux.

La précipitation de la magnésie à l'état de phosphate double est fréquemment appliquée dans les analyses; on l'obtient assez nette en prenant les précautions suivantes: à la dissolution un peu étendue, contenant la magnésie, on ajoute du sel ammoniac en excès, puis de l'ammoniaque; dans la liqueur ammoniacale claire on verse peu à peu du phosphate de soude, en cherchant à éviter tout excès de ce réactif. Cela n'est pas facile, parce que la précipitation de la magnésie se fait progressivement; mais il vaut mieux ne pas verser une quantité suffisante de phosphate de soude que d'en employer une proportion trop grande. On laisse en repos pendant douze heures; le précipité est alors bien rassemblé; on décante une partie de la liqueur et on la traite de nouveau par un peu de phosphate de soude, afin de vérifier si la quantité primitive de réactif était suffisante. L'excès de phosphate de soude est très-nuisible, à cause de la facile cristallisation du phosphate de soude et d'ammoniaque, qui peut être

aisément confondu avec le phosphate de magnésie et d'ammoniaque.

Le même précipité de phosphate double se forme encore quand on sature par l'ammoniaque une liqueur acide qui renferme de la magnésie et de l'acide phosphorique. Lorsque la magnésie est en excès relativement à l'acide phosphorique, on peut obtenir facilement un précipité de composition bien définie, contenant pour 1 équivalent d'acide phosphorique 2 équivalents de magnésie et 1 équivalent d'ammoniaque : il suffit pour cela que la liqueur primitive contienne assez d'acide libre pour former avec l'ammoniaque et l'excédant de magnésie un sel double ; sans cela le phosphate ammoniaco-magnésien est mélangé de magnésie hydratée, précipitée par l'ammoniaque.

Le phosphate de potasse et les arséniate alcalins se comportent comme le phosphate de soude ; seulement l'arséniate double de magnésie et d'ammoniaque se précipite un peu moins nettement que le phosphate.

L'acide tartrique ne produit aucun précipité dans les dissolutions neutres de magnésie, même lorsqu'elles sont un peu concentrées ; mais, en saturant ensuite l'acide par l'ammoniaque, on obtient un dépôt cristallin de tartrate double ; la précipitation est incomplète, le sel double étant seulement peu soluble. Dans des liqueurs un peu étendues et contenant des sels ammoniacaux, l'addition d'ammoniaque ne détermine aucun précipité.

Le phosphate et l'arséniate doubles de magnésie et d'ammoniaque se forment encore assez nettement, bien qu'avec plus de lenteur, dans les dissolutions qui contiennent un peu d'acide tartrique ; mais, lorsque dans une analyse on cherche à précipiter l'un de ces deux sels doubles en présence de l'acide tartrique, il est essentiel d'opérer sur des liqueurs étendues, et, de plus, d'éviter un excès de l'acide organique ; sans cette précaution on s'expose à obtenir du tartrate double mélangé avec le phosphate ou avec l'arséniate.

Le cyanure de potassium et le prussiate jaune produisent des précipités blancs dans les dissolutions neutres et concentrées de magnésie ; mais ces réactifs n'en déterminent aucun dans les liqueurs étendues. Les précipités ne peuvent pas être utilisés pour la recherche qualitative de la magnésie, ils peuvent seulement induire en erreur dans quelques cas particuliers, par

exemple lorsqu'on se sert du cyanure ou du prussiate pour constater la présence de certains métaux dans des dissolutions qui renferment de la magnésie.

La plupart des matières organiques exercent une influence plus ou moins grande sur les diverses réactions que nous venons d'exposer. En général, elles ne font que retarder la précipitation du phosphate et de l'arséniate doubles de magnésie et d'ammoniaque ; cependant cette question n'a pas encore été suffisamment étudiée, et on doit éviter autant que possible de précipiter ces deux composés en présence de substances organiques autres que l'acide tartrique. La précipitation de la magnésie par les alcalis caustiques, et par les carbonates alcalins, n'est presque jamais complète quand les dissolutions contiennent même de très-petites quantités de matières organiques.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — On ne peut constater avec certitude la présence de la magnésie dans une dissolution qu'en l'absence de l'acide phosphorique, de l'acide arsénique, et des acides métalliques qui forment avec cette base et l'ammoniaque des composés insolubles, ou peu solubles, dans les sels ammoniacaux et l'ammoniaque. Lorsque la liqueur proposée renferme de pareils acides, il faut commencer par en faire la séparation. Nous supposerons donc qu'il s'agit de reconnaître la magnésie dans une dissolution qui ne contient pas d'autre acide que l'acide azotique, l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique.

A la liqueur acide proposée on ajoute un petit excès de sel ammoniac, puis de l'ammoniaque et de l'oxalate. On fait chauffer pendant plusieurs heures à 50 degrés environ, afin de démontrer l'absence de la chaux, de la baryte et de la strontiane ; s'il se forme un précipité, il faut attendre qu'il soit parfaitement rassemblé, et le séparer soit par décantation, soit par filtration. La magnésie se trouve certainement dans la liqueur. On traite cette dernière par le phosphate de soude¹, et on laisse en repos pendant douze heures au moins. Lorsque, après ce temps, il ne s'est formé aucun précipité, aucun dépôt cristallin sur les parois de la fiole, on est bien assuré de l'absence de la magnésie. La formation d'un précipité immédiat est la preuve certaine que la

¹ Le phosphate d'ammoniaque précipite moins bien la magnésie que le phosphate de soude.

liqueur proposée contient une proportion notable de la terre alcaline ; mais on est un peu embarrassé lorsqu'on observe seulement un léger dépôt cristallin sur les parois de la fiole. Ces cristaux peuvent être du phosphate double de soude et d'ammoniaque, et il faut une grande habitude pour reconnaître les deux sels à l'œil nu ou même à la loupe, lorsque le dépôt est très-léger.

Le caractère chimique qui permet de les distinguer est le suivant : on décante toute la liqueur, on dissout les cristaux dans une très-petite quantité d'eau acidulée par l'acide azotique, et on sature l'acide par l'ammoniaque. La nouvelle liqueur ammoniacale étant alors relativement assez concentrée, il se forme un précipité immédiat lorsque cette liqueur contient de la magnésie. Lorsque, au contraire, les cristaux déposés sur les parois et dissous ensuite par l'acide azotique ne contiennent que de la soude, la nouvelle liqueur ammoniacale reste claire pendant assez longtemps, et il ne se forme des cristaux de sel de phosphore qu'au bout de plusieurs heures.

CHALUMEAU. — La magnésie ne donne aucune coloration spéciale à la flamme du chalumeau et à la flamme de l'alcool ; le caractère distinctif de la magnésie au chalumeau est le suivant : la magnésie et ses divers sels, même les silicates, chauffés un instant au rouge, puis imprégnés dès qu'ils sont refroidis avec une goutte d'une dissolution étendue d'azotate de cobalt, et chauffés de nouveau à la flamme du chalumeau, prennent une couleur rose ou rouge pâle en tous les points où la dissolution de cobalt a pu pénétrer. Cette coloration est un caractère très-net, malheureusement elle n'est pas discernable quand les sels de magnésie sont accompagnés de composés divers formés par les alcalis, par les terres alcalines et par un grand nombre d'oxydes métalliques. Le chalumeau n'est donc que rarement applicable à la recherche qualitative de la magnésie dans la plupart des minéraux.

§ 2. — Dosage de la magnésie.

On dose la magnésie, quelquefois à l'état caustique ou à l'état de sulfate, mais le plus souvent à l'état de phosphate, $\text{PO}^5 + 2\text{MgO}$, après l'avoir précipitée à l'état de phosphate double de magnésie et d'ammoniaque. Le dosage présente des difficultés très-grandes

lorsque la magnésie est contenue dans une dissolution qui renferme des alcalis, de l'acide phosphorique, de l'acide arsénique, etc., et très-rarement on peut arriver à une détermination exacte. Considérons quelques cas particuliers, afin de mettre en évidence ces difficultés et la manière dont il convient d'opérer.

Dissolution
azotique.

Supposons d'abord que la dissolution proposée ne contienne pas d'autre acide que l'acide azotique, et d'autre base que la magnésie. On évapore la dissolution dans une capsule, tarée ou pesée d'avance, en procédant avec assez de lenteur pour éviter les projections. La dessiccation étant complète, on chauffe peu à peu l'azotate de magnésie jusqu'au rouge sombre, et on maintient la capsule à cette température tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes. Il est même prudent de terminer la calcination au rouge vif, afin d'être plus certain de l'expulsion totale de l'acide azotique. On pèse après refroidissement; l'augmentation de poids de la capsule donne la proportion de magnésie.

L'opération est simple et donne un résultat très-exact; elle ne présente qu'une seule cause d'erreur, les pertes par projections, et il est facile de les éviter en conduisant lentement l'évaporation et la calcination.

Le même procédé de dosage s'applique au cas où la dissolution proposée contient de l'azotate d'ammoniaque: il faut seulement prendre des précautions plus grandes vers la fin de l'évaporation et au commencement de la calcination. La décomposition du sel ammoniacal donne lieu à des projections plus ou moins vives, toutes les fois que l'élévation de la température n'est pas réglée avec les plus grands ménagements.

Acide
azotique,
magnésie
alcalis.

Le dosage de la magnésie, en présence des alcalis, dans une dissolution qui ne contient pas d'autre acide que l'acide azotique, peut être fait en suivant une marche analogue. On évapore à sec la dissolution proposée, dans une capsule d'argent; on chauffe ensuite le résidu un peu au-dessus du rouge sombre, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes. On laisse refroidir et on traite par l'eau; la magnésie seule reste insoluble, les alcalis se trouvent en entier dans la liqueur.

La magnésie ainsi obtenue est toujours un peu agglomérée; sous cet état elle peut retenir une petite quantité d'alcalis dans l'intérieur des grumeaux. On se met à l'abri de cette cause d'erreur en pulvérisant la magnésie avec un pilon d'agate, et en la

soumettant à un nouveau lavage. La magnésie, bien lavée, est reçue sur un filtre, séchée, calcinée et pesée. Pour la calcination il est inutile de séparer le papier, car il n'exerce aucune action chimique sur la magnésie.

Quant aux alcalis, ils sont contenus dans une liqueur qui renferme de l'acide azotique, ce qui rend leur séparation assez difficile; on ne peut obtenir assez simplement que la somme de leur poids. On acidifie par l'acide sulfurique, on évapore à sec, on calcine et on pèse les sulfates neutres, puis on les dissout dans l'eau et on dose l'acide sulfurique; on obtient ainsi par différence la somme des poids des deux alcalis; on peut même calculer approximativement leurs proportions, en suivant la marche indiquée dans le chapitre II.

Pour effectuer la séparation des deux alcalis et doser directement au moins l'un d'entre eux, la potasse, il faut encore peser les deux sulfates ensemble, déterminer l'acide sulfurique, et arriver ensuite à une liqueur chlorhydrique ne renfermant que la potasse et la soude. Dans cette liqueur on précipite la potasse par le chlorure de platine et l'alcool. La soude est évaluée par différence, ou bien pesée séparément à l'état de chlorure de sodium. Nous avons déjà fait connaître la série des opérations qui sont nécessaires pour arriver à ces résultats, ainsi que les causes de pertes nombreuses et à peu près inévitables (voir chapitre II).

Lorsqu'on doit doser la magnésie dans une dissolution qui ne renferme pas d'autre base, et qui contient de l'acide sulfurique en même temps que de l'acide azotique ou même de l'acide chlorhydrique, on peut obtenir la détermination exacte de la magnésie en la pesant à l'état de sulfate, sel qui contient 34 pour 100 de magnésie. A la dissolution proposée on ajoute, si elle ne le contient pas déjà, un petit excès d'acide sulfurique, on évapore à sec, en terminant l'évaporation dans une capsule de platine tarée. On chauffe progressivement jusqu'au rouge presque vif; par là on expulse certainement l'acide azotique, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique en excès. Il ne reste dans le creuset que le sulfate neutre de magnésie. On laisse refroidir, et on pèse; l'augmentation de poids du creuset est considérée comme du sulfate neutre, dont le poids permet de calculer la magnésie.

L'évaporation et la calcination sont un peu délicates, parce qu'il faut éviter toute projection; ce sont, du reste, des opérations que

Acide
sulfurique
et magnésie.

sont habitués à conduire tous les chimistes qui s'occupent d'analyses. Il ne faut pas essayer ce procédé de dosage lorsque la liqueur proposée renferme de l'ammoniaque, parce que le sulfate de cette base se décompose difficilement, et donne toujours lieu à des projections assez vives.

Acide
chlorhy-
drique
et
magnésie.

Lorsque la magnésie est contenue dans une dissolution chlorhydrique, qui ne renferme aucune autre base, aucun autre acide, on peut encore la déterminer à l'état caustique ou à l'état de sulfate; mais si la liqueur contient, en outre, de l'ammoniaque, comme cela se présente le plus ordinairement, il convient de faire le dosage à l'état de magnésie caustique ou à l'état de phosphate.

Supposons d'abord l'absence de l'ammoniaque. Le dosage à l'état de sulfate se fait comme nous venons de l'indiquer; nous avons à insister seulement sur les opérations qui permettent d'obtenir la magnésie caustique.

Dosage à l'état caustique. — On a proposé de précipiter la magnésie par le carbonate de potasse. L'emploi du carbonate de potasse présente plusieurs inconvénients: le réactif est très-rarement exempt de silicé, et cet acide se retrouve en partie dans l'hydrocarbonate de magnésie précipité; la précipitation complète réussit très-difficilement, et il faut une bien grande habitude pour apprécier le degré de concentration des liqueurs, la proportion du carbonate alcalin, la température, qui conduisent à la séparation complète de la magnésie; enfin l'hydrocarbonate lavé à l'eau bouillante, même après dessiccation à 100 degrés, retient toujours une proportion appréciable de carbonate alcalin.

En admettant même qu'on réussisse la précipitation, il faut encore purifier le précipité. Nous conseillons donc de ne pas se servir de ce procédé, et pour ce motif nous n'entrons pas dans de plus amples détails à son sujet. Nous devons cependant observer que le carbonate de soude a bien plus de tendance que le carbonate de potasse à retenir une portion de l'hydrocarbonate de magnésie en dissolution, et qu'on ne réussit jamais avec le carbonate de soude à obtenir la précipitation complète de la magnésie.

La potasse pure précipite bien mieux la magnésie que le carbonate alcalin, et n'a pas l'inconvénient de retenir dissoute une partie de la terre alcaline. On verse peu à peu la potasse en dissolution étendue dans la liqueur qui renferme la magnésie; dès que la précipitation paraît complète, on chauffe à l'ébullition

pendant plusieurs heures, afin de mieux rassembler l'hydrate; puis on lave par décantation et sur un filtre avec de l'eau bouillante. Ce premier lavage ne suffit pas pour enlever la totalité de la potasse et du chlorure de potassium dont le précipité est imprégné. Il faut le faire sécher à 100 degrés, le pulvériser, et le traiter une seconde fois par l'eau bouillante. On peut alors le considérer comme de l'hydrate de magnésie pur, le sécher une seconde fois, le calciner, et peser la magnésie caustique.

Ce procédé réussit encore assez bien quand la dissolution chlorhydrique proposée contient de l'ammoniaque; il faut seulement avoir soin d'employer une proportion de potasse assez grande pour décomposer tous les sels ammoniacaux, et faire bouillir assez longtemps pour expulser la totalité de l'ammoniaque.

Dosage à l'état de phosphate. — La détermination de la magnésie à l'état de phosphate ne donne pas une exactitude aussi grande, et, par conséquent, ne doit pas être préférée au dosage à l'état de magnésie caustique, au moins dans le cas très-simple que nous considérons maintenant. Mais, comme c'est le seul procédé qui puisse être employé dans la plupart des dissolutions obtenues dans les analyses, nous le décrirons en détail, en insistant sur les défauts qu'il présente.

Nous supposons toujours une liqueur chlorhydrique contenant seulement de la magnésie, ou bien de la magnésie et de l'ammoniaque. On ajoute, si cela est nécessaire, du sel ammoniac et de l'ammoniaque, puis on verse peu à peu une dissolution étendue de phosphate de soude, en cherchant à saisir le moment où le réactif ne produit plus de précipité.

On laisse la fiole en repos pendant environ douze heures; après ce temps le phosphate double de magnésie et d'ammoniaque est en partie nettement déposé au fond de la fiole, et en partie adhérent aux parois. On décante la plus grande partie de la liqueur claire, on y verse quelques gouttes seulement de phosphate de soude, et on observe si au bout de plusieurs heures de nouveaux cristaux se sont attachés aux parois. Il faut alors chercher à reconnaître si ces cristaux sont du sel double magnésien, ou bien du phosphate double de soude et d'ammoniaque. Dans ce dernier cas, et lorsqu'il ne s'est rien déposé au sein de la liqueur décantée, on est certain d'avoir produit du premier coup la précipitation complète de la magnésie.

Lorsque, au contraire, la liqueur décantée, traitée par le phosphate de soude, laisse encore déposer des cristaux de phosphate double magnésien, il faut la remettre dans la première fiole, dissoudre dans l'acide azotique les cristaux déposés sur les parois de la seconde fiole, saturer par l'ammoniaque, et faire passer encore dans la première. On doit alors ajouter encore un peu de phosphate de soude, et attendre de nouveau pendant plusieurs heures.

En opérant ainsi, on parvient à précipiter sûrement la magnésie, en évitant un trop grand excès de phosphate de soude, et le sel double de magnésie qui s'est déposé ne contient pas, ou ne contient qu'une proportion très-faible de sel de phosphore. Le phosphate double de magnésie et d'ammoniaque est lavé par décantation avec de l'eau chargée d'ammoniaque et de sel ammoniac, puis jeté sur un filtre, et lavé de nouveau avec de l'eau ammoniacale. Il est ensuite séché à 100 degrés et séparé du filtre; le papier est brûlé à part, et le phosphate calciné au rouge. On pèse ensemble les cendres du papier et le précipité calciné; on considère ce poids comme se rapportant au phosphate $\text{PO}^5 + 2\text{MgO}$, qui renferme 36,68 pour 100 de magnésie.

Causes d'erreur. — Ce procédé est d'une application très-délicate, il présente des causes d'erreur qu'il est à peu près impossible d'annuler.

En premier lieu, on obtient la précipitation complète en employant un petit excès de phosphate de soude, et en opérant dans une dissolution très-chargée de sels ammoniacaux; sans cela le phosphate double de magnésie et d'ammoniaque ne serait pas à peu près nettement insoluble. Quelque soin que l'on apporte à n'employer que la quantité de phosphate alcalin strictement nécessaire, il y en a toujours un certain excès, et on ne parvient pas à empêcher la formation de phosphate de soude et d'ammoniaque. Le précipité est donc imprégné de sels très-divers, sel ammoniac, sel de phosphore.

En second lieu, ainsi que nous l'avons déjà dit au sujet du dosage de l'acide phosphorique, le phosphate double ammoniacomagnésien n'étant pas rigoureusement insoluble, même dans l'eau chargée d'ammoniaque, on ne peut prolonger les lavages sans dissoudre une fraction notable du sel double qui doit servir à la détermination de la magnésie. Il faut chercher à obtenir une compensation entre le phosphate de soude, laissé dans le précipité par

suite d'un lavage incomplet, et la portion de phosphate double ammoniaco-magnésien qui est dissoute dans le lavage ; ou bien il faut se rendre compte par de longues expériences comparatives, faites sur des poids déterminés de magnésie, de la correction qu'il faut faire subir aux poids du phosphate de magnésie, lorsqu'on a lavé le phosphate double avec assez de soins pour lui enlever la totalité du phosphate de soude. Or, il est évident que la compensation et la correction dont nous venons de parler laissent une incertitude assez grande sur la proportion réelle de la magnésie, alors même qu'elles sont appliquées par un chimiste très-habitué à ce genre d'expériences.

En troisième lieu, une partie du précipité s'attache aux parois de la fiole ; pour la faire passer sur le filtre, on est obligé de la dissoudre dans une petite quantité d'acide azotique faible, et de précipiter de nouveau en saturant l'acide par l'ammoniaque. Dans cette partie de l'opération on ne peut pas attendre pendant plusieurs heures, parce qu'alors de nouveaux cristaux adhèreraient encore aux parois : il faut filtrer de suite, et par là on perd certainement un peu de phosphate double, dont la précipitation n'est pas immédiatement complète.

Enfin, on calcine progressivement jusqu'au rouge le précipité imprégné de phosphate de soude et d'ammoniaque, de chlorhydrate et d'azotate d'ammoniaque ; la décomposition et la volatilisation des sels ammoniacaux expose à des projections, ou à l'entraînement partiel des sels fixes ; on n'évite une perte appréciable de phosphate de magnésie qu'en élevant la température avec une lenteur extrême, principalement dans les premiers moments de la calcination.

Nous avons conseillé d'éviter autant que possible un trop grand excès de phosphate de soude ; mais, en adoptant ce mode de procéder, on est forcé d'essayer la liqueur décantée, et souvent d'ajouter une seconde fois du phosphate de soude ; l'opération est alors assez longue, et on a des cristaux de phosphate double collés aux parois de deux fioles. Il n'en résulte aucune perte, puisqu'on dissout les cristaux de la seconde fiole dans l'acide azotique, et que l'on remet dans la première la liqueur ainsi obtenue, après l'avoir saturée par l'ammoniaque ; il n'y a donc pas d'autre inconvénient que la lenteur de l'opération.

En employant de suite un excès de phosphate de soude, on

obtient un précipité de phosphate double magnésien, qui est accompagné d'une proportion plus ou moins considérable de sel de phosphore. En le traitant comme nous l'avons indiqué précédemment on ne doit espérer aucune approximation pour la magnésie, il reste toujours trop de phosphate de soude avec le phosphate de magnésie. On s'en aperçoit pendant la calcination; la matière s'agglomère fortement dans la capsule portée au rouge. Il faut dans ce cas opérer de la manière suivante :

Le précipité étant bien rassemblé, on décante la plus grande partie possible de la liqueur claire, on la remplace par de l'eau pure, et on ajoute assez d'acide pour dissoudre tout le phosphate magnésien; on verse ensuite un excès d'ammoniaque, et on laisse en repos pendant environ douze heures. Le nouveau précipité contient à très-peu près toute la magnésie, et ne renferme plus qu'une faible proportion de sel de phosphore : on peut procéder au lavage, à la calcination et à la pesée. Dans la seconde précipitation on perd certainement un peu de magnésie, et pour ce motif nous conseillons d'éviter l'emploi d'une quantité trop grande de phosphate de soude pour précipiter la terre alcaline.

On voit, d'après ce qui précède, combien de difficultés et de causes d'erreur présente le dosage de la magnésie à l'état de phosphate, même pour les chimistes les plus habiles; on obtient presque toujours un peu moins de magnésie que n'en contient la dissolution proposée; les erreurs commises ne sont nullement proportionnelles à la quantité absolue de la base, et leur influence sur l'exactitude du dosage est d'autant plus forte qu'il s'agit d'apprécier un poids plus petit de magnésie.

Acide
azotique
ou
chlorhy-
drique,
magnésie,
alcalis.

On peut avoir à déterminer dans deux conditions différentes la magnésie contenue dans une liqueur acide qui renferme en même temps des alcalis : 1° la magnésie est la seule base à doser; 2° il faut déterminer et la magnésie et les alcalis : par le mot *alcalis* nous entendons seulement la potasse et la soude; nous reviendrons plus loin sur la séparation de la magnésie et de la lithine.

MAGNÉSIE SEULE BASE A DOSER. — Dans ce premier cas, beaucoup plus simple que le second, on peut doser la magnésie soit à l'état caustique, en la précipitant par la potasse, soit à l'état de phosphate, en se servant du phosphate de soude comme agent de précipitation. La présence des sels alcalins n'apporte aucune modi-

fication à l'emploi de la potasse, mais elle rend bien plus difficile encore la détermination exacte à l'état de phosphate de magnésic.

A la liqueur proposée on ajoute de l'ammoniaque et du sel ammoniac ; on précipite ensuite par le phosphate de soude avec les précautions précédemment indiquées. Le précipité de phosphate double est imprégné de sels alcalins ; on ne peut les lui enlever par des lavages prolongés qu'en dissolvant une proportion notable du phosphate lui-même. Il est, par conséquent, indispensable de le purifier autrement que par des lavages, et on y arrive à peu près par le moyen ci-dessus indiqué. Dès que le précipité est parfaitement rassemblé, on décante le plus possible de la liqueur claire, on dissout le phosphate impur dans l'acide azotique, et on précipite de nouveau par l'ammoniaque. Ce traitement suffit pour enlever au phosphate magnésien la plus grande partie des sels alcalins, au moins quand la liqueur primitive n'en contient qu'une faible proportion. Dans le cas contraire, c'est-à-dire quand la dissolution renferme beaucoup de sels de potasse et de soude, le second précipité en renferme encore une quantité très-appreciable ; il faut encore le purifier en le dissolvant dans l'acide azotique, après décantation de la liqueur claire, et produire une troisième fois la précipitation en saturant l'acide azotique par l'ammoniaque.

Chacune de ces opérations fait nécessairement perdre un peu de magnésie, et toutes ces pertes, ajoutées à celles qu'on ne peut éviter dans le mode de dosage à l'état de phosphate en l'absence des sels alcalins, laissent une grande incertitude pour l'approximation obtenue dans le dosage. On obtient certainement une plus grande approximation en précipitant la magnésie par la potasse, et en faisant la pesée de la magnésie caustique.

MAGNĒSIE ET ALCALIS A DOSER. — Considérons maintenant le second cas : il s'agit d'évaluer la magnésie et les alcalis contenus dans une dissolution chlorhydrique¹. Nous supposons que la li-

¹ Nous admettons, pour l'exposé des opérations, que l'acide de la liqueur est l'acide chlorhydrique, parce que cet acide se présente très-souvent dans les analyses : nous devons cependant faire observer que la transformation en sulfates réussit plus facilement quand on opère sur des azotates. Il vaut donc mieux en général disposer les opérations des analyses de telle manière que les alcalis et la magnésie se trouvent dans une liqueur azotique.

queur ne renferme pas d'ammoniaque, il sera facile de distinguer, pour les procédés que nous allons exposer, quelles modifications la présence de l'ammoniaque apporte aux opérations.

PREMIER PROCÉDÉ. — La dissolution proposée étant rendue homogène par une agitation prolongée, on la divise en deux parties à peu près égales, et on mesure exactement leurs volumes.

Dans l'une on détermine la magnésie par l'une des deux méthodes ci-dessus indiquées, et en ne considérant les alcalis qu'au point de vue des difficultés qu'ils apportent au lavage, soit de la magnésie hydratée, soit du phosphate double de magnésie et d'ammoniaque.

Dans l'autre partie de la dissolution on ajoute un petit excès d'acide sulfurique¹, on évapore lentement à sec, en terminant l'évaporation dans un creuset de platine taré. On chauffe ensuite le résidu jusqu'au rouge très-vif, en prenant les précautions nécessaires pour obtenir des sulfates alcalins neutres. On pèse après refroidissement ; l'augmentation de poids donne les sulfates neutres de magnésie, de potasse et de soude. On dissout les sulfates dans l'eau, et par là on s'assure qu'il n'y a pas eu décomposition partielle du sulfate de magnésie. Dans la liqueur on dose l'acide sulfurique.

Connaissant la magnésie, la somme du poids des sulfates neutres, la proportion de l'acide sulfurique, on déduit par différence la somme des poids des deux alcalis. On pourrait même calculer leurs proportions respectives ; mais on n'aurait pour elles qu'une approximation très-douteuse. En effet, l'exactitude du calcul repose sur la détermination de l'acide sulfurique combiné aux deux alcalis, et sur celle des sulfates neutres ; or, ces deux données essentielles sont obtenues par différence, et sont affectées de toutes les erreurs commises dans le dosage de la magnésie, lequel est seulement approximatif.

La méthode dont nous venons de parler est donc applicable seulement dans le cas où on désire obtenir la proportion des deux alcalis ensemble, sans chercher à les évaluer séparément, ou

¹ Lorsqu'on opère sur des chlorures, il faut employer plus d'acide sulfurique que lorsqu'il s'agit d'azotates : il faut aussi chauffer plus longtemps à une température un peu inférieure à 100 degrés, afin d'éviter les pertes par volatilisation, que produirait une évaporation trop rapide.

bien encore dans le cas où on sait d'avance que la dissolution proposée ne contient que l'un des deux alcalis.

SECOND PROCÉDÉ. — On peut opérer de diverses manières pour *séparer* la magnésie des alcalis ; nous indiquerons seulement les deux méthodes qui nous paraissent les plus propres à conduire à des résultats à peu près exacts.

Emploi de l'acide acétique. — La dissolution chlorhydrique proposée est traitée par l'acide sulfurique¹, évaporée à siccité ; le résidu est chauffé progressivement au rouge très-vif, dans un creuset de platine taré. Il est utile d'opérer de telle manière que les sulfates calcinés soient neutres, et de peser le creuset après refroidissement. On en déduit la somme du poids des sulfates, et on obtient par là une vérification pour les dosages des bases.

Les sulfates sont dissous dans l'eau, la liqueur est acidulée par l'acide acétique, et traitée par l'acétate de baryte. L'acide sulfurique se trouve à peu près entièrement précipité à l'état de sulfate de baryte. Le précipité se rassemble très-difficilement dans une liqueur acétique, et surtout il a une grande tendance à passer à travers les pores du papier. On ne parvient à le recueillir sur un filtre qu'après avoir chauffé presque à l'ébullition pendant au moins vingt-quatre heures ; souvent même on est encore forcé de recommencer deux ou trois fois la filtration avant d'obtenir une liqueur claire.

Le précipité de sulfate de baryte, lavé avec de l'eau acidulée par l'acide acétique, retient encore une proportion appréciable d'alcalis et de magnésie. Il est nécessaire de le purifier avant de procéder au traitement de la liqueur acétique. On le sèche à 100 degrés, on le sépare du papier, on brûle ce dernier séparément, et on calcine le sulfate impur au rouge sombre seulement ; puis on le pulvérise, et on le traite par l'acide acétique très-étendu, auquel on ajoute quelques gouttes d'acétate de baryte. Après une nouvelle filtration on calcine, et on pèse le sulfate de baryte ; son poids permet alors de calculer la proportion de l'acide sulfurique qui forme des sulfates neutres avec les trois bases.

¹ Il est essentiel que la liqueur ne contienne pas d'ammoniaque ; lorsqu'elle en renferme, il faut se débarrasser des sels ammoniacaux par l'évaporation à sec et par calcination, avant de traiter par l'acide sulfurique.

Des deux pesées on conclut avec une assez grande exactitude la somme des poids de la magnésie et des alcalis.

On réunit toutes les liqueurs acétiques et on les évapore jusqu'à siccité, en terminant l'évaporation dans une grande capsule de platine, tarée ou pesée avec le plus grand soin. La matière desséchée contient les acétates de potasse, de soude, de magnésie et de baryte ; on la chauffe très-progressivement jusqu'au rouge, sous le moufle d'un four de coupelle, ou tout au moins dans une atmosphère très-oxydante. L'évaporation et la calcination sont extrêmement difficiles à conduire ; à la fin de l'évaporation la matière, réduite en consistance pâteuse, se boursoufle, et donne lieu à des projections avant de se dessécher complètement ; il faut l'agiter constamment pour éviter des pertes notables. Pendant la calcination on a encore beaucoup de peine à éviter les projections, et de plus la décomposition de l'acide organique produit une matière noirâtre qu'on ne parvient pas toujours à brûler entièrement.

Lorsqu'on est parvenu à surmonter toutes ces difficultés, on a dans la capsule, avec les carbonates neutres alcalins, le carbonate de baryte, provenant de l'acétate ajouté en excès pour la précipitation de l'acide sulfurique, et la magnésie caustique. On pèse la capsule et on déduit le poids des matières qu'elle contient. On pulvérise ces matières dans la capsule elle-même avec un pilon d'agate, puis on les traite par l'eau bouillante ; on reçoit sur un filtre la partie non dissoute. La séparation de la magnésie et des alcalis est alors effectuée avec assez de netteté. Sur le filtre se trouve la magnésie avec le carbonate de baryte ; les alcalis sont seuls en dissolution à l'état de carbonates.

Le lavage à l'eau bouillante de la partie indissoute étant achevé, on sèche à 100 degrés, on brûle le filtre et on calcine, au rouge et dans une atmosphère peu oxydante, le mélange de magnésie et de carbonate de baryte. On pèse après refroidissement, puis on dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, on précipite la baryte à l'état de sulfate et on pèse le précipité ; on en déduit par le calcul le poids du carbonate de baryte, et par différence le poids de la magnésie. Il est du reste facile de vérifier le nombre ainsi obtenu en dosant directement la magnésie à l'état de sulfate.

D'après ces résultats, on connaît déjà la somme des poids des

carbonates alcalins, en sorte qu'il suffit de déterminer la potasse; on peut évaluer la soude par différence. A cet effet, on acidifie peu à peu par l'acide chlorhydrique la dissolution des deux carbonates; on précipite la potasse par le chlorure de platine et l'alcool : on pèse le chlorure double.

Lorsque tous les nombres sont calculés, on compare leur somme au poids total de la magnésie et des alcalis obtenu dans la première partie des opérations; presque toujours on trouve une *différence* appréciable, et il n'y a pas à s'en étonner; il est à peu près impossible d'éviter des pertes dans l'évaporation à sec, et dans la décomposition des acétates. On corrige les nombres obtenus en répartissant la différence entre les trois bases proportionnellement à leurs poids respectifs. Cela revient à admettre que les pertes sont entièrement dues aux projections qui ont lieu dans l'évaporation des acétates, et dans leur transformation en carbonates. Les nombres ainsi corrigés peuvent être considérés comme suffisamment approchés, au moins quand il s'agit de minéraux contenant des quantités un peu grandes de potasse, de soude et de magnésie.

La partie la plus difficile de la méthode que nous venons d'exposer est la transformation des sulfates en carbonates; plusieurs chimistes éminents ont cherché à simplifier cette transformation, mais jusqu'à présent on n'a proposé aucune méthode véritablement satisfaisante; nous décrirons seulement celle qui nous paraît la moins défectueuse.

Emploi de l'acide oxalique. — Après avoir pesé les sulfates neutres de potasse, de soude et de magnésie, on les dissout dans l'eau, on acidifie la liqueur par l'acide azotique, et on précipite l'acide sulfurique par l'azotate de baryte. Le précipité, bien lavé à l'eau bouillante, est séché, calciné modérément, puis traité de nouveau par l'acide azotique très-étendu et l'azotate de baryte, lavé de nouveau, calciné, et enfin pesé. Son poids donne, comme dans le procédé précédent, l'acide sulfurique combiné aux trois bases et permet d'évaluer assez exactement la somme des poids des alcalis et de la magnésie.

Les liqueurs azotiques qui contiennent toutes les bases, plus la baryte ajoutée pour la précipitation de l'acide sulfurique, sont traitées par l'acide oxalique parfaitement pur, puis évaporées lentement jusqu'à siccité. Le résidu est de nouveau délayé dans l'eau

acidulée par l'acide oxalique ; la liqueur est encore une fois évaporée à sec, et le résidu chauffé progressivement jusqu'au rouge. La matière calcinée contient alors les carbonates alcalins, du carbonate de baryte, et la magnésie caustique ; on la traite comme nous l'avons indiqué précédemment.

L'acide oxalique employé en assez grand excès décompose complètement les azotates et ne présente pas les mêmes inconvénients que l'acétate de baryte ; le dosage de l'acide sulfurique est relativement facile et plus exact ; on n'a pas à craindre des projections pendant l'évaporation à sec, pourvu, bien entendu, qu'on règle convenablement la température. Il n'y a donc pas à hésiter entre les deux procédés de transformation des sulfates en carbonates : l'acide oxalique doit être préféré toutes les fois qu'on peut se procurer cet acide tout à fait pur.

Cette pureté absolue est une condition expresse de son emploi ; car il faut toujours un poids considérable de cet acide pour la décomposition complète des azotates ; avant de se servir d'un acide, vendu comme pur par les fabricants de produits chimiques, il est toujours nécessaire de l'analyser, et de s'assurer qu'il ne contient aucune trace de matières étrangères. La même observation s'applique du reste à l'acide acétique et à l'acétate de baryte.

Magnésie
et lithine.

La séparation de ces deux bases a été fort peu étudiée jusqu'ici, parce qu'elles se rencontrent rarement ensemble dans les minéraux ; elle présente encore plus de difficultés que celle de la magnésie et des deux autres alcalis, la lithine elle-même et son carbonate étant beaucoup moins solubles dans l'eau que la potasse, la soude et leurs carbonates. C'est cependant sur cette solubilité seule que la séparation peut être basée.

Lorsque la dissolution ne renferme pas d'autre acide que l'acide azotique, ce qui est de beaucoup le cas le plus simple, on évapore à sec, en terminant l'évaporation dans une capsule d'argent ; on chauffe le résidu au rouge sombre tant qu'on voit se dégager des vapeurs rutilantes. A cette température, l'azotate de magnésie est complètement décomposé, l'azotate de lithine l'est au moins en grande partie. En reprenant par l'eau bouillante, et en prolongeant le lavage on parvient à dissoudre toute la lithine, en laissant insoluble à peu près la totalité de la magnésie. On pèse cette base après calcination. Quant à la lithine, on la détermine à l'état de sulfate, en ajoutant un petit excès d'acide sulfurique

à la liqueur qui contient encore un peu d'acide azotique, évaporant à sec, et chauffant le résidu jusqu'au rouge dans un creuset de platine taré.

Lorsque la dissolution proposée contient de l'acide chlorhydrique, il faut opérer différemment. On doit décomposer les chlorures par l'acide sulfurique, peser les sulfates neutres, décomposer ensuite les sulfates par l'acide azotique et l'azotate de baryte, et enfin effectuer la transformation des azotates en carbonates par le moyen de l'acide oxalique. L'opération est conduite à peu près comme pour la séparation de la magnésie d'avec la potasse et la soude. Il n'y a de différence que dans la longueur du lavage des carbonates de lithine et de baryte et de la magnésie caustique; on doit employer une quantité d'eau bouillante beaucoup plus considérable, ce qui empêche la séparation d'être aussi exacte, parce qu'on dissout toujours un peu de magnésie.

Nous supposons que les bases se trouvent dans une dissolution chlorhydrique qui ne renferme pas d'autre acide. La liqueur très-étendue et un peu acide est traitée par l'acide sulfurique, lequel doit être ajouté peu à peu jusqu'au moment où il cesse de produire un précipité. Le sulfate de baryte ou de strontiane est rassemblé par une ébullition prolongée, lavé par décantations, et reçu sur un filtre. Il est ensuite séché à 100 degrés, séparé du filtre, chauffé au rouge sombre et traité par l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique. Il peut alors être considéré comme parfaitement exempt de magnésie; son poids permet de calculer assez exactement la baryte ou la strontiane. Si les deux terres alcalines existent en même temps dans la dissolution proposée, il faut traiter les sulfates comme nous l'avons indiqué précédemment (voir chapitre v).

Magnésie,
baryte
et
strontiane.

La magnésie se trouve seule base dans les liqueurs acides dont on a séparé le sulfate de baryte ou de strontiane. On ajoute un peu d'acide sulfurique; on évapore à sec, et on fait le dosage de la magnésie à l'état de sulfate.

Le sulfate de strontiane n'étant pas aussi nettement insoluble que celui de baryte, le procédé de séparation que nous venons d'indiquer donne des résultats plus exacts pour la baryte et la magnésie que lorsqu'il s'agit de la strontiane. La méthode de séparation de la chaux et de la magnésie par l'oxalate d'ammoniaque dans une liqueur ammoniacale, peut encore s'appliquer

pour la baryte et la strontiane, mais elle donne des nombres moins exacts que ceux auxquels on arrive en employant l'acide sulfurique.

Observation. — Lorsque la dissolution proposée renferme des sels ammoniacaux, on ne doit pas faire agir directement l'acide sulfurique pour précipiter la baryte ou la strontiane. On obtiendrait, il est vrai, pour ces deux bases un dosage tout aussi exact, mais la détermination de la magnésie à l'état de sulfate présenterait quelque incertitude, en raison de la difficulté qu'on éprouve à éviter les projections pendant la décomposition du sulfate d'ammoniaque.

Il est donc prudent de se débarrasser d'abord des sels ammoniacaux en évaporant à sec la dissolution proposée, et en calcinant le résidu de l'évaporation. La matière calcinée est alors traitée par l'eau et l'acide chlorhydrique, et c'est dans cette liqueur, qui ne contient plus d'ammoniaque, qu'on ajoute de l'acide sulfurique pour précipiter la baryte ou la strontiane.

Magnésie
et chaux.

La séparation de ces deux terres alcalines se présente fréquemment dans l'examen des minéraux ; nous supposons ici que les deux bases se trouvent seules dans une liqueur azotique ou chlorhydrique, ne renfermant pas d'autre acide : c'est là le cas auquel on doit toujours amener la question dans les analyses.

A la liqueur un peu étendue on ajoute un sel ammoniacal, azotate ou chlorhydrate, suivant la nature de la liqueur proposée, puis on ajoute de l'ammoniaque et de l'oxalate en certain excès ; on chauffe à 50 ou 60 degrés au plus pendant au moins vingt-quatre heures, en ayant soin d'agiter fréquemment. Il faut éviter de chauffer jusqu'à l'ébullition quand on opère sur une dissolution azotique, dans la crainte de volatiliser l'ammoniaque, de décomposer l'azotate d'ammoniaque, et de ne pas avoir assez d'oxalate pour maintenir dissoute la totalité de la magnésie. On n'a pas la même crainte dans le cas d'une liqueur chlorhydrique, surtout quand on a l'attention d'ajouter de temps en temps un peu de sel ammoniac. L'ébullition est utile seulement pour rassembler plus promptement l'oxalate de chaux ; lorsqu'on ne dépasse pas la température de 60 degrés, il faut attendre plus longtemps avant de filtrer le précipité, mais la séparation des deux bases est tout aussi nette.

L'oxalate de chaux est lavé par décantations, d'abord avec de

l'eau chargée d'ammoniaque et de sel ammoniacal, ensuite avec de l'eau pure, et enfin reçu sur un filtre. La chaux est dosée à l'état caustique avec les précautions précédemment indiquées. Quant à la magnésie restée dans la liqueur ammoniacale, on la détermine à l'état de phosphate ou à l'état caustique, suivant que la dissolution proposée contient de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique.

La pesée du phosphate de magnésie donne des résultats plus incertains que celle de la magnésie elle-même ; on a donc intérêt à opérer en présence de l'acide azotique.

Liquours
contenant
de l'acide
phospho-
rique.

La séparation et le dosage de la magnésie sont beaucoup plus difficiles lorsque la dissolution renferme de l'acide phosphorique ou de l'acide arsénique. Considérons un seul cas dont l'examen permet d'exposer toutes les difficultés qui résultent de la présence de ces acides : une liqueur azotique contenant de l'acide phosphorique, de la chaux, de la magnésie et des alcalis.

On sature l'excès d'acide par l'ammoniaque, ce qui produit un précipité composé de phosphate de chaux et de phosphate double de magnésie et d'ammoniaque. Ce précipité doit être formé dans une liqueur un peu étendue, lavé avec de l'eau ammoniacale, et ensuite séparé par filtration. Deux cas doivent être considérés suivant les proportions respectives de l'acide phosphorique et des terres alcalines.

Lorsque l'acide est en excès, la liqueur filtrée contient les alcalis et une certaine quantité d'acide phosphorique ; lorsque, au contraire, la chaux et la magnésie sont dominantes, le précipité contient tout l'acide phosphorique, la dissolution renferme de la chaux, de la magnésie, des alcalis et de l'ammoniaque. Nous avons déjà indiqué, dans les premiers chapitres de ce volume, de quelle manière il faut procéder pour doser les alcalis et l'acide phosphorique, aussi n'examinerons-nous ici que le second cas. On traite séparément le précipité produit par l'ammoniaque et la liqueur ammoniacale.

Traitement du précipité. — Le précipité est séché, séparé du filtre, et ce dernier est brûlé à part ; les cendres et le précipité sont traités par l'acide azotique étendu et par l'acide sulfurique ; la liqueur acide est évaporée et chauffée jusqu'au moment où apparaissent les premières vapeurs blanches d'acide sulfurique ; l'acide azotique est alors certainement expulsé en totalité, et la

liqueur ne doit contenir qu'un très-faible excès d'acide sulfurique relativement à la chaux et à la magnésie. C'est là, ainsi que nous l'avons dit précédemment, le point essentiel de la méthode.

On ajoute du sulfate d'ammoniaque à la liqueur acide, et, après quelques heures de repos, de l'alcool en volume au moins égal à celui de la dissolution. Sous l'influence de l'alcool, et sous la condition expresse qu'il y ait très-peu d'acide sulfurique libre, toute la chaux et toute la magnésie sont précipitées à l'état de sulfate de chaux, de sulfate double de magnésie et d'ammoniaque ; l'acide phosphorique reste dissous. Après un repos, prolongé pendant au moins douze heures, on lave les sulfates avec un mélange en parties égales d'eau et d'alcool, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre.

On dose l'acide phosphorique, dans la liqueur acide, par la méthode décrite dans notre premier volume, à l'état de phosphate de magnésie¹.

Les sulfates, bien lavés à l'eau et à l'alcool, sont séchés, séparés du filtre, pulvérisés, et mis dans une dissolution un peu concentrée de carbonate de soude pur ; on fait également passer dans cette dissolution les cendres du papier. On chauffe à une température voisine de 100 degrés pendant environ vingt-quatre heures, ce qui transforme les sulfates en carbonates ; ceux-ci sont lavés avec de l'eau bouillante, d'abord par décantation, ensuite sur un filtre. Il reste à les dissoudre dans l'acide azotique, en ayant soin de les séparer du filtre et de brûler le papier, à séparer la chaux de la magnésie par l'oxalate d'ammoniaque, et à peser les deux terres alcalines à l'état caustique.

On peut se dispenser de brûler le filtre sur lequel on a reçu les carbonates, en se servant d'acide chlorhydrique étendu pour les dissoudre ; on dose alors la magnésie à l'état de phosphate. Ce mode de dosage est même préférable dans le cas spécial que nous considérons ici ; en effet, les carbonates, si bien lavés qu'ils soient, retiennent encore une quantité appréciable de carbonate de soude ; l'alcali reste dans la liqueur ammoniacale après la précipitation de la chaux, et il en résulte une erreur en plus pour

¹ Ce dosage n'est jamais très-exact ; mais, comme l'acide est dosé en une seule fois, on peut considérer l'approximation comme suffisante. Il n'en est pas de même dans le cas que nous avons laissé de côté : l'acide phosphorique est divisé en deux parties, et les erreurs commises dans l'évaluation de cet acide sont probablement très-grandes.

l'évaluation de la magnésie quand on cherche à doser cette base à l'état caustique.

On trouve dans quelques localités des minéraux qui renferment de l'acide borique, de la magnésie et diverses autres bases ; leur analyse exacte est à peu près impossible, en ce sens que l'acide borique ne peut être évalué que par différence.

Acide
borique
et magnésie.

Pour déterminer les bases, on expulse d'abord l'acide borique par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique : on obtient ainsi des sulfates, sur lesquels il faut opérer les séparations et les dosages des bases. La présence de l'acide sulfurique complique assez souvent les opérations, mais nous n'avons rien à ajouter maintenant à ce que nous avons dit précédemment sur ce sujet ; nous aurons d'ailleurs à exposer plus loin l'analyse des borates de magnésie.

§ 3. — Minéraux de la magnésie.

La magnésie forme un assez grand nombre d'espèces minérales. Les unes sont assez rares, et ne se trouvent que dans un très-petit nombre de localités ; telles sont : la magnésie anhydre et hydratée, le carbonate, le borate, le phosphate. D'autres, au contraire, se trouvent relativement en abondance ; ainsi l'hydro-silicate ou *magnésite* constitue de véritables couches, en France, en Espagne, en Asie Mineure, etc. ; la dolomie, les calcaires magnésiens, forment des bancs puissants dans des terrains stratifiés ; ainsi encore le sulfate de magnésie se trouve en proportion assez forte dans les eaux minérales de Sedlitz, de Pultna, etc., et dans les dépôts formés par ces eaux. La magnésie entre en outre dans la composition d'un assez grand nombre de silicates.

MAGNÉSIE ANHYDRE. — PERICLASE.

La magnésie anhydre, *periclase*, existe en petits cristaux octaèdres dans la dolomie de la *Somma*. Les cristaux très-nets sont d'une couleur verte assez foncée ; ils ont trois clivages également faciles, qui conduisent à prendre le cube pour forme primitive.

Après porphyrisation ils se dissolvent aisément dans les acides azotique et chlorhydrique étendus. Les analyses qui ont été faites jusqu'à présent indiquent une proportion assez forte d'oxyde de fer, mais on n'a pas encore démontré à quel état

d'oxydation se trouve ce métal ; quelques minéralogistes admettent qu'il est à l'état de protoxyde. Cette question ne nous paraissant pas encore résolue, nous ne citerons pas les résultats des analyses ; nous dirons seulement que dans les échantillons analysés la proportion de magnésie a été trouvée comprise entre 89 et 92,57 pour 100.

ANALYSE. — L'analyse complète du minéral exige deux séries d'opérations ; dans l'une on dose l'oxyde de fer (pesé toujours à l'état de peroxyde) et la magnésie ; on constate l'absence de la dolomie, du péridot et de l'argile, qui sont quelquefois adhérents aux cristaux ou même disséminés dans le minéral lui-même ; dans la seconde on cherche à reconnaître l'état d'oxydation du fer. Cette seconde expérience ne doit être faite que sur des cristaux parfaitement purs, complètement exempts de tout mélange de dolomie, de péridot et d'argile.

Les cristaux très-purs sont rares, ce qui a forcé jusqu'ici à n'employer pour les analyses qu'un poids très-faible de periclase, et c'est là probablement la raison pour laquelle l'état chimique du fer n'est pas encore mis hors de doute. On peut évaluer très-exactement la magnésie en opérant sur quelques décigrammes ; mais, pour doser l'oxyde de fer, et surtout pour déterminer son état d'oxydation, il faut consacrer au moins 1 gramme à chacune des deux séries d'expériences.

Dosage de la magnésie et de l'oxyde de fer. — Le minéral étant pulvérisé très-fin, et séché sous la cloche de la machine pneumatique, on le pèse, puis on le met dans une capsule avec un peu d'eau ; on agite assez longtemps pour expulser toutes les bulles d'air, et enfin on l'attaque par l'acide azotique. On observe avec la plus grande attention s'il y a effervescence à froid, ce qui indique la présence de la dolomie, et ensuite s'il se dégage des vapeurs rutilantes lorsqu'on fait chauffer à environ 75 degrés ; leur apparition est la preuve que le fer est au moins en partie à l'état de protoxyde.

Il faut également remarquer si à cette température le minéral est complètement dissous ; lorsqu'il y a un résidu on en conclut que la periclase est mélangée d'argile ou de péridot ; l'analyse perd alors beaucoup de sa valeur au point de vue minéralogique, car les nombres obtenus ne se rapportent plus au minéral unique,

mais bien à un mélange de divers minéraux, dont il est bien difficile d'évaluer exactement les proportions. .

Supposons qu'en attaquant par l'acide azotique on n'observe ni effervescence ni résidu ; on évapore à sec et on chauffe jusqu'à 180 degrés environ, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes ; on obtient ainsi la décomposition complète de l'azotate de fer, mais l'azotate de magnésie est en même temps partiellement décomposé. On pulvérise la matière dans la capsule, et on la fait chauffer à l'ébullition, et pendant plusieurs heures, dans une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque. La magnésie se redissout en totalité ; la partie indissoute est le peroxyde de fer pur. On le lave à l'eau bouillante et on le fait passer sur un filtre. Lorsqu'on ne parvient pas à détacher complètement cet oxyde des parois de la capsule, il faut le dissoudre dans l'acide chlorhydrique, et ensuite le précipiter par l'ammoniaque. On pèse le peroxyde de fer après l'avoir calciné avec les précautions que nous indiquerons dans un autre volume.

La magnésie est contenue à l'état d'azotate dans la dissolution d'azotate d'ammoniaque ; on peut la doser à l'état caustique ou à l'état de phosphate. Le second mode de dosage laisse beaucoup à désirer sous le rapport de la certitude, ainsi que nous l'avons déjà exposé ; le premier est d'une application très-délicate, en raison de l'énorme excès d'azotate d'ammoniaque qui se trouve dans la liqueur. Il faut décomposer cet azotate par évaporation à sec, et par calcination très-ménagée, ou bien on doit précipiter la magnésie par la potasse. Ces deux moyens exigent ici des précautions spéciales.

La décomposition de l'azotate par calcination expose à des pertes par projections, si la température n'est pas élevée avec une extrême lenteur.

La potasse ne précipite complètement la magnésie qu'après la décomposition complète de l'azotate d'ammoniaque par l'alcali fixe ; celui-ci doit, par conséquent, être employé en grand excès, et la liqueur être maintenue pendant longtemps à l'ébullition. L'hydrate de magnésie, précipité en présence d'une dissolution alcaline assez concentrée et contenant beaucoup d'azotate de potasse, se lave avec difficulté.

Le dosage de la magnésie à l'état caustique n'est donc pas, dans le cas actuel, plus commode et plus exact que la détermina-

tion de la terre alcaline à l'état de phosphate. Il est utile d'observer que la difficulté qu'on éprouve, dans l'analyse de la periclase, à obtenir l'évaluation très-exacte de la magnésie provient principalement de la proportion de cette base contenue dans le minéral; on aurait certainement plus d'exactitude en opérant sur un poids assez faible; mais alors le poids du peroxyde de fer étant très-petit, l'approximation serait plus incertaine pour l'oxyde de fer. Il résulte de là qu'on ne peut pas comparer la somme des poids trouvés pour la magnésie et pour l'oxyde de fer au poids du minéral mis en opération, dans le but de reconnaître, par la différence entre ces nombres, l'état d'oxydation du fer.

Etat chimique du fer. — Pour obtenir une donnée certaine à cet égard, il est essentiel que le minéral renferme seulement de la magnésie et de l'oxyde de fer; il faut de plus s'assurer qu'il ne contient pas d'eau combinée, ce qui est assez difficile, en raison de l'action exercée sur l'eau par le protoxyde de fer.

Dans ces conditions spéciales, on place 1 gramme du minéral porphyrisé dans une petite capsule, pesée ou tarée avec exactitude; on imprègne le minéral avec de l'acide azotique, et on chauffe progressivement jusqu'au rouge vif dans une atmosphère oxydante. On pèse après refroidissement. L'augmentation de poids du minéral représente l'oxygène absorbé par l'oxyde de fer pour passer à l'état de peroxyde.

On peut conduire l'expérience de manière à obtenir une vérification des dosages faits dans la première série d'opérations. On calcine le minéral imprégné d'acide azotique dans une nacelle en porcelaine, pesée d'avance; on chauffe, soit sous le moufle d'un four de coupelle, soit dans un tube de porcelaine, dans lequel on fait arriver un courant d'air. La pesée de la nacelle donne la somme des poids, magnésie et peroxyde de fer. On chauffe une seconde fois la nacelle placée dans un tube de porcelaine, mais en faisant arriver dans le tube un courant d'hydrogène pur et sec (voir t. I^{er}, chap. II). On laisse refroidir dans le courant d'hydrogène, puis on pèse; on en déduit la somme des poids, magnésie et fer métallique. La différence entre les deux pesées donne l'oxygène du peroxyde de fer, ce qui permet de calculer le fer, et par différence la magnésie.

MAGNÉSIE HYDRATÉE.

L'hydrate de magnésie a été trouvé dans un très-petit nombre de localités, à *Hoboken*, dans le New-Jersey, et dans les îles *Shetlands*, en petites lames blanches et nacrées, formant des veinules dans la serpentine. Les lames sont très-tendres, se laissent rayer par l'ongle, mais elles ne sont pas flexibles, ce qui les distingue des lamelles de talc; elles sont facilement dissoutes, sans effervescence par les acides azotique et chlorhydrique étendus. La magnésie hydratée est quelquefois intimement mélangée avec une proportion variable de serpentine, et il faut prendre garde à ce mélange lorsqu'on soumet à l'analyse un échantillon du minéral, dans le but de déterminer sa formule chimique. Deux analyses faites sur des échantillons parfaitement purs de Hoboken et des Shetlands ont donné :

Magnésie.....	70.....	69,75
Eau.....	30.....	30,25
	<hr/>	<hr/>
	100	100,00

Ces nombres se rapportent évidemment à l'hydrate $MgO + HO$.

ANALYSE.—L'analyse de l'hydrate de magnésie est simple lorsqu'on opère sur des échantillons convenablement choisis; on a seulement à évaluer l'eau et la magnésie, et on y arrive par une calcination. La perte de poids est considérée comme représentant l'eau; le résidu fixe de la calcination est la magnésie. Mais le résultat obtenu n'est exact que si on s'est assuré préalablement de la pureté de l'hydrate; il faut donc commencer par une analyse qualitative, dont le but principal est de démontrer l'absence de la serpentine. Cette recherche se fait de la manière suivante :

On attaque environ 1 gramme de minéral, bien porphyrisé, par l'acide azotique; on évapore à sec, et on reprend par l'acide azotique un peu étendu. S'il n'y a pas de résidu appréciable on en conclut seulement que le minéral proposé renferme tout au plus quelques centièmes de serpentine. La silice étant très-difficilement rendue tout à fait insoluble lorsqu'elle se trouve en quantité très-faible, on ne peut pas considérer l'absence de résidu, après la reprise par l'acide azotique, comme une preuve certaine de la pureté de l'échantillon proposé. Il faut encore traiter la liqueur

azotique, l'évaporer de nouveau à sec, chauffer le résidu vers 180 degrés, tant qu'il y a dégagement de vapeurs rutilantes, puis le faire digérer pendant plusieurs heures, à une température voisine de l'ébullition, dans une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque.

Lorsque la liqueur ammoniacale a dissous tout le résidu, on peut être certain qu'il n'y a pas de serpentine mélangée avec l'hydrate de magnésie; il ne reste plus, pour vérifier la pureté absolue du minéral, qu'à traiter par l'oxalate d'ammoniaque la liqueur qui renferme la magnésie, afin de constater l'absence de la chaux.

La marche que nous venons d'indiquer pour l'analyse qualitative est en même temps celle qu'il faudrait suivre pour analyser quantitativement un mélange d'hydrate de magnésie et de serpentine; il est donc utile d'opérer sur un poids déterminé du minéral. Une fois le mélange constaté, on pèse la silice et les bases, et on peut déduire des nombres obtenus, ainsi que de la composition de la serpentine provenant du même gisement, dans quelles proportions les deux espèces minérales se trouvent mélangées.

CARBONATES DE MAGNÉSIE.

On trouve dans la nature le carbonate neutre cristallisé et terreux, l'hydrocarbonate, le carbonate double de chaux et de magnésie; cette même espèce minérale se trouve aussi mélangée avec des proportions très-variables de carbonate de chaux, ce qui constitue les calcaires magnésiens.

CARBONATE NEUTRE DE MAGNÉSIE. — Le carbonate neutre cristallisé n'a encore été trouvé que dans un petit nombre de localités; à *Traverselle*, en Piémont, les cristaux sont engagés dans des schistes talqueux; au *Salzburg* ils se trouvent dans le gypse, et sont imprégnés de matières bitumineuses. Les cristaux ont la forme rhomboédrique et présentent trois clivages également faciles, parallèles aux faces du rhomboèdre dont l'angle est de $107^{\circ}32'$.

On trouve également au *Salzburg* le carbonate de magnésie en masses lamelleuses, colorées comme les cristaux par des matières bitumineuses.

La magnésie carbonatée terreuse existe à *Baldissero*, près de

Turin ; elle se présente avec une couleur presque blanche, et avec une texture terreuse qui la fait ressembler à de la craie ; elle est mélangée très-irrégulièrement avec de l'hydrosilicate de magnésie.

Les cristaux les mieux définis contiennent presque toujours une petite quantité d'oxydes de fer et de manganèse ; les minéralogistes admettent que les deux métaux entrent à l'état de carbonates de protoxydes dans la composition du minéral, et que ces deux protoxydes remplacent une proportion correspondante de magnésie. Les propriétés chimiques de la magnésie et des protoxydes justifient complètement cette opinion.

Nous citerons quelques exemples numériques :

	(1)	(2)	(3)	(4)
Magnésie.....	47,83.....	43,10.....	41,10.....	39,00
Protoxyde de fer.....	»	5,20.....	6,25.....	0,05
Protoxyde de manganèse...	0,71.....	1,05.....	1,30.....	»
Acide carbonique.....	50,75.....	50,60.....	48,60.....	41,80
Eau, matières bitumineuses.	»	»	1,62.....	»
Magnésite	»	»	»	19,15
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,29.....	99,95.....	98,87.....	100,00

(1) Carbonate de magnésie en cristaux très-nets, provenant de *Traverselle* ; les cristaux sont à peu près incolores.

(2) Carbonate de magnésie lamelleux du Salzberg, à peine coloré par des matières bitumineuses ; ces matières n'ont pas été déterminées dans l'analyse.

(3) Carbonate provenant du Harz, cristallisé en rhomboèdres ; les cristaux sont un peu colorés en noir, et contiennent une proportion très-notable de substances organiques bitumineuses.

(4) Carbonate terreux de *Baldissero*, presque blanc ; on a déterminé la proportion de l'hydrosilicate de magnésie d'après la quantité de silice donnée par l'analyse.

- HYDROCARBONATE. — L'hydrocarbonate a été trouvé seulement dans le New-Jersey, sous forme d'aiguilles très-déliées, recouvrant la magnésie hydratée ; il y a probablement mélange en proportions variables des deux espèces minérales, car il est impossible de représenter par des formules simples les nombres donnés par les diverses analyses qui ont été faites. La disposition des aiguilles à la surface de l'hydrate paraît d'ailleurs indiquer que

le minéral est un produit d'altération, résultant de l'action exercée sur l'hydrate par des eaux chargées d'acide carbonique ; il n'y a donc rien d'étonnant à ce que les nombres obtenus ne correspondent pas à une composition définie.

DOLOMIE. — Le carbonate double de chaux et de magnésie existe dans la nature en cristaux parfaitement nets, en masses considérables, dont la texture est saccharoïde ou grenue, en couches à texture compacte ou terreuse. Il est mélangé avec le carbonate de chaux dans des proportions très-variables dans diverses couches calcaires des terrains stratifiés.

Les cristaux présentent un assez grand nombre de formes différentes, qui dérivent d'un rhomboèdre dont l'angle est de $106^{\circ}15'$. Les cristaux existent à peu près exclusivement dans des filons, dans les Alpes, en Cornouailles, au Mexique, etc. Ils se distinguent du carbonate de chaux cristallisé par une dureté un peu plus grande, par une densité plus forte, et principalement parce qu'ils font avec les acides étendus une effervescence beaucoup plus lente ; c'est là, du reste, un caractère de la dolomie qui se retrouve dans toutes les variétés de texture. Dans un certain nombre de cristaux bien nets on a trouvé seulement de l'acide carbonique, de la chaux et de la magnésie, dans les proportions que représente la formule $\text{CO}^2.\text{CaO} + \text{CO}^2.\text{MgO}$; mais dans plusieurs autres, les analyses ont indiqué la présence des protoxydes de fer et de manganèse, qui paraissent remplacer des quantités correspondantes de chaux et de magnésie.

La dolomie saccharoïde, analogue au marbre pour son aspect, en diffère beaucoup par la texture ; les grains sont des cristaux très-nets, et ne sont pas enchevêtrés les uns dans les autres comme ceux du marbre ; sous cette texture la dolomie possède quelquefois un peu de flexibilité, mais elle a toujours peu de solidité. Elle existe dans les Alpes, dans les Pyrénées, etc., en masses considérables, qui proviennent presque certainement du métamorphisme de bancs calcaires. La composition de la dolomie saccharoïde est la même que celle de la dolomie en cristaux de dimensions appréciables ; cependant elle contient assez souvent, en mélange intime, une certaine quantité d'argile ferrugineuse.

La dolomie à texture grenue forme des couches puissantes dans la partie inférieure du lias, et dans quelques parties des terrains

crétacés; elle diffère par son origine de la dolomie saccharoïde; elle a certainement été déposée sur place, comme les calcaires et les argiles avec lesquels elle est stratifiée. Les grains très-petits ne sont pas nettement cristallisés; ils ont un éclat particulier, et la roche est presque toujours criblée de petites cavités qui lui donnent une apparence spéciale. La dolomie grenue est presque partout colorée en gris plus ou moins jaunâtre; sa densité est notablement plus grande que celle du calcaire. La composition des grains isolés est la même que celle de la dolomie en cristaux; la roche elle-même contient fréquemment une proportion appréciable d'argile ferrugineuse, ou même d'argile manganésifère.

La dolomie à texture compacte ou terreuse se présente également en couches plus ou moins puissantes dans le lias, et ne peut être distinguée du calcaire que par sa densité, presque toujours beaucoup plus forte, et par la lenteur de l'effervescence que déterminent les acides étendus. Elle est assez fréquemment mélangée d'argile ferrugineuse, de sable quartzueux et de calcaire.

Les calcaires magnésiens et dolomitiques, qui sont indiqués dans divers terrains stratifiés, doivent être considérés comme contenant, à l'état de mélange plus ou moins intime et régulier, du calcaire et de la dolomie; ils contiennent presque toujours du sable quartzueux, de l'argile, de l'oxyde de fer, et quelquefois de l'oxyde de manganèse.

Nous citerons comme exemples la composition de quelques échantillons de dolomie.

	(1)	(2)	(3)
Chaux.....	30,00.....	30,40.....	32,40
Magnésie.....	22,40.....	21,50.....	14,55
Oxydes de fer et de manganèse..	».....	0,90.....	2,40
Quartz et argile.....	».....	».....	4,00
Eau et acide carbonique.....	47,00.....	47,00.....	46,20
	<u>99,40.....</u>	<u>99,80.....</u>	<u>99,55</u>

(1) Dolomie de *Bourbonne-les-Bains*, en cristaux parfaitement nets et incolores; elle ne contient pas la plus petite trace d'oxyde de fer.

(2) Dolomie de *Guanaxato* (Mexique), en cristaux rhomboédriques, incolores et très-nets; elle contient une faible proportion de protoxyde de fer.

(3) Dolomie compacte, en couches puissantes dans les marnes irisées, servant de castine à l'usine de *Varigney* (Haute-Saône); elle est à peine colorée, bien qu'elle contienne une quantité notable d'oxydes de fer et de manganèse; elle est très-dure et tellement pesante, qu'on suppose *à priori* qu'elle doit contenir de la strontiane ou de la baryte.

ANALYSE. — Il ne nous paraît pas utile d'insister longuement sur les analyses de ces diverses espèces minérales qui renferment de la magnésie et de l'acide carbonique; un seul exemple suffira pour faire comprendre comment il convient d'opérer dans chaque cas particulier. Nous exposerons l'analyse d'un calcaire magnésien, mélangé d'argile ferrugineuse et manganésifère.

On détermine ensemble l'eau et l'acide carbonique, en calcinant fortement un poids connu du minéral; il faut opérer sous le moufle d'un four de coupelle, ou dans une atmosphère oxydante, lorsque l'échantillon paraît contenir des matières bitumineuses. La perte de poids est portée au tableau de l'analyse comme représentant la somme des matières volatiles ou combustibles.

Cette désignation n'est pas tout à fait rigoureuse quand il s'agit de dolomie contenant des carbonates de protoxydes de fer et de manganèse, car ces deux oxydes sont transformés pendant la calcination en sesquioxyde de fer et en oxyde rouge de manganèse. L'approximation obtenue est, du reste, parfaitement suffisante pour le cas spécial que nous considérons ici, pour l'analyse d'un calcaire magnésien. La détermination séparée de l'acide carbonique est également sans importance; il serait, au contraire, très-utile de l'effectuer si on opérait sur une dolomie cristallisée.

Pour évaluer l'argile et les bases on attaque 2 ou 3 grammes du minéral par l'acide azotique très-étendu, en ayant soin de chauffer très-peu; en prenant ces précautions on arrive assez souvent à dissoudre la chaux, la magnésie, les oxydes de fer et de manganèse, sans décomposer l'argile; on reçoit la partie insoluble sur un filtre; on la pèse après l'avoir lavée, séchée et calcinée; la liqueur azotique est ensuite traitée comme nous allons l'indiquer.

Cette manière d'opérer présente un inconvénient: on n'est averti par aucun caractère net de l'attaque partielle de l'argile, et dans ce cas la liqueur azotique contient un peu de silice et

d'alumine ; de plus on est exposé à ne pas dissoudre en totalité les oxydes de fer et de manganèse, et l'on ne s'aperçoit de leur dissolution incomplète qu'après avoir calciné la partie insoluble. Il vaut donc mieux, en général, traiter le calcaire magnésien proposé comme si l'argile était partiellement attaquée par l'acide azotique. Lorsque l'acide a dissous les oxydes on évapore à sec, et on reprend par l'acide azotique. La matière insoluble est lavée à l'eau bouillante, séchée, calcinée et pesée. Elle contient l'argile qui a résisté à l'action de l'acide, plus la silice provenant de la partie de l'argile que l'acide azotique a décomposée. La liqueur azotique renferme un peu d'alumine, les oxydes de fer et de manganèse, la chaux et la magnésie.

On l'évapore à sec ; on chauffe le résidu jusqu'à 180 degrés environ, de manière à décomposer complètement les azotates de fer, de manganèse et d'alumine ; on pulvérise la matière ainsi desséchée, puis on la fait chauffer à peu près à 100 degrés et pendant au moins vingt-quatre heures, dans une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque. La chaux et la magnésie se dissolvent seules ; l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse restent indissous. Après avoir filtré, et lavé la partie insoluble avec de l'eau bouillante, il reste à faire : d'un côté la séparation et les dosages de l'alumine et des oxydes métalliques ; de l'autre côté, la détermination de la chaux et de la magnésie. Pour ce dernier point nous avons donné précédemment toutes les indications nécessaires. La séparation des oxydes de fer et de manganèse, et de l'alumine, sera décrite dans la quatrième partie de notre ouvrage.

Observation. — Lorsqu'on cherche à déterminer la composition minéralogique d'une dolomie cristallisée, dans laquelle on reconnaît par l'analyse des proportions un peu notables de fer et de manganèse, on doit chercher à s'assurer si les deux métaux sont en totalité à l'état de protoxydes. Les moyens dont on dispose sont assez imparfaits ; le plus simple est encore la détermination aussi exacte que possible de l'acide carbonique, et la comparaison du nombre obtenu avec les bases dosées dans l'analyse ; le calcul indique *approximativement* si l'acide carbonique est en excès relativement à la chaux et à la magnésie, et si de plus il est en quantité suffisante pour former des carbonates neutres avec les protoxydes.

HYDROSILICATE DE MAGNÉSIE. — MAGNÉSITE.

La *magnésite* existe en couches dans les terrains tertiaires d'eau douce, en France, en Espagne, en Italie, etc.; on la trouve également en veines dans la serpentine, notamment à *Baldissero*, en Piémont. On ne la connaît pas encore en cristaux; elle est ordinairement terreuse, blanche ou légèrement colorée en rose, en gris, en violet; elle est presque toujours poreuse et très-légère. On remarque de très-grandes différences de porosité, de densité et de composition entre les magnésites de diverses provenances; on emploie sous le nom d'*écume de mer* seulement celles qui sont blanches et très-légères.

Dans plusieurs gisements, par exemple à *Vallecas*, près de Madrid, et à *Chenevières*, près de Paris, la magnésite est très-pure, mélangée seulement avec une quantité très-faible de sable quartzeux ou d'argile; sa composition est assez exactement représentée par la formule $\text{SiO}^2 \cdot \text{MgO} + 2\text{HO}$. Mais dans plusieurs autres localités la magnésite est colorée par des matières organiques; elle contient de l'alumine, des oxydes de fer et de manganèse; elle est mélangée avec des proportions variables de carbonate de magnésie.

La magnésite est assez difficilement attaquée par l'acide chlorhydrique et par l'acide azotique concentrés; elle l'est plus facilement par l'acide sulfurique.

Voici la composition trouvée pour quelques échantillons :

	(1)	(2)	(3)
Silice.....	54,16.....	51,55.....	54,00
Magnésie.....	23,75.....	33,72.....	20,55
Alumine.....	»	0,15.....	»
Oxyde de fer.....	»	0,50.....	2,35
Oxyde de manganèse.....	»	1,55.....	»
Eau et matières organiques..	20,05.....	12,50.....	22,35
Sable quartzeux.....	1,50.....	»	»
	<u>99,26.....</u>	<u>99,77.....</u>	<u>99,25</u>

(1) Magnésite de *Chenevières*, blanche et poreuse; l'échantillon analysé ne paraît pas contenir de matières organiques.

(2) Magnésite de *Langbanshyttan* (Suède); elle diffère notablement de la précédente pour la composition chimique; elle est beaucoup plus dense. Ces différences la font considérer par quel-

ques minéralogistes comme une espèce spéciale, à laquelle on a donné le nom d'*aphrodite*.

(3) Magnésite des environs de *Quincy* : elle est colorée en rouge fleur de pêcher par une matière organique ; sa composition diffère très-peu de celle de la magnésite dont nous avons donné précédemment la formule, en considérant l'oxyde fer comme du protoxyde qui remplace une proportion correspondante de magnésie.

ANALYSE. — L'analyse de la magnésite se fait en deux opérations séparées : dans l'une on évalue l'eau et les matières organiques ¹ d'après la perte éprouvée par la calcination ; dans l'autre on détermine la silice et les bases ; nous ne nous occuperons que de ces dosages.

Le poids de magnésite sur lequel il faut opérer dépend de la pureté du minéral. Lorsqu'il contient seulement de l'acide silicique et de la magnésie, on peut obtenir la composition assez exacte en traitant 1 gramme ou tout au plus 2 grammes ; ce poids est insuffisant lorsqu'on doit évaluer de faibles proportions d'alumine, d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse ; il faut prendre 4 et même 5 grammes de minéral. La couleur plus ou moins rougeâtre de la magnésite calcinée fait connaître la présence des oxydes métalliques, et par suite s'il est nécessaire d'opérer sur un poids fort ou faible.

Le minéral parfaitement porphyrisé est traité par l'acide chlorhydrique pur et concentré. On favorise l'action de l'acide en chauffant à 50 ou 60 degrés ; quand l'attaque paraît complète on évapore progressivement à sec, en prenant les précautions déjà indiquées (vol. I) pour éviter les projections ; elles sont d'autant plus à craindre que la silice se sépare sous forme de gelée. On reprend ensuite par l'acide chlorhydrique un peu étendu. La silice reste seule insoluble, on la pèse après l'avoir lavée avec de l'eau bouillante, puis séchée et calcinée.

Avant de procéder à l'analyse de la liqueur acide, il est prudent de vérifier que le silicate a été complètement attaqué ; à cet effet on fait chauffer doucement la silice dans une dissolution étendue

¹ Lorsque le minéral contient du carbonate de magnésie, ce dont on s'aperçoit aisément à l'effervescence produite par l'acide, la perte par calcination comprend en outre l'acide carbonique ; il faut alors une troisième opération pour évaluer séparément cet acide. D'après son poids on calcule la proportion de la dolomie.

de potasse, et on observe si elle se dissout intégralement. Dans ce cas on peut continuer l'analyse; dans le cas contraire, il faut recommencer l'attaque, en fondant préalablement la magnésite avec une fois et demie ou deux fois son poids de carbonate de soude. On introduit ainsi dans la liqueur chlorhydrique une proportion considérable de chlorure de sodium, qui rend les lavages beaucoup plus longs, et le dosage de la magnésie un peu plus difficile. La série des opérations est du reste la même, et nous supposerons qu'on n'a pas eu besoin de recourir à cette fusion préalable avec le carbonate alcalin.

On traite la liqueur chlorhydrique par l'ammoniaque, qui précipite l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse, entraînant une proportion notable de magnésie.

On conserve la liqueur ammoniacale jusqu'à ce qu'on ait pu lui réunir la portion précipitée de la terre alcaline.

Le précipité produit par l'ammoniaque, lavé longtemps à l'eau bouillante, est séché et séparé du filtre; le papier seul est brûlé, les cendres sont réunies aux oxydes desséchés. Cette matière, contenant : oxydes de fer et de manganèse, alumine et magnésie, est traitée comme nous l'avons déjà indiqué plusieurs fois : attaque par l'acide azotique, évaporation à sec, décomposition des azotates à 180 degrés, reprise par l'azotate d'ammoniaque. La partie insoluble contient seulement l'alumine avec les oxydes de fer et de manganèse; on la soumet à la série d'opérations que nous exposerons plus tard, pour séparer et doser les trois oxydes. La dissolution d'azotate d'ammoniaque contient toute la magnésie qui avait été entraînée par l'alumine et les oxydes métalliques; on la mélange avec la première liqueur ammoniacale; on vérifie l'absence de la chaux en versant un peu d'oxalate d'ammoniaque; on précipite enfin la magnésie par le phosphate de soude; la terre alcaline est dosée à l'état de phosphate.

BORATES DE MAGNÉSIE.

On trouve dans un très-petit nombre de localités le borate anhydre et le borate hydraté; on les désigne en minéralogie sous les noms de *boracite* et d'*hydroboracite*.

Le borate anhydre se présente en cristaux dans les gypses intercalés dans le terrain crétacé, à *Luneburg* (Brunswick), à *Segeberg*

(Holstein), etc.; les cristaux sont ordinairement des cubes plus ou moins modifiés sur les angles et sur les arêtes; les modifications sont presque toujours dissymétriques. Les clivages sont difficiles et parallèles aux faces de l'octaèdre. Les cristaux sont d'un blanc légèrement grisâtre, translucides et même quelquefois opaques; ils sont assez durs pour rayer le verre; l'acide azotique et l'acide chlorhydrique étendus les dissolvent avec facilité.

Certains cristaux de boracite ne contiennent que de la magnésie et de l'acide borique; d'autres, au contraire, renferment, à l'état de mélange intime, du sulfate de chaux et de l'argile ferrugineuse. Les analyses qui ont été faites jusqu'à présent ne conduisent à aucune formule simple pour représenter la composition de cette espèce minérale; de plus, les nombres obtenus par différents chimistes ne sont pas concordants; la proportion indiquée pour la magnésie varie entre 30 et 34 pour 100.

Le borate hydraté n'a encore été signalé qu'en Sibérie; il se présente en petites masses fibreuses, d'un beau blanc, douées d'un éclat nacré, à peine plus dures que le gypse; elles se dissolvent très-aisément dans les acides azotique et chlorhydrique; quelques échantillons sont colorés en rouge et contiennent de l'oxyde de fer.

L'hydroboracite parfaitement blanche renferme de l'acide borique, de la magnésie, de la chaux et de l'eau, dans des proportions assez singulières; les proportions d'oxygène contenues dans l'acide, dans les bases et dans l'eau, sont entre elles dans le rapport de 4 : 1 : 3.

Nous citerons les résultats des analyses faites sur deux échantillons d'hydroboracite de Sibérie; elles ont été faites par deux chimistes différents, et cependant les nombres obtenus présentent une concordance remarquable.

Acide borique.....	49,57.....	49,22
Magnésie.....	10,57.....	10,71
Chaux.....	13,52.....	13,74
Eau.....	26,34.....	26,33
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

ANALYSE. — L'analyse des borates de magnésie offre comme principale difficulté l'évaluation de l'eau et de l'acide borique; ce dernier ne peut être déterminé que par différence; l'eau est elle-

même évaluée d'après la perte de poids éprouvée par calcination. On ne peut obtenir pour l'eau qu'une approximation douteuse, parce qu'en se vaporisant elle entraîne toujours une portion de l'acide borique, même quand on a soin de mélanger intimement le minéral, bien porphyrisé, avec un poids connu d'oxyde de plomb (voir t. I, chap. xiv).

Les erreurs commises dans l'évaluation de l'eau et dans les dosages des bases se reportent en entier sur l'acide borique. De plus, les échantillons qui renferment de l'argile ne donnent à l'analyse que des résultats encore plus incertains que ceux obtenus par les borates de magnésie purs, parce que la présence de l'argile apporte des difficultés nouvelles à la détermination des bases.

Nous prendrons pour exemple l'analyse d'un échantillon de borate de magnésie contenant, à l'état de mélange, de l'argile et du sulfate de chaux, renfermant en outre de l'acide borique, de la chaux, de la magnésie, et peut-être de l'eau combinée avec le borate, indépendamment de celle qui appartient au sulfate de chaux et à l'argile.

Il faut pouvoir disposer d'un poids un peu grand du minéral, car on ne parvient à déterminer approximativement sa composition qu'à la suite de plusieurs séries d'opérations, qui doivent être faites sur des parties différentes de la matière proposée.

Sulfate de chaux. — Pour évaluer le sulfate de chaux, on doit traiter par l'eau plusieurs grammes du minéral parfaitement porphyrisé, laisser en contact pendant au moins deux jours, en agitant fréquemment, filtrer, puis doser le sulfate de chaux dans la liqueur. Cette recherche ne peut pas être faite quand on opère sur des cristaux de boracite; le minéral cristallisé étant assez rare on n'a pas la faculté d'en consacrer un poids suffisant à la détermination du sulfate alcalin terreux, dont la proportion est certainement très-faible.

Argile. — L'évaluation de l'argile doit être faite également sur un poids un peu fort; on traite par l'eau simplement acidulée par l'acide azotique, et on filtre dès que l'on suppose que le borate et le sulfate de chaux ont été dissous. On pèse l'argile insoluble, après l'avoir lavée à l'eau bouillante, séchée et calcinée.

Dans cette série d'opérations on est exposé à commettre des erreurs diverses. On doit chercher à employer l'acide assez étendu

pour ne pas attaquer l'argile, et on doit craindre de ne pas dissoudre entièrement le borate et le sulfate de chaux. De plus, l'argile se délaye souvent dans l'eau en particules tellement fines, qu'on ne parvient pas à les recevoir entièrement sur le filtre : elles passent à travers les pores du papier pendant les lavages à l'eau bouillante. Le nombre obtenu par l'argile doit donc être considéré seulement comme une approximation.

Ayant ainsi déterminé le sulfate de chaux et l'argile, on doit calculer la proportion d'eau qui leur est combinée; le calcul est facile pour le sulfate de chaux, pour lequel on peut admettre 2 équivalents d'eau pour 1 équivalent de sulfate. Il n'en est pas de même pour l'argile; il n'est possible de connaître la proportion d'eau qu'elle renferme très-probablement que si on possède un échantillon d'argile pure, provenant du même gisement que le minéral proposé.

Évaluation de l'eau. — On évalue l'eau totale que renferme le borate en calcinant un poids déterminé du minéral porphyrisé, intimement mélangé avec une quantité connue d'oxyde de plomb.

La perte de poids doit être considérée comme représentant l'eau vaporisée, bien qu'on ne puisse être certain de retenir la totalité de l'acide borique, même en employant un grand excès d'oxyde métallique. De l'eau totale, ainsi déterminée, on retranche celle qui doit être combinée avec le sulfate de chaux et avec l'argile, et on en déduit par différence la proportion d'eau qui entre dans la composition du borate. Lorsque le nombre obtenu est très-petit on ne peut savoir avec certitude si le borate est anhydre ou hydraté, car les causes d'erreur sont nombreuses, et se reportent en entier sur l'eau qui pourrait être attribuée au borate.

Dosage des bases. — Pour déterminer les bases il est nécessaire de se débarrasser d'abord de l'acide borique; on opère sur 1 ou 2 grammes, suivant la pureté présumée du borate. On traite le minéral porphyrisé par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, dans une capsule de platine, et sous une cheminée tirant avec activité. On évapore à sec, et on chauffe le résidu au rouge sombre jusqu'à l'expulsion complète de l'acide sulfurique en excès.

La silice de l'argile et l'acide borique du borate sont volatilisés en totalité; il reste dans la capsule les sulfates de toutes les bases, alumine de l'argile, chaux du sulfate, chaux et magnésie du borate. On détache les sulfates de la capsule, on les pulvérise, et on

les fait chauffer pendant au moins douze heures dans une dissolution concentrée de carbonate de soude; on lave longtemps à l'eau bouillante l'alumine et les carbonates. On dissout dans l'acide azotique étendu, puis on procède à la séparation et au dosage des bases par les procédés indiqués déjà plusieurs fois.

Le mode de transformation des sulfates par l'action d'une dissolution concentrée de carbonate de soude laisse beaucoup à désirer dans le cas actuel. La chaux seule reste nettement insoluble à l'état de carbonate; l'alumine se dissout en faible proportion dans la liqueur alcaline; la magnésie, qui est la base dominante des sulfates, est presque toujours dissoute en proportion très-notable. Il est donc indispensable de prendre le poids des sulfates calcinés au rouge sombre, avant de les traiter par le carbonate alcalin, et de plus de doser exactement l'acide sulfurique dans la liqueur alcaline. On obtient de cette manière la somme des poids des trois bases, et on peut corriger le poids obtenu pour la magnésie; la seule incertitude appréciable qui pèse sur cette correction provient de l'inexactitude du dosage de l'alumine.

Dans le tableau de l'analyse on doit avoir soin de distinguer dans la chaux totale la partie qui se trouve à l'état de sulfate, et qui est évaluée séparément. L'acide borique est toujours calculé par différence.

PHOSPHATE DE MAGNÉSIE.

Le phosphate de magnésie est un minéral très-rare; on l'a trouvé en petits cristaux dans des veines quartzueuses à *Hollegraben* (dans le Salzbourg) et aux États-Unis. Les cristaux présentent des modifications très-nombreuses et dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique. Ils sont d'une couleur jaune un peu orangée, et d'une faible dureté. L'acide azotique étendu les dissout très-facilement. Ils contiennent, outre l'acide phosphorique et la magnésie, du fluor et des oxydes de fer et de manganèse.

Nous citerons les nombres donnés par l'analyse d'un seul échantillon :

Acide phosphorique.....	41,75
Magnésie.....	46,60
Oxydes de fer et de manganèse.....	5,00
Fluor.....	6,50
	<hr/>
	99,85

ANALYSE. — L'analyse du minéral exige deux séries d'opéra-

tions, l'une pour doser le fluor, l'autre pour déterminer l'acide phosphorique et les bases. Chacune d'elles est faite sur un poids très-faible de matière ; c'est une condition très-défavorable à l'exactitude des résultats, mais elle est rendue obligatoire par la rareté de cette espèce minérale.

Pour ce qui concerne le dosage du fluor, nous renverrons aux détails que nous avons donnés dans notre premier volume, au chapitre consacré au fluor ; nous insisterons un peu sur la détermination de l'acide phosphorique et des oxydes.

Le minéral est attaqué par l'acide sulfurique faible, dans une capsule de platine ; lorsque la dissolution est complète on évapore, en élevant peu à peu la température jusqu'au moment où les premières vapeurs d'acide sulfurique se font remarquer. On laisse alors refroidir, et on fait passer la liqueur acide dans une grande fiole ; on lave la capsule avec une dissolution un peu étendue de sulfate d'ammoniaque, en employant le moins possible de cette dissolution.

On laisse en repos pendant quelques heures, puis on ajoute au moins autant d'alcool que la fiole contient de liquide ; on bouche et on laisse l'alcool agir pendant au moins douze heures. L'alcool précipite toute la magnésie à l'état de sulfate double ammoniacal, mélangé d'une proportion plus ou moins grande de sulfate d'ammoniaque, et de sulfates de fer et de manganèse.

La séparation de la magnésie et de l'acide phosphorique est assez nette lorsque l'acide sulfurique a été employé en excès suffisamment faible ; la proportion convenable de l'acide sulfurique est bien difficile à apprécier, c'est là le point délicat de la méthode.

Le précipité est lavé, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre, avec de l'alcool étendu tout au plus d'un volume d'eau égal au sien. La liqueur alcoolique contient tout l'acide phosphorique, un peu d'acide sulfurique libre et une partie des sulfates de fer et de manganèse. Pour doser l'acide phosphorique et les oxydes, il faut d'abord étendre de beaucoup d'eau, chasser l'alcool par la chaleur, précipiter les deux métaux à l'état de sulfures par l'ammoniaque et le sulfhydrate, et enfin précipiter l'acide phosphorique par le sulfate double de magnésie et d'ammoniaque. Nous avons indiqué (t. I^{er}) les précautions qu'il faut prendre pour obtenir un dosage approximatif.

Les sulfures de fer et de manganèse, lavés avec de l'eau chargée de sulfhydrate, sont dissous dans l'acide chlorhydrique étendu ; la liqueur acide est réunie ultérieurement à celle qui contient la portion des oxydes de fer et de manganèse précipités avec la magnésie.

Le précipité de sulfates produit par l'alcool, séché, séparé du filtre, et réuni aux cendres du papier (lequel est brûlé seul), est mélangé avec sept à huit fois son poids de carbonate de soude pur, et fondu dans un creuset en platine, autant que possible dans une atmosphère peu oxydante ; la température doit être élevée très-progressivement, et portée jusqu'au rouge vif. Après refroidissement brusque dans l'eau, on sépare le creuset et on fait chauffer jusqu'à l'ébullition. La magnésie, l'oxyde de fer, et une partie de l'oxyde de manganèse restent insolubles ; la liqueur contient les sels alcalins et toujours une certaine quantité de manganèse à l'état de manganate. On s'aperçoit facilement à la coloration de la liqueur si elle renferme une quantité appréciable de manganèse, et dans ce cas il faut chercher à le précipiter ; cela n'est pas facile, ainsi que nous l'exposerons plus tard, aussi est-on presque obligé de le négliger. La formation du manganate pendant la fusion avec le carbonate alcalin dépend principalement de l'accès plus ou moins facile de l'air dans le creuset, et c'est pour la réduire autant que possible que nous avons recommandé de faire la fusion dans une atmosphère peu oxydante.

Le mélange de magnésie avec les oxydes de fer et de manganèse, lavé à l'eau bouillante, est traité par l'acide azotique ; la liqueur est évaporée à sec ; le résidu est chauffé à 180 degrés, puis repris par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque. La magnésie, contenue seule dans la liqueur, est précipitée par le phosphate de soude. Les oxydes de fer et de manganèse sont dissous dans l'acide chlorhydrique, et, les deux liqueurs acides qui contiennent ces oxydes étant réunies, on procède à la séparation et au dosage de l'oxyde de fer et de l'oxyde de manganèse.

Observation.— La transformation du sulfate de magnésie en magnésic caustique réussit assez bien par fusion avec une proportion un peu forte de carbonate de soude ; en reprenant par l'eau, on ne dissout pas une quantité appréciable de magnésie. Il n'en est pas de même quand on opère par-voie humide ; le sulfate est transformé en carbonate, et ce dernier se dissout par-

tiellement dans la dissolution un peu concentrée de carbonate alcalin. Les deux procédés offrent du reste tous les deux des inconvénients; par voie humide, on est exposé à ne pas laisser toute la magnésie indissoute; en opérant par voie sèche, on perd un peu d'oxyde de manganèse.

SULFATE DE MAGNÉSIE.

Le sulfate de magnésie existe en dissolution dans un certain nombre d'eaux minérales, et dans les dépôts formés par l'évaporation de ces eaux. On le trouve sous forme d'efflorescences aux affleurements et dans l'intérieur des travaux exécutés dans les filons qui renferment des sulfures métalliques et de la dolomie; il est alors très-impur, mélangé de sulfate de chaux et de divers sulfates. Il se présente en masses fibreuses un peu puissantes, ou même en filons, dans un petit nombre de localités, à *Catalayud* (en Espagne), à *Fiton* (dans le département de l'Aude), etc. Le sulfate de magnésie natif est blanc, translucide, assez fragile; cependant on le connaît en fibres très-déliées, un peu flexibles. Il est entièrement soluble dans l'eau.

Le sulfate de magnésie en masses fibreuses ou en filons est toujours mélangé de sulfate de chaux; les deux sels sont neutres et hydratés; celui de magnésie paraît contenir 6 équivalents d'eau et répondre à la formule $\text{SO}^3.\text{MgO} + 6\text{HO}$.

Le sulfate qui provient d'altération par les agents atmosphériques est beaucoup plus impur, le mélange des autres sulfates est toujours très-irrégulier, et il n'y a aucun intérêt scientifique à en faire l'analyse. Dans les dépôts produits par l'évaporation des eaux minérales, le sulfate de magnésie est accompagné de sels très-divers; l'analyse de ces matières peut avoir de l'importance lorsqu'on cherche à les utiliser en médecine.

Nous citerons ici comme seul exemple la composition du sulfate de magnésie de *Fiton*.

Magnésie.....	16,20
Chaux.....	2,00
Acide sulfurique.....	37,00
Eau.....	44,20
	<hr/>
	99,40

Ces nombres correspondent à une proportion d'eau un peu moindre que celle énoncée dans la formule $\text{SO}^3.\text{MgO} + 6\text{HO}$.

ANALYSE. — L'analyse du sulfate de magnésie peut être faite très-simplement.

Dans une première opération, calcination au rouge, on détermine l'eau par la perte de poids; on obtient en même temps la somme des poids des sulfates.

Dans une seconde opération, on dose l'acide sulfurique. On dissout 1 gramme du minéral dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, on verse du chlorure de barium dans la liqueur, on pèse le sulfate de baryte après l'avoir lavé, purifié et calciné.

Pour évaluer la chaux et la magnésie, il est bon d'opérer sur 2 ou même 3 grammes, à cause de la proportion très-faible de la chaux. On dissout dans l'eau, on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque, du sel ammoniac, et plus tard de l'ammoniaque. Le précipité d'oxalate de chaux, lavé longtemps à l'eau bouillante, est séché et calciné; on considère comme chaux caustique le produit de la calcination. Cependant il retient encore au moins des traces d'acide sulfurique, et pour avoir un dosage très-exact de la chaux, il faudrait transformer la chaux caustique en sulfate; mais, si on réfléchit que son poids est très-faible et que l'acide sulfurique retenu par l'oxalate calciné n'est lui-même qu'une fraction assez petite de ce poids, on peut se convaincre que la transformation est réellement peu utile.

La magnésie est ensuite précipitée par le phosphate de soude. Il ne faut jamais négliger de calculer la magnésie par différence d'après les nombres obtenus pour les sulfates, pour l'acide sulfurique et pour la chaux. Cette évaluation est certainement plus exacte que celle donnée par la pesée directe du phosphate de magnésie, et sert à corriger le dosage.

SULFATE DE MAGNÉSIE EMPLOYÉ COMME RÉACTIF.

Le seul sel de magnésie employé comme réactif dans les analyses est le sulfate; il sert exclusivement à précipiter l'acide phosphorique et l'acide arsénique, dans les circonstances déjà décrites. On opère toujours dans des liqueurs ammoniacales, et on évite la précipitation partielle de la magnésie par l'ammoniaque, en ajoutant au sulfate un excès suffisant de sel ammoniac. Le réactif que livrent les fabriques de produits chimiques est ordinairement d'une pureté convenable, et on l'emploie presque toujours sans

l'essayer préalablement. Le seul corps étranger, nuisible aux opérations, qu'il puisse contenir est le sulfate de chaux ; lorsque ce sel existe en proportion très-faible, sa présence peut à peine être considérée comme ayant de l'influence sur l'exactitude des dosages. Lorsqu'il est en quantité un peu grande, on s'en aperçoit immédiatement au précipité blanc, insoluble dans le sel ammoniac que produit l'ammoniaque.

Le sulfate de magnésie contenant du sulfate de chaux peut être à peu près purifié par des cristallisations successives ; cependant on ne parvient que très-difficilement à lui enlever par ce moyen les dernières traces de sulfate de chaux.

Pour obtenir le sulfate rigoureusement pur, il faut traiter par l'acide sulfurique purifié la magnésie préparée avec les mêmes soins que s'il s'agissait d'une analyse, évaporer à sec pour chasser l'excès d'acide, reprendre par l'eau, et faire cristalliser.

Les dosages des acides phosphorique et arsénique pour lesquels le sulfate de magnésie est employé, ne comportent pas un degré d'exactitude tel qu'il soit nécessaire d'avoir le réactif tout à fait pur.

MÉTAUX TERREUX.

CHAPITRE VIII

ALUMINIUM. $Al=170,90$.

L'aluminium métallique est beaucoup plus connu que les métaux alcalins terreux; on en fabrique maintenant une certaine quantité dans diverses usines, par des méthodes fort analogues à celles qu'on suit dans les laboratoires pour les préparations en petit. Le prix du métal est encore fort élevé, ce qui empêche de l'employer à un certain nombre d'usages auxquels il serait propre d'après ses propriétés remarquables.

L'aluminium livré par les fabriques est rarement pur; il contient presque toujours de faibles proportions de divers corps, dont il est difficile de déterminer exactement la nature, et qui influent notablement sur ses qualités industrielles.

Ce métal forme avec l'oxygène un seul composé, l'*alumine*, auquel on attribue la composition des sesquioxydes. On peut même admettre l'existence d'un protoxyde d'après quelques faits chimiques, dont il serait impossible de donner l'explication dans toute autre hypothèse; mais ce corps n'a pas encore été isolé, on ne l'a pas obtenu d'une manière certaine engagé dans des composés simples.

L'aluminium ne paraît avoir qu'une très-faible affinité pour le soufre; on n'est pas arrivé à transformer complètement l'alumine en sulfure; même en employant les agents les plus énergiques de sulfuration: le sulfure est très-peu stable en présence de l'eau; il dégage de l'hydrogène sulfuré au contact de l'air humide.

L'aluminium a beaucoup d'affinité pour le chlore, avec lequel

il forme un seul composé, soluble dans l'eau, volatil, et susceptible de se combiner avec les chlorures alcalins.

L'aluminium se combine avec la plus grande facilité avec le silicium, le bore, et la plupart des métaux. Ainsi, lorsqu'on chauffe un peu fortement le métal dans un creuset de terre, il se trouve renfermer au bout de peu de temps une proportion très-notable de silicium. Plusieurs alliages de l'aluminium possèdent des propriétés remarquables, qui leur assignent des applications industrielles importantes aussitôt qu'on sera parvenu à fabriquer le métal à peu près pur, à un prix peu élevé, et par des procédés réellément métallurgiques.

L'alumine existe en grande abondance dans la nature, isolée et principalement à l'état de combinaison avec l'acide silicique. Elle entre comme base essentielle dans un certain nombre de produits employés dans l'industrie; elle se trouve également dans les laitiers des hauts fourneaux, dans les scories, etc.

§ 1. — Alumine. Al^2O^3 .

L'alumine anhydre et fortement calcinée est tout à fait insoluble dans l'eau, et ne se combine pas avec elle : celle qu'on obtient dans les opérations analytiques est blanche, très-poreuse, analogue jusqu'à un certain point, et seulement quand elle n'a pas été produite par la calcination de l'azotate, avec la silice calcinée. Elle est très-hygrométrique ; exposée à l'air humide, elle attire en très-peu d'instant une proportion très-appreciable d'eau atmosphérique. Dans cette absorption il n'y a pas combinaison, l'alumine se comporte seulement comme corps poreux ; mais elle retient l'eau avec une grande persistance, et on ne peut l'en débarrasser entièrement qu'en la chauffant assez longtemps, à une température supérieure à 100 degrés. La pesée exacte de l'alumine dans les analyses exige les mêmes précautions que celle de la silice : après une forte calcination elle doit être refroidie dans une atmosphère parfaitement desséchée.

L'alumine forme avec l'eau deux combinaisons : l'hydrate qui est obtenu dans les conditions ordinaires, par précipitation, contient 2 équivalents d'eau pour 3 équivalents d'alumine ; sa composition est représentée par la formule $Al^2O^3 + 2HO$.

L'hydrate est très-volumineux et gélatineux au moment où il

est produit; il retient avec une grande persistance une partie des sels et de tous les corps qui se trouvent dans la liqueur de laquelle il est précipité. Il manifeste en outre des affinités chimiques très-énergiques pour les alcalis, les terres alcalines, en général pour tous les protoxydes, pour un certain nombre de matières organiques, notamment pour les matières colorantes.

Cette propriété a des applications industrielles, sur lesquelles nous ne devons pas insister ici : elle rend dans les analyses le lavage et la purification de l'alumine d'une extrême difficulté. L'hydrate d'alumine est insoluble dans l'eau, à peu près nettement insoluble dans l'ammoniaque, dans les sels ammoniacaux, dans la plupart des autres dissolutions salines.

Cependant cette insolubilité présente des variations jusqu'à présent inexplicables. Dans certaines circonstances, par exemple quand l'alumine se trouve en quantité un peu grande dans une dissolution azotique, l'ammoniaque la précipite à peu près complètement; après lavage convenable et calcination du précipité on retrouve à très-peu près le poids d'alumine sur lequel on a opéré. Au contraire, lorsqu'on traite par le même réactif l'ammoniaque, la dissolution chlorhydrique du métal lui-même, on n'arrive pas à rendre insoluble la totalité de l'alumine.

C'est là un des faits chimiques auxquels nous avons fait allusion au commencement du chapitre, et qui semblent indiquer l'existence d'un protoxyde d'aluminium, soluble dans les sels ammoniacaux, comme la magnésie, comme les protoxydes de fer et de manganèse.

Enfin lorsqu'une liqueur, régale ou seulement chlorhydrique, ne renferme que des petites quantités d'alumine, il est tout à fait impossible d'obtenir la précipitation complète par l'ammoniaque; l'alumine, ou du moins la majeure partie de cette base, reste en dissolution.

L'alumine hydratée reçue sur un filtre présente à la surface un éclat tout particulier; elle se contracte beaucoup à mesure qu'elle se dessèche, se fendille dans tous les sens, et se rassemble en petites masses très-dures, peu adhérentes au papier. Lorsqu'on chauffe sans précautions au rouge ces petites masses, desséchées à la température ordinaire, ou même au-dessus de 100 degrés, elles décrépitent avec autant de violence que le sel marin cristallisé. Lorsqu'on a le soin de porphyriser préalablement l'hydrate

desséché, et d'élever lentement la température, il n'y a plus de décrépitation; l'eau est vaporisée progressivement, l'alumine n'en retient plus la moindre trace à la température rouge.

L'alumine hydratée, récemment précipitée, se dissout avec rapidité dans les dissolutions de potasse et de soude, étendues ou concentrées; la liqueur peut être portée à l'ébullition sans qu'il y ait précipitation de l'alumine; mais, lorsqu'on sature l'alcali par l'acide carbonique, ou par tout autre acide, l'alumine se sépare de la dissolution et se précipite à l'état d'hydrate. La réaction est nette seulement quand l'acide est ajouté en quantité strictement nécessaire pour neutraliser l'alcali; un faible excès d'acide redissout très-rapidement l'alumine précipitée. L'acide carbonique fait seule exception, parce qu'il n'existe pas de carbonate d'alumine; cependant, même avec l'acide carbonique employé en excès, on ne laisse pas insoluble la totalité de l'alumine, une partie se dissout encore dans le bicarbonate alcalin, et ne peut être séparée à peu près complètement que par une ébullition prolongée.

L'hydrate d'alumine desséché à 100 degrés, ou à une température un peu plus élevée, ne se dissout que très-lentement, et presque toujours incomplètement; dans les dissolutions alcalines étendues; il se dissout encore assez rapidement et intégralement dans les liqueurs alcalines chaudes et concentrées. Les acides étendus le dissolvent avec lenteur.

L'alumine calcinée est insoluble dans les liqueurs alcalines, à peine soluble dans l'acide azotique étendu. L'acide chlorhydrique concentré ne la dissout lui-même que très-lentement et incomplètement, même à l'aide de la chaleur. L'acide sulfurique peu étendu exerce une action dissolvante plus marquée; cependant on ne parvient pas toujours à dissoudre entièrement par cet acide l'alumine fortement calcinée.

Par voie sèche l'alumine se combine facilement avec les alcalis, et forme avec eux des composés solubles dans l'eau; leur composition réelle ne peut être déterminée avec exactitude, parce qu'on doit employer un assez grand excès d'alcalis. On obtient les combinaisons solubles en fondant au creuset d'argent l'alumine avec deux ou trois fois son poids de potasse ou de soude; il suffit pour cela de chauffer au rouge sombre et d'agiter avec la spatule, de manière à maintenir pendant quelques minutes l'alumine en suspension dans l'alcali fondu. On réussit également en fondant au creuset

de platine l'alumine mélangée avec trois ou quatre fois son poids de carbonate alcalin, mais il faut avoir soin de chauffer jusqu'au rouge vif, et de prolonger la fusion pendant un certain temps ; en traitant ensuite par l'eau la matière refroidie on dissout en même temps l'aluminate et l'excès de carbonate alcalin. On n'obtient pas le même résultat en employant peu de carbonate, et en ne chauffant que pendant quelques instants au rouge sombre ; dans ces conditions, une partie seulement de l'alumine se combine avec l'alcali ; une portion de l'alumine, variable avec la température, avec la longueur de la fusion, avec la proportion de carbonate alcalin, reste indissoute lorsqu'on traite par l'eau la matière refroidie.

Les silicates d'alumine, ou bien encore les mélanges de quartz et d'alumine, fondus avec les alcalis caustiques, ou avec les carbonates alcalins, employés en grand excès, produisent probablement des silicates et des aluminates alcalins. Cependant, lorsque la matière fondue est traitée par l'eau, après refroidissement, on ne parvient pas à tout dissoudre : on obtient un résidu insoluble, blanc, très-gélatineux, très-difficile à laver, qui contient de la silice, de l'alumine, de l'alcali et de l'eau. Les proportions dans lesquelles se trouvent le résidu total, et chacun des corps qu'il contient, sont variables avec diverses circonstances. Ainsi, en fondant un poids déterminé de silicate d'alumine pur avec cinq fois son poids de potasse, on n'obtient pas le même résidu qu'en chauffant la même quantité de silicate avec neuf à dix fois son poids de carbonate de soude, et il y a de grandes différences dans la composition des résidus obtenus dans les deux cas. Il en est de même lorsqu'on répète la fusion, en variant les proportions des réactifs alcalins, en chauffant plus fort ou plus longtemps, en reprenant la matière refroidie par une quantité d'eau plus ou moins grande.

Ces irrégularités ne permettent pas d'admettre l'existence de silicoaluminates alcalins avancée par divers chimistes ; il nous paraît plus simple d'expliquer l'impossibilité de dissoudre dans l'eau la totalité des silicates et des aluminates alcalins, en admettant que les solubilités des aluminates et celles des silicates alcalins sont gravement modifiées par la présence dans les liqueurs de proportions variables des silicates et des aluminates. Nous n'insisterons pas sur cette question, dont l'importance est exclusivement théorique ; il suffit pour les analyses de savoir

que le résidu insoluble dans l'eau n'a pas en général une composition nettement définie.

L'alumine, même lorsqu'elle a été très-fortement calcinée, chauffée jusqu'au rouge sombre avec le bisulfate d'ammoniaque, ou avec le bisulfate de potasse, passe à l'état de sulfate entièrement soluble dans l'eau. On emploie quelquefois ce moyen pour rendre à l'alumine calcinée sa solubilité dans les acides; cependant on préfère, en général, atteindre le même résultat par fusion avec la potasse ou bien même avec le carbonate de soude, parce que les sulfates doubles d'alumine et d'alcalis ont des propriétés particulières, peu commodes dans les opérations analytiques.

L'alumine anhydre contient :

Aluminium.....	53,26
Oxygène.....	46,74
	<hr/>
	100,00

L'hydrate $Al_2O_3 + 2HO$ renferme :

Alumine.....	74,04
Eau.....	25,96
	<hr/>
	100,00

§ 2. — Sels d'alumine.

L'alumine est une base beaucoup plus faible que les terres alcalines; elle ne se combine pas avec l'acide carbonique; elle possède une tendance à se combiner avec toutes les bases un peu fortes, soit par voie humide, soit par voie sèche; dans ces composés, qui sont en général mal définis et mal étudiés, l'alumine se comporte certainement comme acide faible.

Plusieurs sels d'alumine, notamment les sulfates, forment avec les sels alcalins et métalliques des composés bien définis, dont les caractères diffèrent notablement de ceux des sels simples.

Presque tous les sels formés par l'alumine sont solubles dans l'eau, et leurs dissolutions rougissent plus ou moins fortement la teinture de tournesol, alors même que d'après leur composition les sels doivent être considérés comme *neutres*. Le phosphate, l'arséniate, l'antimoniate sont à peu près seuls insolubles dans l'eau, mais ils se dissolvent avec la plus grande facilité dans les acides, et dans les dissolutions alcalines; ils ne sont même pas toujours rigoureusement insolubles dans les sels ammonia-

caux, dans les liqueurs chargées de chlorures alcalins, et de sels métalliques divers.

Phosphate. — Le phosphate d'alumine est celui de ces divers composés qui se rencontre le plus ordinairement ; ses caractères sont presque tous ceux de l'alumine hydratée, solubilité dans les acides et dans les alcalis tant qu'il n'a pas été fortement calciné, insolubilité plus ou moins nette après calcination, précipitation par l'ammoniaque de ses dissolutions dans les acides, etc. Le phosphate n'est d'ailleurs complètement insoluble dans les sels ammoniacaux et dans l'ammoniaque qu'en présence d'un assez grand excès d'alumine hydratée. Il n'est pas complètement décomposé par voie sèche par les alcalis caustiques et par les carbonates alcalins ; on ne parvient à séparer l'acide phosphorique de l'alumine que par des procédés très-complexes et très-déliés, sur lesquels nous reviendrons bientôt.

Parmi les sels simples d'alumine, solubles dans l'eau, nous citerons seulement l'acétate, l'azotate, le chlorure et le sulfate.

Acétate. — L'acétate est employé dans l'industrie, on ne s'en sert presque jamais dans les laboratoires. Il est très-soluble ; sa dissolution peut être évaporée à siccité sans qu'il y ait décomposition du sel, pourvu que la température soit élevée avec beaucoup de ménagements jusqu'à la dessiccation complète. Le sel bien desséché, chauffé peu à peu, laisse dégager une partie de l'acide acétique non décomposé ; mais la matière noircit toujours lorsqu'on chauffe un peu brusquement, et on ne parvient jamais à obtenir l'alumine parfaitement pure et blanche, par la calcination de l'acétate, qu'à une température égale à celle à laquelle l'alumine perd à peu près complètement sa facile solubilité dans les acides étendus.

Azotate. — L'azotate d'alumine est très-soluble ; il est décomposé par la chaleur avec une grande facilité ; la dissolution dans l'eau peut être évaporée à sec dans le vide, ou à une très-douce chaleur, sans que le sel se décompose ; mais à une température voisine de 100 degrés, l'alumine abandonne déjà une partie de l'acide azotique, et il suffit de chauffer pendant quelque temps à 180 degrés le résidu de l'évaporation à sec pour expulser entièrement l'acide azotique. A cette température le résidu ne contient que de l'alumine, beaucoup moins légère, et bien moins divisée que ne l'est l'alumine obtenue par précipitation et portée ensuite au

même degré de chaleur. Elle peut encore être dissoute assez facilement dans les acides azotique et chlorhydrique un peu concentrés ; elle est complètement insoluble dans l'ammoniaque, et n'exerce aucune action décomposante sur les sels ammoniacaux. Cette propriété est utilisée, comme nous l'avons déjà indiqué, pour séparer l'alumine et les terres alcalines.

Chlorure. — Le chlorure d'aluminium est bien plus stable par voie sèche que par voie humide ; dans une atmosphère parfaitement desséchée il peut être volatilisé sans décomposition ; il acquiert encore une plus grande stabilité quand il est combiné avec les chlorures alcalins.

La dissolution du chlorure d'aluminium, évaporée à siccité, même à une température très-moderée, laisse dégager de l'acide chlorhydrique ; la matière desséchée contient un mélange d'alumine et de chlorure non décomposé. En la traitant par l'eau, et en recommençant l'évaporation à sec, on détermine la décomposition d'une nouvelle partie du chlorure ; en répétant ces opérations, on parvient à obtenir de l'alumine à peu près exempte de chlorure.

Cependant cette décomposition ne peut pas être utilisée dans les analyses ; on ne reconnaît à aucun caractère extérieur bien net à quel moment la transformation du chlorure en alumine est complète ; et d'ailleurs, dans ces évaporations successives il y a toujours volatilisation et entraînement partiels du chlorure d'aluminium par les vapeurs d'eau et d'acide.

Le résidu d'une évaporation, complètement desséché, chauffé peu à peu jusqu'au rouge dans une atmosphère parfaitement sèche, ne laisse plus se dégager que très-peu d'acide chlorhydrique ; il y a seulement volatilisation du chlorure d'aluminium. Au contraire, dans un courant de vapeur d'eau on obtient la décomposition à peu près complète du chlorure. Dans cette opération, il est impossible de recueillir la totalité de l'alumine parce qu'il y a volatilisation partielle du chlorure et décomposition de ses vapeurs, en même temps qu'une partie du chlorure se décompose avant de se volatiliser.

Sulfate. — Le sulfate simple est plus soluble à chaud qu'à froid, et cristallise facilement ; la dissolution étant évaporée lentement à sec le résidu cristallin peut être assez fortement desséché pour perdre en totalité l'eau hygrométrique et l'eau de

crystallisation, sans que le sulfate se décompose, sans qu'il perde sa solubilité dans l'eau; mais cette dessiccation totale, sans décomposition, est une opération très-délicate : on ne la réussit que lorsqu'on opère sur un poids très-faible de sulfate. Chauffé progressivement jusqu'au rouge, le sulfate abandonne seulement une partie de son acide, et se transforme en un mélange d'alumine et de sous-sulfate, insoluble dans l'eau. En élevant la température au rouge blanc on enlève à l'alumine la plus grande partie mais non pas la totalité de l'acide sulfurique ; il faut chauffer longtemps à la température des essais de fer pour obtenir l'alumine pure. Il est donc également difficile de peser l'alumine à l'état de sulfate simplement desséché, ou bien à l'état d'alumine obtenue par calcination de ce composé.

Sulfates doubles. — Le sulfate d'alumine forme avec le sulfate de potasse, avec le sulfate d'ammoniaque, etc., des sels doubles, désignés ordinairement sous le nom d'*aluns*. Ils sont solubles dans l'eau, et presque tous beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid ; les cristaux contiennent une proportion d'eau considérable ; leur composition est représentée par la formule générale $SO^3 \cdot RO + (3SO^3) \cdot A^2O^3 + 24HO$. — Desséchés fortement, ils perdent la plus grande partie, ou même la totalité de l'eau de cristallisation ; chauffés au rouge sombre, ils sont décomposés au moins partiellement. L'alun d'ammoniaque est celui qui se décompose avec le plus de facilité, cependant il donne très-difficilement de l'alumine pure, même lorsqu'on le calcine au rouge blanc ; le résidu ne contient plus d'ammoniaque, mais il retient encore un peu d'acide sulfurique.

Dans les sulfates doubles l'alumine est séparée de l'acide sulfurique beaucoup plus difficilement que dans les sels simples par l'ammoniaque, par le carbonate et le sulphydrate d'ammoniaque, par les alcalis, par les carbonates alcalins, etc. Lorsqu'on cherche à précipiter l'alumine contenue dans une liqueur qui renferme de l'acide sulfurique, il faut toujours tenir compte de la formation des sulfates doubles et de leur résistance à la décomposition.

Combinaisons de l'alumine avec les oxydes. — L'alumine se combine aisément, par voie sèche et par voie humide, avec les alcalis et avec un grand nombre de protoxydes, bases énergiques ; ces composés sont désignés sous le nom d'aluminates, et considérés comme des sels dont l'alumine est l'acide ; cependant on

n'est parvenu à préparer qu'un très-petit nombre d'aluminates d'une composition bien définie.

Les aluminates alcalins sont ordinairement obtenus en présence d'une proportion plus ou moins grande d'alcalis caustiques ou carbonatés. Ils sont solubles dans l'eau, et décomposés par les acides : ceux-ciaturent d'abord l'alcali en déplaçant l'alumine, et dissolvent ensuite cette base lorsqu'ils sont employés en excès suffisant. L'acide carbonique lui-même précipite en grande partie l'alumine à l'état d'hydrate, mais il ne la redissout pas, comme le font les autres acides plus énergiques.

L'ammoniaque, le carbonate, le sulfhydrate d'ammoniaque ne précipitent pas l'alumine de ses dissolutions alcalines. La chaux, la baryte, et en général tous les protoxydes hydratés, mis en présence d'une liqueur renfermant de l'aluminate de potasse ou de soude, absorbent une partie de l'alumine en formant des aluminates insolubles. On n'obtient que très-difficilement la précipitation complète de l'alumine, et il faut pour cela que le protoxyde hydraté soit employé en excès considérable relativement à la quantité d'alcali contenue dans la liqueur.

Les composés formés par l'alumine avec les protoxydes (à l'exception des alcalis) sont généralement insolubles dans l'eau, et facilement solubles dans la plupart des acides. Ceux de ces composés qui renferment des protoxydes un peu solubles dans l'eau, de la baryte, de la strontiane, de la chaux, ne résistent pas à l'action prolongée de l'eau employée en grand excès ; le protoxyde se dissout avec plus ou moins de lenteur ; l'alumine reste seule insoluble, et ne retient que des traces du protoxyde. La chaleur favorise notablement ces décompositions. L'eau chargée d'acide carbonique agit plus énergiquement que l'eau seule, mais d'une manière différente ; le protoxyde passe à l'état de carbonate, soluble ou insoluble suivant l'excès d'acide carbonique.

Les aluminates insolubles sont décomposés complètement lorsqu'on les fait fondre avec du carbonate de soude ou avec du carbonate de potasse, pourvu que le réactif alcalin soit en excès, et que la fusion soit prolongée pendant un temps suffisant ; il faut de plus que le protoxyde combiné avec l'alumine forme un carbonate stable à la température à laquelle on opère. En traitant par l'eau la matière refroidie on dissout l'alumine à l'état d'aluminate alcalin, et on laisse insoluble le protoxyde qui a passé à l'état de carbonate.

Lorsqu'on opère ainsi sur les aluminates dont les protoxydes forment des carbonates facilement décomposables par la chaleur, la séparation de l'alumine et des protoxydes est toujours moins nette ; on ne réussit pas toujours à dissoudre entièrement l'alumine en traitant par l'eau la matière refroidie. Les alcalis caustiques produisent, en général, moins facilement que les carbonates alcalins la décomposition complète des aluminates.

Les aluminates se produisent dans les circonstances les plus diverses : quand on chauffe fortement l'alumine en contact intime avec les protoxydes ou avec les carbonates ; quand on précipite l'alumine dans une dissolution qui renferme des sels de protoxydes, alors même que ces derniers sels ne sont pas décomposés par le réactif employé. Ces circonstances sont celles qui se présentent le plus ordinairement dans les opérations de laboratoire ; et on conçoit aisément que dans ces conditions on ne puisse obtenir que très-difficilement des composés bien définis.

RÉACTIONS PRINCIPALES. — Nous considérons ici les caractères principaux que présentent les dissolutions neutres ou acides d'alumine, qui contiennent seulement l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique.

Les dissolutions des alcalis caustiques, versées progressivement dans celles d'alumine, produisent d'abord un précipité blanc, gélatineux, assez léger, entièrement et facilement soluble dans un excès de réactif. Si dans cette liqueur alcaline on ajoute peu à peu un acide étendu, on voit se former le même précipité blanc, qui se redissout dans un petit excès d'acide.

En opérant ainsi la précipitation de l'hydrate d'alumine par des quantités convenables de réactifs, dans le premier cas par l'alcali, dans le second par l'acide, on ne parvient pas à rendre insoluble la totalité de l'alumine ; de plus le précipité retient toujours une proportion notable d'alcali, même lorsqu'il a été lavé avec le plus grand soin. La seule réaction susceptible d'être utilisée dans les analyses est donc la dissolution de l'alumine dans les alcalis, employés en excès suffisant.

L'ammoniaque précipite à très-peu près complètement l'alumine à l'état d'hydrate, léger, très-volumineux, gélatineux et très-difficile à laver ; le précipité ne se dissout que peu sensiblement dans l'ammoniaque employée en grand excès. La liqueur

ammoniacale soumise à une ébullition prolongée laisse déposer quelques flocons d'alumine hydratée ; il est donc essentiel de maintenir longtemps à une température voisine de 100 degrés les liqueurs dans lesquelles on a précipité l'alumine par l'ammoniaque, avant de chercher à recueillir le précipité sur un filtre. En opérant ainsi, on a d'ailleurs l'avantage de rendre l'hydrate moins volumineux, moins gélatineux, moins difficile à laver et à filtrer.

Le précipité d'alumine hydratée donné par l'ammoniaque ne se dissout pas dans les sels ammoniacaux, et même en leur présence il paraît être notablement moins soluble dans un excès d'ammoniaque ; les sels ammoniacaux et l'ammoniaque ne s'opposent pas à la dissolution de l'alumine dans les liqueurs alcalines.

Le carbonate d'ammoniaque précipite à peu près complètement l'alumine à l'état d'hydrate ; le précipité ne disparaît pas dans un excès de réactif.

Lorsqu'on verse progressivement une dissolution un peu concentrée de carbonate alcalin dans une liqueur acide contenant de l'alumine, il se forme au bout de quelque temps, et avant que la totalité de l'acide libre soit saturée par l'alcali, un précipité blanc qui se redissout rapidement par agitation. Il se reproduit, et se redissout successivement, chaque fois qu'on ajoute du carbonate et que l'on agite ensuite. Ces faits se reproduisent plus ou moins longtemps, suivant le degré de concentration des liqueurs, et suivant la quantité de réactif qui est ajoutée chaque fois. Lorsque tout l'acide est saturé, l'alumine hydratée précipite à peu près complètement, et ne se redissout plus par agitation. Le précipité est un peu soluble dans un grand excès de réactif, mais seulement à froid ; à la température de l'ébullition la proportion dissoute est très-faible ; elle peut être négligée dans la plupart des analyses pour lesquelles on ne cherche pas une exactitude rigoureuse ; il faut, au contraire, en tenir compte lorsqu'on opère sur un poids très-petit d'alumine.

L'alumine hydratée, précipitée par les carbonates alcalins, est encore plus difficile à laver que celle donnée par l'ammoniaque ; elle retient une proportion appréciable de carbonate alcalin, même après des lavages longtemps prolongés. Alors même qu'on l'a traitée une seconde fois par l'eau bouillante après

l'avoir lavée une première fois, desséchée au-dessus de 100 degrés, et porphyrisée, elle fait encore une effervescence légère par les acides étendus.

L'acide oxalique et les oxalates alcalins ne précipitent pas les sels d'alumine ; de plus, l'ammoniaque, le carbonate d'ammoniaque, et en général tous les réactifs qui précipitent à peu près complètement l'alumine dans les dissolutions azotique ou chlorhydrique, n'ont plus la même action lorsque les liqueurs contiennent de l'acide oxalique ; la précipitation est toujours incomplète, quelquefois même il ne se produit plus de précipité. D'un autre côté, lorsqu'une liqueur acide contient en même temps de l'acide oxalique, de l'alumine et de la chaux, l'oxalate d'ammoniaque et l'ammoniaque ajoutés en excès ne précipitent pas complètement la chaux.

Le phosphate de soude donne dans les liqueurs qui renferment des sels neutres d'alumine un précipité blanc de phosphate d'alumine hydraté, très-analogue à l'alumine elle-même pour son aspect et pour ses propriétés chimiques ; il se dissout avec facilité dans les acides étendus, et reparaît quand on sature l'acide par l'ammoniaque.

Le phosphate hydraté obtenu dans les circonstances ci-dessus indiquées, c'est-à-dire produit par la double décomposition du phosphate ordinaire de soude et d'un sel neutre d'alumine, n'est pas nettement insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque ; il se dissout en proportion très-appreciable dans les sels ammoniacaux, dans les chlorures alcalins, et probablement dans d'autres dissolutions salines.

Lorsqu'on a dans une liqueur acide de l'acide phosphorique et de l'alumine, on n'obtient par l'ammoniaque la précipitation complète de l'acide phosphorique que si l'alumine est en grand excès relativement à l'acide ; le précipité est alors un phosphate basique, tout à fait insoluble dans l'eau, dans l'ammoniaque, dans les sels ammoniacaux, et même dans les dissolutions un peu étendues des chlorures alcalins ; il se dissout toujours très-aisément dans les acides faibles.

L'arséniate de soude se comporte à très-peu près comme le phosphate, seulement le précipité d'arséniate d'alumine est encore plus soluble dans la plupart des dissolutions salines. Il faut relativement une proportion beaucoup plus grande d'alumine pour

rendre l'acide arsénique complètement insoluble dans les liqueurs ammoniacales.

L'eau de baryte et l'eau de chaux précipitent complètement l'alumine de ses dissolutions ; les précipités contiennent une proportion assez forte de terre alcaline, et doivent être considérés comme des mélanges d'aluminates hydratés et d'hydrate d'alumine. Du reste, presque tous les protoxydes hydratés précipitent également l'alumine ; la terre se trouve alors très-probablement en totalité combinée avec le protoxyde ; nous disons *probablement*, parce que, le protoxyde insoluble étant en excès, il est impossible de constater nettement l'état chimique de l'alumine.

Le carbonate de baryte et le carbonate de chaux, réduits en poussière très-fine, et employés en assez grand excès, précipitent complètement l'alumine, même à froid ; l'action est lente à la température ordinaire, rapide à l'ébullition. Dans tous les cas, le précipité d'alumine se trouve mélangé avec l'excès de carbonate employé, et il n'est pas facile de constater l'état chimique de l'alumine.

L'hydrogène sulfuré ne produit aucun précipité dans les dissolutions d'alumine, acides ou neutres, étendues ou concentrées ; mais, si on vient ensuite à saturer par l'ammoniaque l'acide de la dissolution et l'hydrogène sulfuré, on obtient la précipitation complète de l'alumine à l'état d'hydrate. Il en est de même lorsqu'on traite une dissolution neutre d'alumine par le sulfhydrate. Quelques chimistes affirment que dans ces deux circonstances l'alumine est précipitée plus nettement que par l'ammoniaque seule.

Dans les dissolutions d'alumine qui renferment de l'acide sulfurique, l'ammoniaque, le carbonate et le sulfhydrate d'ammoniaque, employés en faible excès et à la température ordinaire, ne précipitent que très-imparfaitement l'alumine ; il se forme dans la liqueur une certaine quantité d'alun ammoniacal, que ces réactifs ne décomposent pas complètement à froid. En chauffant jusqu'à l'ébullition et en ajoutant de temps en temps de nouvelles quantités des réactifs, on parvient à précipiter complètement l'alumine ; mais, en général, il faut éviter de faire la précipitation de cette terre en présence de l'acide sulfurique.

Presque toutes les matières organiques, notamment l'acide tartrique, l'acide oxalique, l'acide acétique, etc., apportent une grande irrégularité dans les réactions que nous venons de signaler. L'alumine n'est plus précipitée complètement par l'am-

moniaque, par le carbonate et par le sulfhydrate d'ammoniaque, par les carbonates alcalins, par les phosphates et par les arsénates ; souvent même il ne se produit aucun précipité. Ainsi, par exemple, dans une liqueur acide renfermant plusieurs grammes d'alumine, et relativement peu d'acide tartrique, moins de 1 gramme, on peut ajouter un grand excès d'ammoniaque et même chauffer jusqu'à l'ébullition, sans produire le moindre trouble. Nous indiquerons plus tard que cette action de l'acide tartrique a été utilisée par quelques chimistes pour précipiter certains métaux à l'état de sulfures, dans des dissolutions renfermant de l'alumine.

RÉACTIONS CARACTÉRISTIQUES. — On est très-fréquemment embarrassé dans les analyses qualitatives pour constater la présence de l'alumine dans une liqueur acide, alors même qu'on sait d'avance que la liqueur ne renferme pas de métaux proprement dits. La seule réaction caractéristique est la formation d'un précipité blanc, quand on traite la liqueur d'abord par l'hydrogène sulfuré et ensuite par l'ammoniaque ; ce dernier réactif étant employé en quantité strictement suffisante pour saturer l'acide de la liqueur et seulement une partie de l'hydrogène sulfuré. En l'absence des acides phosphorique, arsénique, sulfurique, etc., le précipité ne peut être que de l'alumine hydratée ou de la magnésie. Il est, d'ailleurs, facile de distinguer les deux bases par la solubilité de la magnésie dans les sels ammoniacaux, et par celle de l'alumine dans une dissolution de potasse.

Mais cette réaction cesse d'être caractéristique lorsque la liqueur contient, ou peut contenir de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique, de l'acide arsénique, des terres alcalines. Il est alors extrêmement difficile de reconnaître la nature du précipité produit par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque.

Il faut traiter le précipité absolument de la même manière que s'il s'agissait d'en faire l'analyse qualitative, et les opérations sont longues et délicates ; nous les exposerons bientôt, en indiquant la marche générale qu'il convient de suivre pour l'analyse qualitative d'une matière minérale qui ne renferme pas de métaux proprement dits.

Il nous reste maintenant à expliquer pour quelle raison nous avons conseillé d'employer l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque

pour reconnaître la présence de l'alumine, tandis que généralement on se sert de l'ammoniaque seule comme agent de précipitation de cette terre.

La liqueur proposée peut contenir des terres alcalines en même temps que de l'alumine, et c'est là le cas qui se présente le plus souvent; l'ammoniaque contient presque toujours un peu de carbonate, et d'ailleurs, lorsqu'elle est employée en excès, elle attire l'acide carbonique de l'atmosphère. En se servant de l'ammoniaque seule, on fait donc agir en même temps une quantité variable de carbonate d'ammoniaque; et, par conséquent, il peut se former un précipité plus ou moins appréciable, alors même que la liqueur proposée ne renferme pas d'alumine, car le carbonate d'ammoniaque précipite, au moins partiellement, la baryte, la strontiane et la chaux. L'aspect du précipité est bien différent de celui de l'alumine hydratée, nous croyons cependant qu'il est préférable de se mettre tout à fait à l'abri de cette cause possible d'incertitude, en employant l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque. Ces réactifs, dans les conditions ci-dessus énoncées ne produisent aucun précipité dans les liqueurs qui contiennent des terres alcalines et ne renferment pas d'alumine.

CHALUMEAU. — L'alumine et ses composés ne donnent aucune coloration spéciale à la flamme du chalumeau et à la flamme de l'alcool; ils fondent aisément avec le borax et avec le sel de phosphore, aussi bien à la flamme intérieure qu'à la flamme extérieure; mais ces réactions ne sont nullement caractéristiques de l'alumine.

Le seul caractère un peu net est le suivant: après avoir fortement chauffé pendant quelques instants l'alumine ou un sel d'alumine, on dépose sur la surface de la matière refroidie une goutte d'une dissolution étendue d'azotate de cobalt, et on chauffe de nouveau à la flamme extérieure. Toute la partie qui a été imprégnée d'azotate de cobalt prend une très-belle couleur bleue. La coloration est un peu différente, suivant qu'on observe à la lumière du jour ou à la lumière artificielle; dans le premier cas, la nuance est d'un bleu franc; dans le second, la coloration paraît un peu violette. En présence des oxydes métalliques, des terres alcalines et des alcalis, la coloration n'est pas toujours très-sensible, souvent même il est impossible de la distinguer.

§ 3. — Analyse qualitative.

Il nous paraît à peu près impossible de tracer d'une manière tout à fait générale la marche qu'il faut suivre pour l'analyse qualitative d'une substance minérale, même en admettant qu'elle ne contienne pas de métaux proprement dits. Pour chaque cas particulier il faut pour ainsi dire une méthode spéciale, principalement lorsqu'il s'agit de constater la présence de quantités très-faibles de certains corps. Les chimistes habitués aux opérations analytiques se rendront facilement compte de la difficulté, et puiseront dans leur propre expérience les moyens de combler les lacunes que laisse inévitablement un traité de docimasia. Quant aux personnes qui cherchent dans notre ouvrage les renseignements qui leur sont nécessaires pour l'analyse des minéraux, de trop longues explications ne serviraient qu'à compliquer leurs études, et leur seraient plus nuisibles qu'utiles.

Nous ne pensons donc pas devoir traiter la question de l'analyse qualitative dans toute sa généralité ; nous citerons un seul exemple, en laissant de côté tous ceux des corps étudiés jusqu'ici qui se présentent le moins fréquemment dans les analyses, tous ceux qui exigent des recherches spéciales, tels que le bore, le fluor, le sélénium, le tellure, le lithium.

Supposons qu'on ait à déterminer qualitativement la composition d'une substance minérale blanche et pulvérulente, sur laquelle on n'ait aucune indication de provenance ou de préparation qui puisse faire connaître d'avance quel corps on doit y chercher, sachant seulement qu'elle ne contient pas de métaux proprement dits, qu'elle ne renferme aucun des corps que nous venons de signaler. Il faut la traiter comme pouvant contenir les sels les plus divers de l'alumine, des terres alcalines et des alcalis. On arrive à peu près sûrement au résultat par la série d'opérations que nous allons exposer.

La matière proposée, réduite en poudre impalpable, est traitée par une quantité d'eau très-considérable ; l'action de l'eau est prolongée pendant au moins deux jours, afin que tous les sels solubles dans l'eau, même ceux qui le sont avec le plus de lenteur, soient certainement dissous.

La partie insoluble dans l'eau est reçue sur un filtre, lavée

avec le plus grand soin avec de l'eau pure, puis séchée, séparée du papier, et traitée par l'acide chlorhydrique étendu. On observe si l'acide produit une effervescence ; on lave la partie insoluble dans l'acide avec de l'eau pure, d'abord par décantations et ensuite sur un filtre.

Cette matière insoluble dans l'eau et dans l'acide étendu est séparée du filtre, et mise en suspension dans une dissolution concentrée de carbonate de soude, chauffée à peu près à 100 degrés. Après avoir laissé le carbonate alcalin agir à cette température pendant vingt-quatre heures, on lave la matière non dissoute avec de l'eau bouillante ; on prolonge le lavage de manière à dissoudre tous les sels alcalins.

On traite ensuite la matière non dissoute par l'acide chlorhydrique étendu, et on sépare par filtration la liqueur acide du nouveau résidu, lequel est lavé à l'eau bouillante.

Ce dernier résidu, séparé du filtre, est enfin fondu au creuset de platine avec 4 parties de carbonate de soude pur.

Cette série d'opérations donne :

- 1° La dissolution dans l'eau ;
- 2° La première liqueur chlorhydrique ;
- 3° La dissolution acide obtenue après l'action du carbonate alcalin par voie humide ;
- 4° Le dernier résidu fondu avec le carbonate de soude.

Toutes ces liqueurs et matières sont examinées séparément.

1° DISSOLUTION DANS L'EAU. — En traitant par l'eau la matière proposée on dissout les sels alcalins, le sulfate de magnésie, le sulfate de chaux, etc. ; mais il arrive assez souvent que les acides des sels alcalins forment des composés insolubles avec les terres alcalines et avec l'alumine, etc ; les réactions qui ont lieu entre les sels solubles sont parfois très-complexes. L'examen de la dissolution dans l'eau ne permet donc pas toujours de reconnaître quels sont les sels solubles que renferme la matière proposée.

Ces mêmes réactions, produisant de nouveaux composés insolubles, viennent en même temps compliquer les recherches des sels insolubles, et on ne doit pas s'attendre à reconnaître, d'après l'analyse des liqueurs acides, quels sont en réalité les sels divers que renferme la substance proposée ; on ne peut généralement déterminer que la nature des bases et celle des acides.

La dissolution dans l'eau, rendue homogène par l'agitation, est d'abord divisée en plusieurs parties, qui sont employées aux recherches successives. On essaye l'action du liquide sur la teinture de tournesol ; nous admettons, pour les explications qui vont suivre, que la teinture n'est pas rougie d'une manière sensible, en d'autres termes que la substance proposée ne renferme que des sels neutres. On cherche, en premier lieu, si la dissolution renferme de l'alumine ou des terres alcalines, en traitant par l'ammoniaque, par l'oxalate d'ammoniaque, et par le phosphate de soude. Dans une seconde partie de la liqueur on constate la présence ou l'absence de l'acide sulfurique.

Ces premières expériences indiquent nettement de quelle manière il faut procéder pour achever l'examen des sels dissous par l'eau.

La présence de l'acide sulfurique exclut celle de la baryte et de la strontiane ; celle de l'alumine et des terres alcalines est incompatible avec l'existence des carbonates, des phosphates et des arséniates alcalins.

Discutons seulement deux cas différents :

1° La dissolution dans l'eau ne précipite pas par l'ammoniaque, par l'oxalate, et par le phosphate de soude ;

2° La dissolution contient de l'acide sulfurique, elle précipite par l'ammoniaque, ensuite par l'oxalate d'ammoniaque, et par le phosphate de soude.

Premier cas. — La dissolution dans l'eau ne contenant que des sels alcalins, il faut rechercher successivement tous les acides, carbonique, azotique, sulfurique, phosphorique, arsénique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, et même l'acide silicique. Ces recherches n'offrent aucune difficulté particulière, puisque la liqueur ne renferme pas d'autres bases que les alcalis ; elles doivent être faites par les méthodes que nous avons indiquées dans notre premier volume. La nature des acides étant déterminée, on trace ensuite très-facilement la marche qu'il faut suivre pour reconnaître si la liqueur contient de la potasse ou de la soude, ou bien en même temps les deux alcalis.

Second cas. — La dissolution contenant de l'acide sulfurique, de la chaux et de la magnésie, le précipité donné par l'ammoniaque n'est pas toujours un caractère suffisant de la présence de l'alumine. On constate aisément qu'il n'est pas dû seulement à la magnésie, en ajoutant une quantité convenable de sel ammoniac,

Si le précipité persiste après cette addition il peut y avoir encore quelque incertitude, le sulfate de chaux étant beaucoup moins soluble dans les liqueurs ammoniacales que dans l'eau. Il faut donc, avant tout, examiner séparément le précipité donné par l'ammoniaque, insoluble dans le sel ammoniac, et reconnaître s'il contient seulement du sulfate de chaux, ou s'il renferme aussi de l'alumine.

A cet effet, on laisse le précipité se rassembler par un repos prolongé; son aspect suffit alors, dans la plupart des cas, pour résoudre la question; il n'y a d'incertitude que lorsque le précipité est très-faible; dans ce cas, on reconnaît très-aisément sa nature, en décantant la liqueur, et en la remplaçant par de l'eau pure: le sulfate de chaux se dissout assez rapidement, tandis que l'alumine demeure indissoute.

Le premier point étant éclairci, la présence de la chaux et de la magnésie étant constatée par les deux réactifs, oxalate d'ammoniaque, phosphate de soude, employés successivement, il reste à chercher quels sont les acides et les alcalis contenus dans la dissolution dans l'eau.

Dans ce cas encore, il faut commencer par la recherche des acides azotique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique. On doit ensuite, pour reconnaître les alcalis, suivre les méthodes de l'analyse quantitative: acidifier la dissolution par l'acide chlorhydrique; précipiter l'acide sulfurique par le chlorure de barium; saturer la liqueur par l'ammoniaque; filtrer, mais seulement lorsque la dissolution contient de l'alumine; traiter la liqueur ammoniacale par l'oxalate d'ammoniaque; filtrer; évaporer à sec la dissolution, et calciner le résidu de manière à expulser complètement les sels ammoniacaux; traiter par l'acide sulfurique le résidu qui renferme les chlorures alcalins et le chlorure de magnésium; évaporer de nouveau à siccité, et calciner les sulfates; transformer ensuite les sulfates en carbonates et en magnésie caustique; reprendre par l'eau qui dissout seulement les carbonates alcalins.

Il faut enfin acidifier par l'acide chlorhydrique, concentrer la liqueur acide par évaporation, et précipiter la potasse par le chlorure de platine et par l'alcool. Après avoir séparé le précipité, s'il s'en produit un, on cherche la soude en évaporant à sec, calcinant au rouge le résidu de l'évaporation, reprenant par l'eau, et en évaporant la dernière dissolution qui ne peut plus renfermer que du chlorure de sodium.

2° PREMIÈRE DISSOLUTION CHLORHYDRIQUE. — Cette dissolution est obtenue en traitant par l'acide chlorhydrique étendu la matière qui est restée indissoute par l'eau ; l'acide ne peut dissoudre que les carbonates, les phosphates, les arséniate alcalins terreux, le phosphate et l'arséniate d'alumine.

La présence des carbonates est indiquée par l'effervescence que produit l'acide ; on ne doit chercher dans la liqueur chlorhydrique que l'alumine, les terres alcalines, les acides phosphorique et arsénique.}

Il est essentiel d'employer l'acide chlorhydrique étendu pour attaquer le résidu insoluble dans l'eau, afin d'éviter toute action notable de l'acide sur les silicates que peut renfermer la matière proposée. Nous admettons que ces silicates n'ont pas été notablement attaqués.

On éprouve quelquefois une difficulté très-grande dans les deux traitements successifs par l'eau et par l'acide étendu. Lorsque la matière proposée contient de l'argile faisant aisément pâte avec l'eau, il est à peu près impossible de filtrer ; l'argile bouche les pores du papier et passe en partie au travers ; les filtrations sont excessivement longues, et les liqueurs sont rendues louches par une petite quantité d'argile qui reste en suspension. C'est là une difficulté très-grave, car on ne peut enlever à l'argile cette propriété plastique qu'en calcinant assez fortement la matière pour enlever à l'argile son eau de combinaison. Pendant la calcination l'argile agit au moins partiellement sur les sels alcalins, sur les carbonates alcalins terreux, sur les sulfates ; les carbonates de chaux et de magnésie perdent, en outre, leur acide carbonique ; les chlorures alcalins sont partiellement volatilisés, les azotates sont décomposés, etc. La composition de la matière calcinée est donc presque toujours bien différente de celle de la matière proposée. Cependant on est obligé d'opérer les recherches qualitatives seulement après calcination ; tout ce qu'il est possible de faire c'est de chercher à conduire la calcination de manière à ne décomposer, ou volatiliser, qu'une partie des sels dont on cherche à reconnaître la présence.

Considérons maintenant l'examen de la dissolution chlorhydrique, en supposant qu'on n'ait pas été arrêté par la difficulté dont nous venons de parler. On traite la liqueur par l'ammoniaque, et on lave le précipité avec de l'eau bouillante. Il ne peut

rester en dissolution que des terres alcalines ; il est facile de constater la baryte, la strontiane, la chaux et la magnésie par les méthodes précédemment exposées ; nous ne nous arrêterons pas à l'examen de la liqueur ammoniacale, et nous considérerons seulement le traitement du précipité ; il peut contenir de l'alumine, des terres alcalines, des acides phosphorique et arsénique.

Après avoir lavé ce précipité avec le plus grand soin, on le dissout dans l'acide azotique, on traite la liqueur par l'acide sulfurique, on évapore de manière à chasser l'acide azotique et la plus grande partie de l'eau, puis on applique la méthode dont nous avons parlé plusieurs fois pour la séparation de l'acide phosphorique d'avec l'alumine et la magnésie ; on ajoute du sulfate d'ammoniaque et de l'alcool, on lave longtemps avec de l'alcool faible les sulfates simples et doubles qui restent insolubles.

La dissolution alcoolique renferme seulement les acides phosphorique et arsénique, et l'acide sulfurique qui a dû être employé en très-faible excès. Pour reconnaître la présence de ces acides, il faut : chasser l'alcool par la chaleur, après avoir ajouté une quantité d'eau assez considérable ; traiter par l'ammoniaque et le sulfhydrate ; décomposer ce dernier par l'acide chlorhydrique. Il faut chercher ensuite l'arsenic dans le précipité qui contient nécessairement beaucoup de soufre, et l'acide phosphorique dans la liqueur chlorhydrique.

Les sulfates insolubles dans l'alcool sont, ou peuvent être, les sulfates simples de baryte, de strontiane et de chaux, les sulfates doubles ammoniacaux de magnésie et d'alumine. On ne peut reconnaître les bases qu'après avoir séparé l'acide sulfurique ; à cet effet, on met les sulfates en suspension dans une dissolution concentrée de carbonate de soude ; on chauffe à peu près à 100 degrés et pendant vingt-quatre heures ; on lave ensuite la partie insoluble avec de l'eau bouillante, par décantations et sur un filtre. On dissout enfin l'alumine et les carbonates dans l'acide chlorhydrique étendu, on traite la liqueur successivement par l'ammoniaque, par l'acide chlorhydrique, par l'acide sulfurique, par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque, et par le phosphate de soude. Par là on reconnaît très-rapidement l'alumine, la baryte ou la strontiane, la chaux et la magnésie.

Il n'y a d'incertitude que pour le précipité produit par l'acide sulfurique ; il peut contenir de la baryte ou de la strontiane, ou

les deux terres alcalines en même temps. Pour s'en assurer, il faut encore une fois transformer les sulfates en carbonates, dissoudre ceux-ci dans l'acide chlorhydrique, et faire cristalliser les chlorures ; la différence de forme des cristaux suffit ordinairement pour permettre de distinguer les deux bases. Pour obtenir un résultat plus certain il faudrait suivre les procédés de l'analyse quantitative, et faire la séparation de la baryte et de la strontiane par l'acide hydrofluosilicique.

3° SECONDE DISSOLUTION CHLORHYDRIQUE. — Après les deux séries d'opérations dont nous venons de nous occuper, la matière insoluble dans l'eau, et dans l'acide chlorhydrique étendu, ne peut plus renfermer que des silicates et des sulfates de baryte et de strontiane.

On traite cette matière par un carbonate alcalin et par voie humide, dans le but de transformer les sulfates alcalins terreux en carbonates, sans attaquer notablement les silicates. Le résultat ne peut presque jamais être bien net ; on arrive aisément à la transformation complète des sulfates, mais les silicates sont toujours plus ou moins attaqués par le carbonate alcalin. La matière insoluble dans la liqueur alcaline peut donc contenir : les carbonates de baryte et de strontiane ; de l'alumine, du carbonate de chaux, etc..., provenant des silicates attaqués, et enfin la partie non attaquée de ces mêmes silicates.

Par l'acide chlorhydrique étendu on dissout, en même temps que la baryte et la strontiane, une proportion plus ou moins forte d'alumine, de chaux, etc... En admettant même que l'acide soit employé à un degré d'extension assez grand pour qu'il n'ait aucune action sur les silicates, la partie insoluble dans l'acide ne renferme pas les silicates tels qu'ils se trouvaient dans la substance proposée. On peut cependant admettre, dans la majeure partie des cas, que la décomposition produite par le carbonate alcalin étant seulement partielle la matière insoluble dans l'acide renferme encore, combinées avec l'acide silicique, une partie de toutes les bases qui entrent dans la composition des silicates primitifs. D'après ces considérations, il n'est utile de chercher dans la liqueur chlorhydrique que la baryte et la strontiane ; pour reconnaître les autres bases, il vaut mieux examiner la partie des silicates qui est restée insoluble dans l'acide étendu.

On traite la dissolution chlorhydrique par l'acide sulfurique faible; le précipité, lavé avec de l'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, est traité par voie humide par le carbonate de soude : les carbonates alcalins terreux sont alors dissous de nouveau dans l'acide chlorhydrique; on cherche enfin à reconnaître la présence de la baryte et de la strontiane, soit en faisant cristalliser les chlorures, soit en employant l'acide hydrofluosilicique.

4° TRAITEMENT DU DERNIER RÉSIDU. — Les silicates, plus ou moins profondément altérés pendant toutes les opérations précédemment exposées, sont fondus au creuset de platine avec du carbonate de soude pur. La matière, détachée du creuset et concassée en petits fragments, est traitée par l'acide chlorhydrique étendu; la liqueur est évaporée à siccité, et le résidu traité de nouveau par l'acide chlorhydrique. La silice est séparée par filtration, et il ne reste plus à chercher dans la liqueur acide que l'alumine, la chaux, et tout au plus la magnésie.

Dans certains cas particuliers, on est porté à penser que les silicates peuvent renfermer d'autres bases que l'alumine, la chaux et la magnésie, par exemple des alcalis; pour en constater la présence, il faut des recherches spéciales. On doit les faire sur la matière elle-même, après l'avoir débarrassée de tous les corps solubles dans l'eau et dans les acides, en la traitant par l'acide chlorhydrique étendu. La matière ainsi traitée ne peut plus contenir que les sulfates de baryte et de strontiane, et les silicates dont il s'agit de déterminer la composition.

On la fait chauffer au rouge vif avec 2 parties de chaux parfaitement pure; on traite ensuite par l'acide azotique étendu; on évapore la liqueur à sec, et on reprend par l'acide azotique, ce qui laisse insolubles la silice et les sulfates de baryte et de strontiane,

La liqueur acide est traitée successivement par l'ammoniaque et par l'oxalate d'ammoniaque. Après avoir séparé les deux précipités, on n'a plus à chercher dans la liqueur ammoniacale que les alcalis et la magnésie. On sait d'ailleurs, par les premières séries d'opérations, si les silicates contiennent ou ne contiennent pas de magnésie; on peut donc tracer d'avance la marche qu'il convient de suivre. Dans tous les cas, il faut se débarrasser des sels ammoniacaux, et transformer les azotates alcalins en carbo-

nates, en évaporant à sec après avoir ajouté une quantité convenable d'acide oxalique, et en calcinant le résidu de l'évaporation. On traite ensuite par l'eau, on acidifie la liqueur par l'acide chlorhydrique, et on procède à la recherche de la potasse et de la soude.

§ 4. — Dosage de l'alumine.

Considérons d'abord le cas le plus simple, celui d'une dissolution azotique ou chlorhydrique, contenant de l'ammoniaque, mais ne renfermant aucune autre base fixe que l'alumine; nous insisterons ensuite sur les difficultés qu'on éprouve à doser l'alumine en présence des acides sulfurique, phosphorique et arsénique, des alcalis et des terres alcalines.

Acide
azotique ou
chlorhy-
drique et
alumine,

La liqueur, peu étendue autant que cela est possible, est traitée par un assez grand excès d'ammoniaque ou de carbonate d'ammoniaque, et chauffée pendant très-longtemps, au moins pendant vingt-quatre heures, à une température voisine de 100 degrés. L'alumine est alors précipitée à peu près complètement à l'état d'hydrate, lequel, en raison de son état gélatineux, est imprégné d'une proportion assez considérable de sels ammoniacaux. Le précipité doit être lavé d'abord par décantations, et chaque fois il est nécessaire d'employer de l'eau légèrement ammoniacale, et de chauffer pendant plusieurs heures à l'ébullition.

Comme l'hydrate d'alumine est très-léger, et ne se rassemble pas toujours très-nettement au fond de la fiole, on est exposé à en perdre une petite quantité dans les décantations successives. Il est donc prudent de conserver toutes les liqueurs décantées, de les laisser pendant longtemps en repos, afin de s'assurer qu'elles ne laissent pas déposer un peu d'alumine hydratée. On peut aussi se servir d'un syphon à bec effilé pour décanter les liqueurs, et les faire passer à travers le filtre sur lequel on recueillera plus tard tout le précipité.

L'hydrate d'alumine est ensuite reçu sur un filtre, et lavé quelque temps avec de l'eau bouillante : il n'est pas utile de prolonger ce lavage, l'hydrate est trop gélatineux pour que l'eau puisse lui enlever sur le filtre les sels ammoniacaux qu'il retient encore. On fait sécher le filtre à 100 degrés, et on le maintient à cette température pendant plusieurs heures; on détache le préci-

pité du papier, et on brûle ce dernier à part. Les cendres et le précipité desséché sont porphyrisés dans un mortier d'agate : c'est là une opération indispensable, mais très-délicate; elle exige une attention de tous les instants, parce que les grains d'hydrate chauffés à 100 degrés sont très-durs; les efforts nécessaires pour les écraser en font très-facilement sauter une partie en dehors du mortier. Il faut placer ce dernier sur une très-grande feuille de papier verni, et recueillir avec soin tout ce qui est projeté.

L'hydrate porphyrisé est placé dans une capsule de platine, et chauffé très-progressivement jusqu'au rouge vif; l'alumine anhydre est pesée dès qu'elle est refroidie. La calcination et la pesée exigent des précautions spéciales. L'hydrate desséché retient encore une petite quantité de sels ammoniacaux; il faut les décomposer ou les volatiliser très-lentement; sans cela il y a perte notable d'alumine, projetée hors de la capsule, ou bien entraînée par les vapeurs ammoniacales. Pendant la pesée, l'alumine anhydre, très-divisée et très-hygrométrique, attire en peu de temps une proportion considérable de l'humidité atmosphérique; il est essentiel de la laisser se refroidir sous une cloche contenant de l'air parfaitement desséché; il faut la peser sur une balance enfermée dans une cage, dans laquelle l'air est maintenu constamment sec à l'aide de la chaux en fragments.

Observation. — Dans le cas très-simple que nous venons d'examiner, et en suivant toutes les prescriptions énoncées, on n'obtient encore pour l'alumine qu'une simple approximation. La précipitation par l'ammoniaque, et même par le carbonate, manque de netteté, surtout lorsqu'on opère sur des poids un peu faibles d'alumine, et, dans ce cas, la perte qui résulte d'une précipitation incomplète prend une importance très-grande. La perte est également très-forte quand on précipite une quantité un peu notable d'alumine contenue dans une liqueur acide, dans le cas spécial où cette liqueur provient du traitement de l'aluminium métallique par l'acide chlorhydrique seul : la perte paraît être moins forte quand on a la précaution de faire chauffer longtemps la liqueur avec de l'acide azotique avant de la traiter par l'ammoniaque.

Plusieurs chimistes conseillent d'employer le sulfhydrate pour la précipitation de l'alumine; ils annoncent qu'en se servant de ce réactif on obtient toujours un poids d'alumine un peu

plus fort qu'en employant l'ammoniaque ou le carbonate. Cette opinion ne paraît pas très-rationnelle, car le sulfhydrate n'agit que par l'ammoniaque contenue; il ne peut avoir d'autre avantage que d'empêcher l'action dissolvante de l'ammoniaque en excès. Or, il est très-facile de se mettre à l'abri de la fâcheuse influence que peut exercer l'ammoniaque libre, versée en excès dans la liqueur proposée, en portant la liqueur à l'ébullition, et en continuant de chauffer jusqu'à ce que l'odeur de l'ammoniaque ait entièrement disparu.

D'ailleurs, le poids un peu plus fort d'alumine, qu'on obtient en se servant du sulfhydrate, peut s'expliquer aisément et par des considérations indépendantes d'une plus grande netteté dans la précipitation. Ce réactif, étant versé dans une liqueur un peu acide, donne un précipité de soufre libre, qui se mélange plus ou moins intimement avec l'alumine hydratée : l'hydrate bien lavé est encore imprégné d'une petite quantité de sulfhydrate. La calcination dans une atmosphère oxydante produit une proportion notable de sulfate d'alumine, sel qui n'est pas complètement décomposé à la température rouge, à laquelle on effectue ordinairement la calcination de l'alumine. On pèse donc un mélange d'alumine et de sous-sulfate, et le poids plus fort que l'on obtient n'est pas une preuve d'une plus grande exactitude dans le dosage.

Alumine
et acide
sulfurique.

La présence de l'acide sulfurique dans la liqueur qui contient l'alumine rend le dosage de cette base notablement plus difficile. Il faut encore procéder comme nous venons de l'indiquer pour les dissolutions azotiques ou chlorhydriques; mais il est indispensable de faire agir l'ammoniaque en plus grand excès, et pendant un temps plus long, et de chauffer constamment jusqu'à l'ébullition. Malgré ces précautions on n'est jamais certain de précipiter la totalité de l'alumine, et l'hydrate, même après de longs lavages, retient encore une quantité très-appreciable d'acide sulfurique. Cet acide se trouve probablement sous deux états différents dans le précipité, à l'état de sous-sulfate d'alumine non décomposé par l'ammoniaque, à l'état de sulfate d'ammoniaque retenu principalement par adhérence et par suite de la texture de l'hydrate d'alumine. Les deux sulfates ne se décomposent que très-difficilement par la chaleur, l'alumine calcinée retient toujours un peu d'acide sulfurique.

La pesée est donc affectée par deux causes d'erreur de signes

contraires; la détermination de l'alumine présente un degré d'incertitude dont on ne peut pas préciser les limites.

Supposons qu'on ait à doser l'alumine et les alcalis contenus dans une dissolution qui renferme comme acide seulement de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique, et qui ne contient aucune base fixe autre que l'alumine, la potasse et la soude.

Alumine
et alcalis.

On traite la liqueur par l'ammoniaque en excès, et on procède comme nous l'avons indiqué précédemment dans le cas des liqueurs acides qui ne contiennent que de l'alumine. Le précipité bien lavé à l'eau bouillante, séché à 100 degrés, contient encore une petite quantité des sels qui existent dans le liquide ammoniacal, c'est-à-dire des sels de potasse, de soude et d'ammoniaque, retenus par simple adhérence; mais en outre il contient une proportion variable d'alcalis combinés avec l'alumine.

Ce précipité doit être séparé du papier, porphyrisé, réuni aux cendres du filtre, et lavé de nouveau à l'eau bouillante. La dessiccation à 100 degrés ayant fait perdre à l'hydrate d'alumine son état gélatineux, l'eau lui enlève aisément les sels alcalins et ammoniacaux, et même la plus grande partie des alcalis combinés. Cependant on ne peut pas ordinairement considérer l'alumine, ainsi lavée à deux reprises, comme étant suffisamment pure pour servir au dosage. Cela est permis seulement dans le cas où la liqueur proposée ne renferme que très-peu d'alcalis. Dans le cas contraire, il est indispensable de redissoudre l'alumine par un acide, et de recommencer la précipitation par l'ammoniaque. Quelquefois même il serait utile de faire encore une fois la dissolution dans un acide et la précipitation par l'ammoniaque.

A la suite de ces opérations on pèse l'alumine après l'avoir calcinée; on réunit toutes les liqueurs ammoniacales, on les évapore à sec, on calcine le résidu pour expulser les sels ammoniacaux, et on procède enfin à la séparation et au dosage des alcalis.

Observations. — Les résultats obtenus par cette méthode sont certainement peu exacts; par les dissolutions et par les précipitations successives on ne purifie l'alumine que d'une manière relative; l'hydrate terreux entraîne chaque fois une partie des alcalis qui se trouvent dans la liqueur, on n'arrive donc à obtenir de l'alumine suffisamment pure qu'en multipliant les opérations. D'un autre côté, l'alumine n'étant pas précipitée très-nettement par

l'ammoniaque, on en perd une partie à chaque nouvelle précipitation; il n'est donc pas possible de purifier convenablement l'alumine, la perte serait trop forte.

La détermination des alcalis devient également plus inexacte à mesure qu'on cherche à enlever plus complètement à l'alumine la partie des alcalis qu'elle a entraînés, non-seulement à l'état de combinaison, mais encore à l'état de sels simplement retenus par adhérence. En effet, toutes les opérations par lesquelles on purifie l'alumine augmentent beaucoup la proportion des sels ammoniacaux et le volume des liqueurs; les pertes faites sur les alcalis pendant l'évaporation, et pendant l'expulsion des sels ammoniacaux, deviennent de plus en plus grandes.

Il résulte de ces considérations qu'on ne doit pas chercher à trop purifier l'alumine, et qu'on ne peut s'attendre à une grande exactitude dans les dosages. La méthode que nous venons de discuter est certainement défectueuse, mais c'est encore, parmi celles qui ont été proposées, la plus simple et la moins inexacte.

Alumine.
Baryte.
Strontiane.

Lorsqu'on a dans une liqueur chlorhydrique l'alumine avec l'une des deux terres alcalines, il est relativement assez facile d'effectuer la séparation au moyen de l'acide sulfurique; on peut même doser très-exactement la baryte ou la strontiane, mais le dosage de l'alumine laisse beaucoup à désirer.

L'acide sulfurique doit être versé peu à peu dans la liqueur, et il faut autant que possible éviter d'en mettre un excès. Le précipité de sulfate de baryte ou de strontiane entraîne un peu de sulfate d'alumine; sa purification demande des précautions spéciales, en raison de la facilité avec laquelle le sulfate d'alumine perd sa solubilité dans les acides étendus.

Après avoir bien lavé le précipité à l'eau bouillante, on le sèche pendant plusieurs heures à une température notablement inférieure au rouge sombre, à environ 200 degrés; puis on le lave de nouveau avec de l'eau fortement acidulée par l'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, le sulfate alcalin terreux reste à peu près nettement insoluble, tandis qu'on redissout complètement le sulfate d'alumine.

Pour déterminer l'alumine il faut ensuite réunir toutes les liqueurs acides, et les traiter par l'ammoniaque; la précipitation de l'alumine est difficilement très-nette, parce que les liqueurs sont assez étendues, et qu'elles renferment un peu d'acide sulfu-

rique. Le dosage de l'alumine est par suite moins exact que celui de la terre alcaline.

On peut, du reste, appliquer aux dissolutions qui renferment de l'alumine, de la baryte et de la strontiane, les procédés que nous allons exposer pour la séparation de l'alumine et de la chaux.

Nous avons à considérer deux cas principaux : 1° les bases se trouvent dans une liqueur azotique ; 2° les deux terres existent dans une dissolution chlorhydrique ; nous supposons d'ailleurs que les liqueurs ne contiennent aucune autre base et aucun autre acide.

Alumine
et chaux.

1° LIQUEUR AZOTIQUE. — La liqueur azotique est évaporée lentement jusqu'à sec, le résidu est chauffé progressivement jusqu'à 180 degrés environ, et maintenu à cette température tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes : on obtient ainsi la décomposition complète de l'azotate d'alumine ; l'azotate de chaux est décomposé lui-même en grande partie. La matière ainsi calcinée modérément est agglomérée, et plus ou moins adhérente aux parois de la capsule : il faut d'abord la pulvériser avec un pilon d'agate, et la détacher entièrement de la porcelaine, en se servant pour cela d'une dissolution presque saturée d'azotate d'ammoniaque. On fait passer toute la matière dans une fiole, et on ajoute un excès de la dissolution d'azotate d'ammoniaque : on fait chauffer pendant plusieurs heures presque à 100 degrés. La chaux se dissout alors en entier à l'état d'azotate, en décomposant une partie du sel ammoniacal ; l'alumine reste assez nettement insoluble. On reconnaît que la dissolution de la chaux est complète quand la liqueur, chauffée à l'ébullition, a cessé depuis quelque temps de dégager de l'ammoniaque.

L'alumine insoluble est reçue sur un filtre, séchée, calcinée, et pesée. La chaux est précipitée dans la liqueur par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque ; elle est dosée à l'état caustique.

Ce procédé de séparation est d'une application facile, et donne des résultats très-exacts, lorsque la liqueur proposée renferme très-peu d'alumine ; il est alors inutile de faire passer dans une fiole les azotates calcinés ; on peut terminer toutes les opérations dans la capsule.

Lorsque la quantité d'alumine est un peu considérable il ne faut négliger aucune des précautions que nous avons indiquées : il est surtout essentiel de porphyriser la matière calcinée, et de la dé-

tacher complètement de la capsule. L'alumine provenant de la décomposition lente de l'azotate est fortement agglomérée, elle recouvre une partie de la chaux, et la soustrait à l'action de l'azotate d'ammoniaque si on n'a pas le soin de réduire toute la matière en poudre impalpable. En outre, il se forme presque toujours pendant la calcination, lorsque la proportion d'alumine est considérable, une petite quantité d'aluminate de chaux, qui n'est pas complètement décomposé par l'azotate d'ammoniaque. La séparation des deux bases n'est pas alors parfaitement nette.

Elle ne l'est pas non plus, et pour un motif analogue, lorsque l'alumine étant seulement en petite quantité, le poids de la chaux est un peu fort. Dans ce cas, en effet, on n'évite pas la formation d'un peu d'aluminate de chaux pendant la calcination ; l'alumine restée indissoute par l'azotate d'ammoniaque retient un peu de chaux. L'influence exercée sur l'exactitude des dosages est peut-être moins sensible dans ce dernier cas que lorsqu'on opère sur un poids un peu fort d'alumine.

2° LIQUEUR CHLORHYDRIQUE. — Lorsque l'alumine et la chaux sont contenues dans une dissolution chlorhydrique, on doit procéder d'une manière toute différente. On précipite d'abord l'alumine par l'ammoniaque ; le précipité produit est très-impur : l'alumine hydratée entraîne une certaine proportion de chaux en combinaison ; elle retient par adhérence, en raison de son état gélatineux, une petite quantité de tous les sels qui se trouvent dans la liqueur ; enfin elle est mélangée avec une proportion variable de carbonate de chaux, produit soit par le carbonate d'ammoniaque existant dans le réactif employé, soit par le carbonate qui se forme par l'absorption de l'acide carbonique de l'atmosphère.

Le précipité est d'abord lavé longtemps avec de l'eau bouillante, puis séché à 100 degrés, pulvérisé, et traité de nouveau par l'eau ; on enlève ainsi à l'alumine la totalité des sels solubles, et même une partie de la chaux combinée ; mais elle retient encore un peu de chaux et la totalité du carbonate de chaux. Plusieurs procédés ont été proposés pour sa purification.

Premier procédé. — L'alumine bien lavée est dissoute dans l'acide chlorhydrique et précipitée de nouveau par l'ammoniaque ; ce nouveau précipité contient très-probablement moins de chaux que le premier, puisque la liqueur dans laquelle il est formé ren-

ferme une proportion bien moindre de sels de chaux. Cependant les causes d'entraînement de la terre alcaline sont encore les mêmes, et on ne peut considérer l'alumine comme à peu près pure que si la liqueur primitive ne contient elle-même que très-peu de chaux. Dans le cas contraire, il faut encore une fois dissoudre l'alumine, et en faire de nouveau la précipitation par l'ammoniaque.

Ces opérations successives font perdre une partie de l'alumine, on n'obtient la purification qu'aux dépens de l'exactitude du dosage. On éprouve d'ailleurs bien plus de difficultés à enlever la chaux à l'alumine par ce procédé de précipitations répétées, qu'on en a pour la séparation des alcalis. Ces derniers ont pour l'eau une affinité beaucoup plus grande que celle de la chaux, et ne forment pas, comme la terre alcaline, des carbonates insolubles. Lorsqu'on n'apporte pas la plus grande attention à employer de l'ammoniaque exempte de carbonate, et à opérer dans des conditions telles que l'acide carbonique de l'atmosphère ne puisse pas être absorbé, les précipités successifs d'alumine renferment à peu près la même quantité de carbonate de chaux. Le procédé de purification dont nous venons de parler est donc défectueux et d'une application assez délicate.

Second procédé. — Le précipité d'alumine produit par l'ammoniaque, lavé avec les soins ci-dessus indiqués, est chauffé pendant une heure environ un peu au-dessus du rouge sombre, et traité ensuite à froid par l'acide acétique très-étendu d'eau. En prolongeant pendant vingt-quatre heures le contact avec l'acide étendu on est à peu près certain de dissoudre toute la chaux ; la partie insoluble ne contient guère que de l'alumine.

On pèse la partie insoluble, après l'avoir lavée, séchée et calcinée. Pour faire le dosage de la chaux, on réunit les deux liqueurs acétique et ammoniacale, et on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque ; la terre alcaline est pesée à l'état caustique.

Ce procédé de purification est très-simple, mais il n'est pas très-exact. Il repose sur ce fait que l'alumine longtemps calcinée perd entièrement sa solubilité dans l'acide acétique très-faible, tandis que la chaux est encore soluble, même après avoir été fortement chauffée. La purification de l'alumine serait rigoureuse si la matière calcinée, que l'on traite par l'acide très-étendu, contenait l'alumine et la chaux simplement mélangées ; or il n'en est pas ainsi : une partie de la chaux est toujours com-

binée avec l'alumine ; l'aluminate n'est pas attaqué par l'acide lorsqu'il est très-faible, ou bien l'aluminate est entièrement dissous lorsque l'acide a une force suffisante. Il est impossible de purifier complètement l'alumine sans en dissoudre une portion très-notable.

On doit toujours chercher à ne pas dissoudre d'alumine et se résigner à l'erreur qui résulte de la dissolution incomplète de la chaux ; on sait alors dans quel sens les dosages sont inexacts, ce qui est souvent utile dans la discussion des résultats. L'incertitude dans les deux dosages est encore plus grande lorsque l'acide acétique a dissous un peu d'alumine, car la présence de cette terre dans la liqueur acétique empêche que la chaux soit précipitée complètement par l'oxalate d'ammoniaque.

Troisième procédé. — L'alumine impure, lavée après dessiccation et pulvérisation, est dissoute dans l'acide azotique, la liqueur est évaporée à sec, et le résidu chauffé à 180 degrés jusqu'à la décomposition complète de l'azotate d'alumine. La matière est ensuite pulvérisée, et traitée par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque ; la chaux se dissout, et l'alumine reste assez nettement insoluble.

Les précautions à prendre sont celles que nous avons indiquées précédemment, en exposant le procédé de séparation de l'alumine et de la chaux contenues dans une liqueur azotique. Nous observerons seulement qu'il est essentiel de ne dissoudre dans l'acide azotique l'alumine impure qu'après lui avoir enlevé par un double lavage la totalité des chlorures, dont le précipité produit par l'ammoniaque est imprégné au moment de sa formation. Ces chlorures seraient certainement décomposés pendant l'évaporation à sec avec l'acide azotique en excès, mais il pourrait y avoir volatilisation partielle de l'alumine à l'état de chlorure d'aluminium.

Ce procédé de purification de l'alumine est certainement supérieur aux deux premiers, c'est lui qui doit être employé lorsqu'on veut avoir de l'exactitude dans les résultats.

Alumine
et magnésie.

La séparation de l'alumine et de la magnésie se fait par les méthodes que nous venons d'exposer pour une liqueur contenant la chaux et l'alumine.

Lorsque la liqueur ne contient que de l'acide azotique, on réussit assez bien en évaporant à sec, en chauffant le résidu jusque vers

180 degrés, et en reprenant par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque. L'alumine reste assez nettement insoluble ; on la pèse après l'avoir lavée, séchée et calcinée. La magnésie est précipitée par le phosphate de soude, et dosée à l'état de phosphate.

Lorsque la dissolution proposée renferme de l'acide chlorhydrique, il faut lui ajouter du sel ammoniac et précipiter l'alumine par l'ammoniaque. Le précipité, lavé à deux reprises, avant et après dessiccation à 100 degrés, contient une proportion variable, mais souvent assez forte, de magnésie combinée avec l'alumine ; il ne renferme pas de carbonate de magnésie. La purification du précipité réussit assez bien par l'acide azotique, l'évaporation à sec, la calcination modérée du résidu, et la reprise par l'azotate d'ammoniaque. Les deux autres procédés de purification que nous avons fait connaître pour la chaux, et dont nous avons signalé les défauts, ne réussissent pas mieux pour purifier l'alumine de la magnésie.

On n'a que très-rarement à faire la détermination de toutes ces bases dans la même liqueur ; en général, dans les analyses des minéraux, on dose sur une partie de la matière l'alumine et les terres alcalines, on détermine les alcalis dans une opération spéciale. Nous avons à considérer ici deux questions principales : quelle influence exercent les alcalis sur les séparations et sur les dosages des terres alcalines et de l'alumine ; de quelle manière convient-il de procéder à la détermination des alcalis en présence de l'alumine et des terres alcalines ?

Alumine.
Terres
alcalines.
Alcalis.

ALUMINE ET TERRES ALCALINES. — Pour cette première question, nous devons supposer que les sels alcalins se trouvent en proportion considérable, car elle se présente principalement lorsqu'on a rendu des silicates attaquables par les acides en les faisant fondre avec des alcalis caustiques, ou bien avec des carbonates alcalins ; dans ce cas l'acide de la liqueur est presque toujours l'acide chlorhydrique.

On précipite d'abord l'alumine par l'ammoniaque, en ayant soin d'opérer dans une liqueur assez étendue ; le précipité est lavé avec de l'eau bouillante, séché à 100 degrés, pulvérisé, et lavé de nouveau avec de l'eau chaude. Après ces deux lavages il retient encore une proportion fort appréciable des terres alcalines, mais il ne renferme plus que très-peu d'alcalis. On le purifie comme

nous l'avons indiqué ci-dessus, par dissolution dans l'acide azotique, évaporation à sec, calcination modérée du résidu, et reprise par l'azotate d'ammoniaque. L'alumine reste insoluble, à très-peu près pure ; son dosage est suffisamment exact dans la plupart des cas. On réunit alors toutes les liqueurs qui renferment les terres alcalines, et on procède à leur précipitation. La présence des sels alcalins complique un peu les lavages ; elle oblige souvent à purifier les précipités ; elle rend même assez peu exact le dosage de la magnésie. Nous n'avons, du reste, rien à ajouter à ce qui a été dit précédemment à ce sujet.

ALCALIS. — Nous pouvons supposer que la dissolution, dans laquelle on doit déterminer les alcalis, contient l'acide azotique comme seul acide ; nous admettons de plus qu'elle renferme une quantité de chaux relativement très-grande. C'est là ce qui se présente ordinairement dans l'analyse des silicates, lorsqu'on les a rendus attaquables par les acides en les chauffant très-fortement avec de la chaux.

La liqueur azotique un peu étendue est traitée d'abord par l'ammoniaque ; le lavage du précipité est fait à peu près avec les mêmes soins que s'il s'agissait de doser l'alumine. Il est cependant essentiel d'employer aussi peu d'eau que possible, afin de ne pas avoir un volume trop considérable de liquide à évaporer pour arriver au dosage des alcalis. Il est également nécessaire d'éviter un trop grand excès de sels ammoniacaux, dont il faut se débarrasser plus tard par calcination, et qui sont toujours une cause de pertes d'alcalis¹. D'après cela, il convient de laver le précipité donné par l'ammoniaque, d'abord deux ou trois fois par décantation, en employant chaque fois très-peu d'eau, et en faisant chauffer pendant plusieurs heures à l'ébullition ; il faut ensuite faire sécher l'alumine, la pulvériser et la laver encore à deux reprises par décantation, avec un volume assez faible d'eau bouillante.

Après tous ces lavages, l'alumine retient encore une faible proportion d'alcalis, mais il est convenable de les négliger. En effet, on ne peut arriver à enlever cette petite quantité d'alcalis à l'alumine qu'en la dissolvant dans l'acide azotique, et en recommençant la précipitation par l'ammoniaque et les lavages prolongés.

¹ Ces pertes sont beaucoup moins fortes quand on opère, comme nous le supposons ici, sur des liqueurs azotiques ; avec l'acide chlorhydrique on obtiendrait tout au plus une approximation douteuse pour les alcalis.

Les causes de pertes ultérieures, qu'on introduit en augmentant ainsi le volume des liqueurs et la quantité du sel ammoniacal, nous paraissent être, en général, plus fortes que la perte unique que l'on subit en ne purifiant pas complètement l'alumine. Du reste, il ne peut y avoir rien d'absolu dans cette conclusion ; avant de se décider à laver seulement l'alumine comme nous venons de l'indiquer, ou bien à la dissoudre pour la précipiter une seconde fois, il faut tenir compte des proportions d'alumine et d'alcalis. Il est même très-utile de faire toute une série spéciale d'expériences sur des quantités déterminées et variables de ces bases, en opérant des deux manières, afin de reconnaître dans quels cas l'une devient supérieure à l'autre.

Les liqueurs ammoniacales étant réunies sont traitées par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque ; ce réactif précipite la chaux, la baryte et la strontiane ; il ne reste en dissolution que les alcalis, la magnésie, et tout au plus des traces de baryte et de strontiane dont les oxalates ne sont pas aussi nettement insolubles que l'oxalate de chaux. Le précipité est très-abondant et doit être lavé avec des soins particuliers. Après l'avoir bien rassemblé par une ébullition prolongée, on décante la liqueur claire, on fait passer le précipité sur un filtre et on lave pendant quelque temps à l'eau bouillante ; puis on sèche à 100 degrés, on sépare les oxalates du filtre, on brûle le papier, et on traite par l'eau bouillante les cendres et le précipité. En opérant ainsi, on enlève aux oxalates insolubles la totalité des sels alcalins dont ils sont imprégnés au moment de leur précipitation, et on évite le volume considérable de liqueur auquel on serait conduit en lavant les oxalates encore humides par décantations répétées.

La liqueur ammoniacale est alors évaporée à siccité, et le résidu chauffé avec beaucoup de ménagements jusqu'au rouge sombre, de manière à produire sans projections la décomposition de l'azotate et de l'oxalate d'ammoniaque. La matière calcinée contient les alcalis, avec une trace de baryte et de strontiane, en partie à l'état d'azotates, en partie à l'état de carbonates ; elle renferme la magnésie à l'état caustique ou à l'état d'azotate. Pour obtenir la séparation des terres alcalines, il faut achever la décomposition des azotates ; dans ce but, on traite la matière calcinée par l'acide oxalique pur, en dissolution concentrée, et on recommence l'évaporation à sec et la calcination.

On traite ensuite par l'eau, qui dissout seulement les carbonates alcalins; il reste à les transformer en chlorures, et à faire la séparation de la potasse et de la soude.

Il est utile d'observer que, dans les opérations ainsi conduites, on ne peut pas doser la magnésie; une partie assez notable de cette base reste avec l'alumine, surtout lorsqu'on n'a pas purifié l'alumine par une double précipitation.

Alumine.
Acide
phospho-
rique.

La séparation de l'alumine et de l'acide phosphorique présente des difficultés à peu près insurmontables, et malheureusement la plupart des minéraux qui contiennent de l'acide phosphorique renferment en même temps de l'alumine soluble dans les acides. On a proposé un très-grand nombre de méthodes pour séparer l'acide et la base, ou pour doser seulement l'acide phosphorique; aucune d'elles ne peut conduire à des résultats exacts. La seule qui puisse donner une approximation à peu près satisfaisante est celle que nous avons indiquée déjà plusieurs fois, et qui sert également à séparer l'acide phosphorique de la chaux et de la magnésie; c'est la seule dont nous nous occuperons ici.

L'alumine et l'acide phosphorique doivent être contenus dans une liqueur azotique; il est important d'éviter la présence de l'acide chlorhydrique, qui fait perdre une partie de l'acide phosphorique. La liqueur azotique est traitée par l'acide sulfurique; pour la réussite de la séparation il est de toute nécessité que cet acide soit ajouté presque en quantité strictement suffisante pour former un sulfate neutre avec l'alumine. C'est là une première difficulté qu'on ne parvient à surmonter que par une très-longue habitude de ce genre d'opérations, et en se guidant au besoin sur le volume du précipité donné par l'ammoniaque dans une partie séparée de la liqueur proposée.

Il semblerait plus convenable de traiter la totalité de la liqueur par l'ammoniaque et de redissoudre ensuite le précipité par l'acide azotique, après avoir apprécié d'après son volume la proportion d'acide sulfurique qu'il convient d'employer. Mais il y a un inconvénient grave à opérer ainsi; on introduit dans la liqueur une certaine proportion d'ammoniaque qui doit être également saturée par l'acide sulfurique; il faut se rendre compte et de l'ammoniaque employée et de l'alumine précipitée; la question est donc évidemment rendue plus complexe.

Supposons qu'on soit parvenu à mettre dans la liqueur azotique

la proportion convenable d'acide sulfurique; on évapore lentement jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit expulsé, et pour cela on pousse ordinairement l'évaporation jusqu'à l'apparition des premières vapeurs d'acide sulfurique¹. On laisse refroidir, et on ajoute au liquide acide une dissolution concentrée de sulfate d'ammoniaque : ici encore il faut éviter un excès de réactif. L'addition du sulfate d'ammoniaque a pour but de former de l'alun ammoniacal ; une quantité plus grande de sulfate d'ammoniaque complique les lavages, et rend par là la séparation de l'acide phosphorique moins nette, sans avoir cependant un inconvénient comparable à celui d'un excès d'acide sulfurique.

On laisse la liqueur en repos pendant plusieurs heures, puis on ajoute de l'alcool, en volume au moins double de celui du liquide acide : on bouche la fiole, et on laisse de nouveau en repos pendant vingt-quatre heures. L'alumine est alors entièrement précipitée à l'état d'alun ammoniacal, dont l'insolubilité dans l'alcool est à peu près absolue lorsque la liqueur alcoolique ne contient que très-peu d'acide sulfurique libre. L'acide phosphorique est dissous dans l'alcool. Il reste ensuite à séparer le précipité par filtration, à le laver avec de l'alcool, et à doser, par les procédés déjà indiqués, l'acide phosphorique dans la liqueur, et l'alumine dans la partie insoluble.

Observations. — Le sulfate double d'alumine et d'ammoniaque cristallise assez facilement quand il prend naissance dans une dissolution un peu concentrée ; on voit quelquefois des cristaux se former après l'addition de sulfate d'ammoniaque, avant qu'on ait ajouté l'alcool. Il faut alors étendre la liqueur d'un peu d'eau, et chauffer légèrement pour dissoudre ces cristaux ; l'alcool ne doit agir que sur une dissolution claire : en voici la raison. Lorsqu'une partie de l'alun ammoniacal cristallise dans la liqueur aqueuse, les cristaux ont des dimensions appréciables, et retiennent interposée entre leurs lamelles une partie du liquide dans lequel ils se forment ; par là une portion plus ou moins appréciable de l'acide phosphorique se trouve soustraite à l'action dissolvante de l'alcool, car, pendant le lavage, l'alcool ne pénètre pas dans l'intérieur des cristaux.

¹ C'est dans cette partie de l'opération que la présence de l'acide chlorhydrique est nuisible ; et acide, en se vaporisant, entraîne une proportion très-appreciable d'acide phosphorique.

Cette cause d'inexactitude dans la séparation n'a pas ordinairement une grande importance, les cristaux ne se formant avant l'addition de l'alcool que dans le cas d'une liqueur très-peu acide, contenant, par conséquent, très-peu d'acide phosphorique. Il est, en tout cas, facile de l'écarter en prenant la précaution que nous venons de conseiller, de dissoudre les cristaux avant d'ajouter l'alcool.

Alumine.
Acide
arsénique.

On opère la séparation de l'acide arsénique et de l'alumine absolument de la même manière que celle de l'acide phosphorique. Le résultat est à peu près exact dans les mêmes conditions, c'est-à-dire lorsqu'on emploie une proportion des réactifs, acide sulfurique et de sulfate d'ammoniaque, suffisante pour faire passer la totalité de l'alumine à l'état d'alun ammoniacal, l'excès d'acide sulfurique étant trop faible pour altérer notablement l'insolubilité de l'alun dans l'alcool.

On peut encore essayer la séparation par une autre méthode, en précipitant l'arsenic à l'état de sulfure dans une liqueur chlorhydrique un peu acide. On opère de la manière suivante : dans la liqueur acide, chauffée à 60 ou 70 degrés, on fait arriver un courant assez rapide d'acide sulfureux, on laisse refroidir en continuant toujours le courant gazeux ; on bouche la fiole quand l'acide sulfureux paraît, d'après l'odeur, se trouver en grand excès : on le laisse agir pendant plusieurs jours. De temps en temps on débouche la fiole pour vérifier si le réductif est toujours en excès suffisant, et on en introduit une nouvelle quantité quand l'odeur devient trop faible. Lorsqu'on peut espérer avoir ramené tout l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux, par cette action prolongée de l'acide sulfureux, on expulse ce gaz par la chaleur, et on fait agir l'hydrogène sulfuré en grand excès, et de même pendant plusieurs jours. L'arsenic est alors entièrement précipité, l'alumine reste en totalité dans la dissolution.

Le lavage du sulfure d'arsenic est un peu long, le précipité étant très-poreux ; on a, par conséquent, à précipiter l'alumine dans une liqueur très-étendue, contenant d'ailleurs de l'acide sulfurique. Lorsqu'on emploie ce procédé de séparation, la détermination de l'acide arsénique est donc relativement plus exacte que celle de l'alumine.

Acide
phospho-
rique.

Nous prendrons comme dernier exemple l'examen d'une dissolution azotique contenant de l'acide phosphorique, de l'alu-

mine, des terres alcalines (chaux et magnésie), et des alcalis. Nous supposons, pour fixer les idées, que l'alumine et les terres alcalines sont en assez grand excès relativement à l'acide phosphorique, et de plus, que la proportion des alcalis est assez forte.

Alumine.
Chaux.
Magnésie.
Alcalis.

La liqueur, un peu étendue, est d'abord traitée par l'ammoniaque ; le précipité est lavé avec de l'eau bouillante, puis séché à 100 degrés, porphyrisé, et lavé de nouveau. Ainsi traité, le précipité contient la totalité de l'alumine et de l'acide phosphorique, une partie seulement de la chaux et de la magnésie ; il retient bien une petite quantité d'alcalis, mais on doit les négliger pour les raisons précédemment exposées.

Le précipité contient : de l'alumine hydratée ; des combinaisons de l'alumine avec les deux terres alcalines ; enfin une partie de l'alumine, de la chaux et de la magnésie, combinés avec l'acide phosphorique¹. Il renferme, en outre, une certaine quantité de carbonate de chaux.

On le dissout dans l'acide azotique étendu, puis on ajoute à la liqueur une certaine quantité d'acide sulfurique, un peu plus grande que celle présumée strictement nécessaire pour former des sulfates neutres avec toutes les bases. On évapore de manière à expulser tout l'acide azotique, on ajoute du sulfate d'ammoniaque, ensuite de l'alcool : on lave à l'alcool les sulfates insolubles. Dans la liqueur alcoolique on a seulement l'acide phosphorique à doser.

Les sulfates insolubles sont décomposés par le carbonate de soude, employé en dissolution concentrée, à la température de l'ébullition ; ils sont transformés par ce réactif en alumine et en carbonates de chaux et de magnésie. Après un long lavage à l'eau bouillante on dissout les carbonates et l'alumine dans l'acide azotique, et on sépare l'alumine par la méthode indiquée précédemment, évaporation à sec, calcination modérée, traitement par l'azotate d'ammoniaque. On pèse l'alumine. On doit ensuite précipiter et doser la chaux et la magnésie qui sont en dissolution avec l'azotate d'ammoniaque : ces dosages sont seulement partiels, il reste encore une partie de ces deux terres alcalines dans la liqueur ammoniacale, de laquelle on a séparé les phosphates.

Au sujet de la transformation des sulfates par le carbonate de

¹ La chaux est à l'état de phosphate simple, l'alumine et la magnésie à l'état de phosphates doubles ammoniacaux.

soude, nous ferons observer qu'on doit procéder par voie humide, bien qu'on ait toujours à craindre de dissoudre un peu de magnésie, et même d'alumine, dans la dissolution concentrée de carbonate alcalin. La proportion de chacune de ces deux bases qui se dissout est beaucoup plus faible dans le cas que nous considérons, lorsque l'alumine et la magnésie se trouvent en même temps en présence du carbonate de soude, que dans les cas où l'on opère sur l'une d'elles seulement. L'insolubilité de l'alumine et du carbonate de magnésic est également rendue moins incomplète par la présence du carbonate de chaux. En cherchant à faire la transformation par voie sèche, on formerait une proportion notable d'aluminate alcalin, et on n'aurait pour l'alumine qu'un dosage inexact

Considérons maintenant la liqueur ammoniacale qui renferme les alcalis, le reste de la chaux et de la magnésie, et qui ne contient plus d'autre acide que l'acide azotique. On évapore à sec; on chauffe le résidu avec ménagements, de manière à décomposer l'azotate d'ammoniaque. On dissout le résidu dans une petite quantité d'eau, on ajoute de l'acide oxalique pur à la liqueur, puis on évapore à sec, et on recommence ce traitement par l'eau, l'acide oxalique et l'évaporation à sec. On peut alors espérer que tout l'acide azotique a été expulsé; on chauffe peu à peu jusqu'au rouge sombre.

La matière calcinée contient les alcalis à l'état de carbonates, la chaux et la magnésie à l'état de carbonate de chaux et de magnésie caustique; on la traite par l'eau, qui dissout seulement les sels alcalins. On dose la chaux et la magnésie dans la partie insoluble; ou bien, dans le but d'éviter les erreurs de pesées qui peuvent résulter de la division des terres alcalines en deux parties, on réunit la chaux et la magnésie, ainsi séparées des alcalis, à la portion de ces deux bases qui a été précipitée par l'ammoniaque et séparée ensuite de l'acide phosphorique et de l'alumine.

Il est, du reste, inutile d'insister sur les séparations et sur les dosages des alcalis contenus à l'état de carbonates dans la dissolution aqueuse, de la chaux et de la magnésie demeurées insolubles dans l'eau.

§ 5. — Minéraux de l'alumine. — Produits d'art.

Les minéraux de l'alumine sont très-nombreux ; plusieurs d'entre eux existent dans la nature en masses considérables, et dans un grand nombre de localités. L'alumine entre dans la composition de divers matériaux, de différents produits industriels, dont les applications ont une grande importance.

On trouve dans la nature : l'alumine anhydre sous divers états ; suivant son aspect et son degré de pureté, on la désigne sous des noms différents, *corindon*, *saphir*, *rubis*, *émeri*, etc. ; l'alumine hydratée, *gibbsite*, *diaspore*, *hydrargylite* ; les phosphates d'alumine, dont les variétés nombreuses portent les noms de *wavellite*, *fischerite*, *peganite*, *amblygonite*, *klaprothine*, *turquoise* ; le fluorure double d'aluminium et de sodium, ou *cryolite*, dont le gisement le plus important est situé au Groënland ; les sulfates d'alumine, simples ou multiples ; les silicates d'alumine, *argiles*, *schistes argileux*, *kaolins*, etc. ; les silicates complexés qui constituent un nombre pour ainsi dire incommensurable de roches et de minéraux. Plusieurs de ces espèces minérales sont employées dans la bijouterie, dans les arts, dans l'industrie.

Dans les usines on produit : l'aluminium métallique, et divers alliages parmi lesquels il convient de citer le bronze ; les aluns de potasse et d'ammoniaque ; le sulfate d'alumine ; puis les silicates complexes, porcelaines, grès, faïences, verres divers ; les laitiers et les scories, matières généralement encombrantes, et dont il faut se débarrasser lorsqu'elles ne contiennent pas une proportion notable de métaux utiles.

Dans les laboratoires on emploie les creusets réfractaires, les tubes de porcelaine, les verres de toute nature ; les seules matières alumineuses qui se trouvent dans les casiers de réactifs sont : le kaolin, utilisé quelquefois dans les essais par la voie sèche ; et le sulfate d'alumine, qui sert bien rarement dans les opérations de la voie humide.

Il nous est impossible d'examiner toutes les espèces minérales et tous les produits d'art qui contiennent de l'alumine ; nous étudierons seulement les plus importants, en choisissant ceux dont les analyses font suffisamment connaître de quelle manière il faut

procéder à l'examen des produits naturels et artificiels dont nous ne parlerons pas.

ALUMINE ANHYDRE. — CORINDON.

Plusieurs minéralogistes réunissent sous le nom de *corindon* toutes les variétés minérales qui sont principalement composées d'alumine anhydre, et qui se font remarquer par une très-grande dureté, inférieure seulement à celle du diamant, et par une pesanteur spécifique considérable, comprise entre 3,97 et 4,16. En adoptant cette désignation générique, on doit distinguer : le *corindon hyalin*; le *corindon lamelleux*; et le *corindon granulaire*.

Le *corindon hyalin* se présente en cristaux plus ou moins nets, diaphanes ou simplement transparents, tantôt incolores, tantôt colorés en bleu ou en rouge. La couleur bleue est la plus fréquente; mais très-souvent elle est irrégulière, et la teinte n'a pas la même intensité dans toute l'étendue d'un cristal. On connaît en outre des corindons violets, jaunes, verts, qu'on désigne en bijouterie par les noms suivants : *améthyste orientale*; *topaze orientale*; *émeraude orientale*. Les variétés bleues portent le nom de *saphirs*; les corindons rouges sont connus sous le nom de *rubis*; le corindon incolore est appelé *saphir blanc*:

Les cristaux sont le plus ordinairement des dodécaèdres isoscèles, et possèdent des clivages difficiles parallèles aux faces du prisme régulier à six faces; les corindons taillés présentent presque tous des jeux de lumière très-remarquables, un peu variables avec la manière dont les facettes ont été dressées.

Le *corindon lamelleux*, ou *harmophane*, est d'un gris tirant plus ou moins sur le brun, sur le jaune, sur le vert, sur le rose; il se présente en cristaux ou en petites masses cristallines; la forme la plus ordinaire des cristaux est le prisme régulier à six faces. Les cristaux et les masses cristallines ont trois clivages également faciles, qui conduisent à un rhomboèdre dont l'angle est de 85°5'.

Le *corindon granulaire*, ou *émeri*, est toujours mélangé assez intimement avec du mica, avec du feldspath, du fer oxydulé, etc., et forme des amas irréguliers, enclavés dans les terrains anciens. La matière qui compose ces amas paraît être un mélange en proportions variables de petits cristaux de corindon, diversement colorés, et de plusieurs autres espèces minérales dont nous

avons cité les principales. Le corindon communique à cette roche complexe la seule propriété qui puisse lui assurer un emploi industriel, sa grande dureté.

Le corindon cristallisé ou cristallin se trouve dans les terrains anciens, ou dans les alluvions qui proviennent de la destruction de ces terrains ; on le trouve en Chine, au Thibet, dans l'Oural, en Suède, en Piémont ; cependant, au Saint-Gothard, on a reconnu du corindon dans la dolomie saccharoïde. L'émeri le plus pur provient de l'île de *Naxos* ; on exploite un gîte assez important d'émeri impur auprès de *Schwarzemberg* en Saxe ; les navires qui viennent des Indes en apportent des quantités assez considérables.

Sous toutes ces variétés, l'alumine anhydre est complètement inattaquable par les acides azotique et chlorhydrique ; elle n'est même pas entièrement dissoute par l'acide sulfurique concentré. Elle résiste assez longtemps, par voie sèche, à l'action des carbonates alcalins, pourvu que la température ne soit pas élevée jusqu'au rouge vif ; à ce degré de chaleur l'alumine chasse lentement l'acide carbonique en se combinant avec l'alcali. En employant un grand excès de carbonate alcalin, et en chauffant jusqu'au rouge vif, on peut parvenir à rendre le corindon entièrement soluble dans les acides azotique et chlorhydrique, mais il faut pour cela que le minéral ait été parfaitement porphyrisé. Sur le corindon simplement pulvérisé l'action du carbonate de soude, un peu au-dessus du rouge sombre, est à peu près nulle.

La potasse caustique agit avec beaucoup plus d'énergie que les carbonates alcalins ; par voie sèche, et lorsqu'elle est employée en excès suffisant, elle transforme rapidement toute l'alumine en aluminate, sinon soluble dans l'eau, du moins entièrement soluble dans les acides. L'alumine anhydre naturelle est également attaquée avec assez de facilité (après porphyrisation) par le bisulfate d'ammoniaque et par le bisulfate de potasse ; cependant, pour obtenir l'attaque complète du corindon par ces réactifs, il est prudent de prolonger la fusion au creuset de platine pendant au moins une heure.

ANALYSE. — Nous prendrons pour exemple l'analyse de l'émeri naturel, mélange de corindon, de fer oxydulé, de schistes micacés ou talqueux, et de quartz. Nous supposons que la matière est réduite en poudre fine, et qu'on a pris toutes les précautions néces-

saires pour que l'échantillon soumis à l'analyse représente assez bien la composition moyenne de la roche alumineuse, dans laquelle le mélange des diverses espèces minérales est ordinairement très-irrégulier.

Le but de l'analyse est principalement de déterminer, avec une approximation suffisante pour les besoins industriels, quelle est la proportion réelle du corindon. On arrive à un résultat à peu près exact par les opérations suivantes : la détermination du corindon se fait en dissolvant toutes les matières qui l'accompagnent ; on utilise pour cela la résistance que l'alumine naturelle oppose à l'action des agents de la voie humide, et à celle du carbonate de soude employé en proportion faible, et à une température à peine supérieure au rouge sombre.

Le minéral, réduit en poudre fine, mais non porphyrisé, est soumis à l'action réductrice d'un courant d'hydrogène pur et sec, à une température supérieure au rouge sombre, et pendant un temps suffisamment long pour que l'oxyde de fer soit réduit en totalité. Lorsqu'on opère sur 3 grammes, il faut chauffer pendant au moins une heure et demie dans un courant rapide d'hydrogène ; le refroidissement de la matière doit se faire également dans ce gaz. L'expérience est conduite comme nous l'indiquons plus tard en exposant la réduction des minerais de fer par l'hydrogène ; nous n'insisterons pas maintenant sur les précautions qu'il faut prendre pour atteindre le résultat désiré, la réduction complète de l'oxyde de fer.

Après avoir retiré la matière de l'appareil, on la traite par l'acide chlorhydrique étendu ; il dissout assez rapidement le fer qui a été amené à l'état métallique ; il attaque même un peu les schistes micacés et talqueux, mais il est tout à fait sans action sur le corindon lui-même, et sur le quartz. On lave la partie insoluble par décantations et sur un filtre.

La liqueur chlorhydrique est traitée d'abord par l'acide azotique, dans le but de peroxyder le fer, et ensuite par l'ammoniacque ; le précipité bien lavé, séché, calciné et pesé, est considéré comme du peroxyde de fer pur. D'après son poids on calcule la proportion de fer oxydulé contenu dans le minéral soumis à l'analyse. Cette détermination n'est pas très-exacte ; l'acide chlorhydrique, même très-étendu, dissout une petite quantité de la silice et des bases appartenant aux silicates ; mais l'erreur est

assez faible, et n'a pas d'importance réelle dans la question toute spéciale que nous traitons maintenant¹.

La matière insoluble dans l'acide chlorhydrique faible est séchée, séparée du filtre ; le papier est brûlé seul ; les cendres et la matière détachée du filtre sont mélangées avec deux parties de carbonate de soude pur et sec ; le mélange, placé dans un creuset de platine, est chauffé pendant quelques minutes au rouge sombre seulement.

On détache la matière du creuset et on la traite comme un silicate rendu attaquant aux acides par fusion avec un carbonate alcalin. On la fait chauffer dans une capsule avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique, on évapore à sec, et on reprend par le même acide. Dans la liqueur se trouvent toutes les bases des silicates que renferme le minéral proposé ; la partie insoluble contient la silice de ces mêmes silicates, la silice du silicate de soude formé par le quartz et le corindon. Ce dernier n'a pas été notablement attaqué par le carbonate alcalin, pendant la fusion de courte durée faite à basse température.

On n'a généralement aucun intérêt à faire l'analyse de la liqueur chlorhydrique, et nous ne nous en occuperons pas ici ; considérons seulement la partie insoluble.

On la traite par une dissolution étendue de potasse pure, en chauffant très-moderément, à 50 degrés au plus. La silice se dissout assez rapidement, et à très-peu près complètement ; on peut admettre, sans erreur notable, que la partie insoluble est seulement le corindon contenu dans le minéral mis en opération. On pèse cette partie insoluble après l'avoir lavée longtemps à l'eau bouillante, puis séchée à 100 degrés, et calcinée.

On peut vérifier la nature de cette matière, et constater au moins qu'elle contient beaucoup d'alumine : on la fait fondre au creuset de platine avec 4 à 5 parties de bisulfate de potasse ; on traite par l'eau, et ensuite par l'ammoniaque en grand excès, en ayant soin de faire chauffer longtemps. On peut même peser l'alumine qui est précipitée par l'ammoniaque, et comparer son

¹ Le fer oxydulé qui se trouve avec l'émeri est presque toujours accompagné de fer oxydé, également peu attaquant par l'acide chlorhydrique. C'est la présence du fer oxydé qui oblige à employer les actions successives de l'hydrogène sec et de l'acide faible ; on se débarrasserait aisément et bien plus simplement du fer oxydulé, s'il était seul, par le barreau aimanté.

poids à celui de la matière qui a été considérée comme du corindon. Cependant la vérification est plutôt qualitative que quantitative : on éprouve de trop grandes difficultés à séparer nettement l'alumine de l'acide sulfurique et de la potasse pour accorder une grande confiance au poids du précipité.

Par les opérations précédemment indiquées on obtient, avec une approximation suffisante, le fer oxydulé et le corindon; on en déduit par différence la proportion du quartz, des schistes micacés et talqueux; on se contente, pour ces minéraux, de reconnaître leur présence par un examen fait avec une forte loupe.

ALUMINE HYDRATÉE. — GIBSITE. — DIASPORE.

L'alumine combinée avec l'eau se trouve dans la nature, dans plusieurs localités, sous des aspects divers et avec des propriétés différentes.

La *gibsite* existe dans la mine de manganèse de *Richemont* (Massachussets) en stalactites irrégulières, les unes à surface terreuses, les autres avec une texture cristalline assez prononcée, d'une couleur blanche légèrement verdâtre. Elle se dissout lentement dans les acides azotique et chlorhydrique concentrés, et très-rapidement dans l'acide sulfurique.

La composition des fragments à texture cristalline bien nette, ne contenant que de l'eau et de l'alumine, est représentée par la formule $Al^2O^3 + 3HO$. Les échantillons terreux contiennent une proportion variable de silice et d'oxyde de fer, dont on n'a pas cherché jusqu'à présent à reconnaître l'état de combinaison. Nous citerons seulement les résultats des analyses faites sur deux échantillons, l'un très-pur, l'autre très-impur.

Alumine.....	64.....	53,62
Silice.....	».....	33,40
Oxyde de fer.....	».....	8,35
Eau.....	36.....	4,23
	100.....	99,30

Les résultats de la première analyse conduisent à peu près exactement à la formule citée précédemment; la texture cristalline de l'échantillon ne permet pas de supposer qu'une partie de l'eau se trouve seulement à l'état hygrométrique; on doit donc

admettre l'existence d'un hydrate naturel contenant une proportion d'eau plus forte que celle indiquée par l'analyse pour l'hydrate préparé dans les laboratoires.

Quant au second échantillon, nous sommes porté à le considérer comme un mélange de silicate d'alumine, d'alumine et d'oxyde de fer, anhydres ou hydratés; la matière se dissout rapidement dans l'acide sulfurique un peu étendu, ce qui ne permet pas d'admettre l'existence de la silice à l'état libre.

On exploite dans la commune *des Beaux* (près d'Arles, dans le midi de la France) de l'alumine hydratée, mélangée avec une proportion considérable de peroxyde de fer : cette matière forme des amas assez puissants, et a été considérée à diverses époques comme minerai de fer et comme minerai d'aluminium. Le gisement paraît être fort irrégulier dans sa composition, à en juger du moins par les diverses analyses qui ont été faites jusqu'à présent, et dont les résultats n'offrent pas de concordance.

La masse minérale contient : du peroxyde de fer hydraté, de l'alumine également hydratée; de la silice et des traces d'oxyde de chrome, d'acide vanadique, etc. La proportion de l'oxyde de fer est à peu près constante, de 27 à 29 pour 100 : celles de l'alumine et de la silice sont au contraire très-variables; ainsi, quelques analyses indiquent jusqu'à 52 pour 100 d'alumine et des traces de silice; d'autres échantillons ont donné de 10 à 15 pour 100 de silice et moins de 40 pour 100 d'alumine.

Il est impossible de reconnaître quelle partie de l'eau totale (déterminée par calcination) est combinée avec l'alumine, il est seulement certain que l'hydrate renferme beaucoup moins d'eau que la gibsité, et se rapproche tout au plus de la formule $Al^2O^3 + 2HO$.

Le minéral est complètement attaqué par l'acide chlorhydrique concentré et par l'acide sulfurique étendu. On ne peut séparer le fer de l'alumine, dans les opérations industrielles dont le but est la préparation de l'aluminium, qu'en le fondant avec du carbonate de soude, et en traitant par l'eau la matière fondue. L'eau laisse indissoutes la totalité de l'oxyde de fer, une partie de la silice et de l'alumine : la dissolution contient le reste de l'alumine et de la silice, combinées avec de l'alcali. La présence du silicate introduit dans la fabrication de l'aluminium des difficultés d'autant plus grandes que la proportion de la silice est très-variable;

la proportion de silice qui se dissout avec l'alumine, après la fusion avec le carbonate alcalin, varie avec la composition de matière minérale, et, de plus, avec la température à laquelle a lieu la fusion, avec la quantité d'eau employée pour la dissolution.

L'*hydrargylite* a été trouvée dans les schistes micacés, associée à du fer oxydulé, dans l'Oural. Elle se présente en prismes à six faces réguliers, et en prismes à douze faces; les cristaux sont blancs, presque transparents, et n'offrent qu'un seul clivage facile, parallèle à la base du prisme. Ils sont difficilement attaqués par l'acide chlorhydrique concentré, mais l'acide sulfurique un peu étendu les dissout avec facilité. On n'a fait jusqu'à présent qu'un très-petit nombre d'analyses de cette espèce minérale; aucune d'elles n'a déterminé nettement l'état d'hydratation de l'alumine: toutes signalent la présence d'une petite quantité de chaux, combinée probablement avec l'alumine.

Le *diaspore* est une espèce minérale bien différente des précédentes; elle contient encore principalement de l'alumine combinée avec l'eau, mais l'état d'hydratation paraît se rapporter à la formule $Al^2O^3 + HO$. Dans tous les échantillons analysés on a constaté la présence d'un peu de peroxyde de fer, de chaux de magnésie et de silice. Le diaspore raye le verre, et n'est pas attaqué par les acides, pas même par l'acide sulfurique un peu concentré.

Le diaspore a été trouvé dans les terrains anciens de l'Oural, en cristaux allongés ou en masses bacillaires aplaties, présentant trois clivages inégaux qui conduisent à un prisme oblique non symétrique: l'angle du prisme est de $128^{\circ}10'$; l'inclinaison de la base sur une des faces est de 101 à 102 degrés. Le minéral est blanc ou coloré par de l'oxyde de fer hydraté: ce dernier est à l'état de simple mélange, car on peut l'enlever en totalité par l'acide chlorhydrique faible, sans dissoudre une quantité appréciable d'alumine.

Nous donnerons les résultats des analyses faites sur deux échantillons de diaspore de l'Oural,

Alumine.....	78,95.....	73,56
Oxyde de fer.....	4,20.....	4,75
Chaux.....	1,05.....	0,65
Magnésie.....	0,85.....	0,70
Silice.....	1,25.....	5,66
Eau.....	13,20.....	16,06
	<hr/>	
	99,50.....	99,38

Dans les mines de *Schemnitz* (Hongrie), on trouve dans les géodes de plusieurs filons des petits cristaux arrondis, d'un blanc laiteux, doués d'un éclat perlé, assez durs pour rayer le verre, et tout à fait inattaquables par les acides. Ces cristaux contiennent seulement de l'alumine et de l'eau, à peu près dans les rapports que représente la formule $Al^2O^3 + HO$: ils se rapprochent par conséquent du diaspore par leur dureté, par leur résistance aux acides, par leur composition. Cependant leur forme cristalline paraît se rapporter au prisme rhomboïdal droit, tandis que les cristaux de l'Oural dérivent d'un prisme oblique.

ANALYSE. — Nous citerons comme exemple l'analyse du diaspore de l'Oural, en admettant qu'on puisse disposer de plusieurs grammes de ce minéral.

Dans une première opération, on détermine l'eau en évaluant la perte de poids éprouvée par calcination à température très-élevée.

On attaque une autre partie du minéral par l'acide chlorhydrique faible ; cet acide dissout le peroxyde de fer, et au moins une partie de la chaux et de la magnésie : on doit donc traiter la liqueur chlorhydrique comme si elle contenait certainement ces trois oxydes. On précipite le fer à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque, en prenant les précautions que nous ferons connaître dans le chapitre du fer.

La chaux et la magnésie restent dissoutes ; on cherche à les précipiter l'une après l'autre par l'oxalate d'ammoniaque et par le phosphate de soude. Ces bases étant en quantité très-petite, leur dosage est peu exact, surtout celui de la magnésie ; on n'a d'ailleurs dans la liqueur chlorhydrique qu'une partie des deux terres alcalines, et il faut compléter leur détermination en cherchant la fraction qui est restée avec l'alumine indissoute par l'acide. La division de la chaux et de la magnésie en deux parties est une cause d'incertitude sur leurs proportions réelles ; pour les évaluer un peu exactement il est nécessaire de faire une opération spéciale, dont nous parlerons bientôt.

Le sulfure de fer est dissous dans l'acide chlorhydrique étendu ; on peroxyde le fer, et on le précipite par l'ammoniaque ; on pèse le peroxyde de fer après l'avoir calciné.

La partie du minéral que l'acide chlorhydrique faible n'a pas

attaquée, réunie aux cendres du filtre qui doit être brûlé séparément, est réduite en poudre impalpable, et fondue au creuset d'argent avec 5 ou 6 parties de potasse pure. La fusion doit être faite à la température la plus élevée que l'argent puisse supporter ; il est essentiel de la prolonger au moins pendant une heure, et d'agiter constamment la matière avec une spatule.

On traite par l'eau après refroidissement : l'eau dissout à très-peu près la totalité de la silice et de l'alumine, en même temps que l'alcali en excès ; elle laisse insolubles la chaux, la magnésie et une quantité plus ou moins appréciable d'alumine, de silice et d'alcali.

Cette partie insoluble doit être traitée la première, afin qu'on puisse réunir la silice et l'alumine qu'elle contient à celles qui seront séparées de la dissolution alcaline, qui en contient la majeure partie. Après l'avoir bien lavée à l'eau bouillante, d'abord par décantations et ensuite sur un filtre, on sèche ce dernier et on le brûle avec la matière insoluble ; cette matière est en quantité trop petite pour qu'on doive chercher à la séparer du papier. On traite les cendres par l'acide azotique, on évapore à sec, et on reprend par l'acide azotique un peu concentré ; la silice seule reste insoluble et ne retient pas sensiblement d'alumine. On ne doit pas s'étonner que même après calcination l'alumine puisse être dissoute par l'acide azotique ; la matière dont nous nous occupons maintenant contient avec l'alumine une proportion d'alcali plus que suffisante pour que cette terre reste ou passe à l'état d'aluminate pendant la combustion du papier.

La liqueur azotique contenant l'alumine, la chaux et la magnésie, est évaporée à sec ; le résidu est chauffé à 180 degrés, et traité ensuite par l'azotate d'ammoniaque ; on obtient ainsi isolée la petite quantité d'alumine qui est demeurée indissoute par l'eau après la fusion au creuset d'argent. La chaux et la magnésie sont précipitées successivement de la liqueur ammoniacale par l'oxalate d'ammoniaque et par le phosphate de soude. Ces deux précipités sont réunis à ceux qu'on obtient par les mêmes réactifs dans la liqueur chlorhydrique, de laquelle on a séparé le fer à l'état de sulfure.

Considérons maintenant la dissolution alcaline qui renferme la majeure partie de l'alumine et de la silice, en présence d'un

excès considérable d'alcali. On l'acidifie par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec, et on reprend par le même acide. Le but de ces opérations est de rendre la silice insoluble ; on n'arrive que très-imparfaitement au résultat, à cause de la petite quantité de silice et de l'énorme proportion de chlorure de potassium ; on ne peut donc avoir pour la silice qu'un dosage très-imparfait. Il est, du reste, impossible d'opérer différemment, à moins de négliger entièrement la silice que renferme la dissolution alcaline.

Pour doser l'alumine, il faut ajouter un excès d'ammoniaque dans la liqueur acide très-étendue, faire bouillir longtemps, et traiter le précipité comme nous l'avons indiqué précédemment. L'alumine ainsi précipitée dans une liqueur très-chargée de chlorure de potassium retient encore une proportion notable d'alcali, même après avoir été lavée longtemps, et à deux reprises, avant et après dessiccation à 100 degrés. On doit la purifier en la dissolvant dans un acide, et en recommençant la précipitation et les lavages. Dans le cas actuel, cette purification est indispensable, mais elle fait certainement perdre un peu d'alumine.

La détermination de cette base laisse donc aussi beaucoup à désirer ; la pesée de l'alumine donne un nombre trop faible. Il y a en effet deux causes de perte principales : la première est la volatilisation, ou l'entraînement partiel, du chlorure d'aluminium pendant l'évaporation à sec de la liqueur alcaline rendue chlorhydrique ; la seconde est le peu de netteté dans la précipitation de l'alumine par l'ammoniaque, précipitation qui doit être faite deux fois, en raison de la quantité relativement très-grande de chlorure alcalin que renferme la liqueur chlorhydrique. On ne peut écarter ni l'une ni l'autre de ces deux causes de perte. Il faut employer un grand excès de potasse pour attaquer toute l'alumine du diaspore, ce qui oblige à se servir d'acide chlorhydrique pour séparer à peu près complètement la silice, et à précipiter l'alumine au moins deux fois avant de la peser.

On voit, d'après ces observations, que l'eau et le peroxyde de fer sont les seuls corps dont la détermination puisse offrir une exactitude suffisante, et que pour l'alumine, la silice, la chaux et la magnésie, les nombres obtenus ne peuvent être qu'approximatifs.

On peut cependant évaluer la chaux et la magnésie avec plus d'exactitude en consacrant une partie du minéral à leur dosage

spécial. On fond au creuset d'argent un poids déterminé du minéral, parfaitement porphyrisé, avec 2 parties seulement de potasse, en ayant soin d'agiter presque constamment avec la spatule, et de prolonger la fusion au moins pendant une heure. Après refroidissement on traite par l'eau bouillante et on recueille seulement la partie insoluble; elle contient la totalité de la chaux et de la magnésie, l'oxyde de fer et une très-grande partie de la silice et de l'alumine du minéral. La matière insoluble est traitée par l'acide azotique, dans une capsule de porcelaine; la liqueur est évaporée à sec, et le résidu chauffé jusqu'à 180 degrés, et enfin la matière, ainsi calcinée modérément, est soumise à l'action d'une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque. La chaux et la magnésie se dissolvent seules, et de plus la liqueur contient la totalité de ces deux bases, bien que pendant la fusion au creuset d'argent la potasse n'ait pas fait passer toute l'alumine à l'état d'aluminate. Les terres alcalines sont séparées et dosées par les méthodes exposées précédemment.

Cette opération spéciale donne le moyen de corriger un peu les nombres obtenus pour la silice et l'alumine; on a en effet avec une exactitude assez grande l'eau, l'oxyde de fer, la chaux et la magnésie; on en conclut par différence la somme des poids de la silice et de l'alumine, avec une approximation certainement plus grande que celle obtenue dans l'analyse. La correction ne s'applique directement qu'à la somme des poids des deux corps; on est assez embarrassé pour la répartir sur chacun d'entre eux, et on doit en général diviser l'excédant total proportionnellement aux nombres trouvés dans les opérations pour la silice et pour l'alumine. Il y a certainement des pertes faites sur tous les deux, mais il n'est pas du tout démontré qu'elles soient proportionnelles aux quantités pesées des deux corps. Cependant, en admettant la proportionnalité, on arrive à des nombres probablement moins inexacts que ceux donnés par les pesées.

En réfléchissant à ces causes d'incertitude, à l'impossibilité dans laquelle on se trouve de reconnaître par l'analyse l'état de combinaison de la chaux et de la magnésie avec la silice et avec l'alumine, on doit être convaincu qu'il n'est pas possible de représenter par une formule la composition du diaspoire.

PHOSPHATES D'ALUMINE.

Les espèces minérales qui contiennent de l'alumine et de l'acide phosphorique sont assez nombreuses ; nous décrirons brièvement celles qui paraissent présenter le plus d'intérêt.

La *wavellite* se présente en veinules dans des terrains assez anciens ; elle a été signalée à *Barnstaple*, dans le Devonshire ; à *Amberg*, dans le Palatinat ; à *Villarica*, au Brésil, etc. Elle est ordinairement en petits noyaux arrondis, isolés ou soudés entre eux, à cassure fibreuse et radiée. Les fibres qui, pour chaque noyau, partent du centre, se terminent dans certains échantillons par des petits cristaux incomplets. La forme primitive paraît être le prisme rhomboïdal droit, dont l'angle est de $122^{\circ} 15'$. On distingue assez nettement trois clivages, dont deux sont parallèles aux faces verticales du prisme. La couleur de la *wavellite* est le blanc grisâtre ou légèrement verdâtre ; l'éclat est perlé, un peu vitreux ; la densité est de 2,33 à 2,35.

La *wavellite* est facilement attaquée par les acides ; la plupart des échantillons laissent dégager de l'acide fluorhydrique quand on les traite par l'acide sulfurique un peu concentré.

Cette espèce minérale est principalement composée d'acide phosphorique, d'alumine et d'eau ; ces trois corps se trouvent, d'après les analyses faites jusqu'à présent, dans des rapports assez simples, qui conduisent à la formule $2\text{PO}^5 + 3\text{Al}^2\text{O}^3 + 12\text{HO}$; on a constaté de plus, dans la plupart des échantillons analysés, un peu de fluor, de chaux, d'oxydes de fer et de manganèse.

Nous citerons seulement les résultats numériques de trois analyses :

Acide phosphorique.....	35,12.....	35,40.....	34,65
Fluor.....	»	2,10.....	1,78
Alumine.....	37,20.....	35,35.....	36,39
Chaux.....	»	0,60.....	»
Oxydes de fer et de manganèse..	»	1,10.....	1,20
Eau.....	27,00.....	26,35.....	25,50
	<u>99,32.....</u>	<u>98,90.....</u>	<u>99,52</u>

La *fisherite* et la *peganite* sont des phosphates d'alumine hydratés, qui existent en petits rognons dans le grès rouge, en Saxe et en Russie ; ils présentent une texture cristalline en lamelles entrelacées, bien différente de la structure fibreuse de la *wavel-*

lite ; cependant, les analyses qui ont été faites donnent pour la composition de ces deux espèces minérales des nombres qui ne diffèrent pas beaucoup de ceux que nous venons de citer, et on doit les rapporter à la même formule.

L'*amblygonite* est un phosphate double d'alumine et de lithine ; on l'a trouvée, en petites masses lamelleuses et en cristaux, disséminés dans le granit, à *Chursdorf*, en Saxe. Les cristaux sont assez mal définis, et leur surface rugueuse ne se prête pas à la mesure exacte des angles ; les masses cristallines se divisent aisément en lamelles presque transparentes, d'une couleur blanche légèrement verdâtre. L'*amblygonite* est assez facilement soluble dans les acides.

L'analyse d'un échantillon a donné les nombres suivants :

Acide phosphorique.....	54,12
Alumine.....	38,96
Lithine.....	6,92
	<hr/>
	100,00

Ces nombres ne conduisent à aucune formule simple, et nous sommes porté à penser que les résultats de l'analyse ne sont peut-être pas tout à fait exacts.

La *klaprothine* est un phosphate dont les bases principales sont l'alumine et la magnésie ; on l'a trouvée dans plusieurs localités, à *Werfen*, dans le Salzbourg, à *Krieglach*, en Styrie, dans les provinces de *Minas-Geraes*, au Brésil, etc. Elle se présente en petites masses amorphes, et en cristaux plus ou moins nets dont la forme est le prisme droit rhomboïdal ; ils rayent le verre, et ne sont attaqués que difficilement par les acides. La *klaprothine* est d'un beau bleu, moins intense dans les cristaux que dans les masses amorphes ; la couleur disparaît entièrement par calcination. Nous citerons les résultats de deux analyses :

Acide phosphorique. 43,32.....	41,81
Alumine.....	34,50..... 35,74
Magnésie.....	13,56..... 9,34
Chaux.....	0,48..... »
Oxyde de fer.....	0,80..... 2,64
Silice.....	6,00..... 4,10
Eau.....	0,50..... 6,06
	<hr/>
	99,16..... 99,69

Ces résultats peu concordants ne permettent pas de hasarder

une formule pour représenter la composition chimique de la klaprothine ; ils semblent même indiquer l'existence de deux espèces minérales distinctes : l'une anhydre, l'autre hydratée.

Les *turquoises* employées dans la bijouterie proviennent de *Mesched*, entre Herat et Téhéran, en Perse ; elles se présentent en rognons généralement très-petits, disséminés dans des argiles ferrugineuses qui remplissent des fissures d'un terrain schisteux. Leur couleur est assez variable, du vert au bleu, et présente souvent des dégradations très-sensibles dans le même rognon ; leur densité varie de 2,83 à 3,00. Les *turquoises* ne sont pas beaucoup plus dures que le phosphate de chaux, mais elles sont susceptibles de recevoir un assez beau poli. Elles ne sont que partiellement attaquées par les acides azotique et chlorhydrique ; on ne parvient à les dissoudre complètement par ces acides qu'après les avoir fait fondre avec de la potasse caustique.

Les analyses qui ont été faites sur des échantillons de *turquoises* de diverses couleurs ont donné des résultats très-peu concordants : on doit l'attribuer en partie aux difficultés que présentent les séparations et les dosages ; mais cependant la discordance doit résulter en partie de l'hétérogénéité des mélanges de phosphates divers, dont l'ensemble a reçu un nom unique.

Les *turquoises* contiennent comme bases l'alumine, la chaux, les oxydes de fer, de manganèse et de cuivre ; dans quelques analyses on a cherché à séparer le phosphate de chaux en traitant le minéral par l'acide azotique étendu, mais ce mode de séparation n'est pas exact, les autres phosphates étant partiellement attaqués par le même acide. Il faut considérer la *turquoise* comme un mélange de phosphates divers, et déterminer directement dans le minéral l'acide, l'eau et toutes les bases.

Nous ne citerons qu'un seul exemple numérique ; l'analyse a été faite sur une *turquoise* d'un vert assez beau, mais d'un poids très-petit, ce qui laisse encore plus d'incertitude sur l'exactitude des résultats :

Acide phosphorique.....	31,50
Alumine.....	43,45
Chaux.....	0,55
Oxyde de fer.....	1,70
Oxyde de manganèse.....	0,15
Oxyde de cuivre.....	2,65
Eau.....	19,15
	<hr/>
	99,15

Nous devons ajouter que la plupart des échantillons de turquoises sont intimement mélangés avec une certaine proportion de l'argile ferrugineuse qui sert de gangue aux noyaux ; il convient d'attribuer à ce mélange d'argile la quantité variable de silice, qui est portée au tableau de l'analyse d'un certain nombre de turquoises.

On trouve dans le commerce de fausses turquoises, taillées dans des dents de mammifères fossiles, colorées en bleu par des matières organiques ou par du phosphate de fer ; on les distingue aisément des pierres véritables par leur couleur et par leur poli beaucoup moins beau. En outre, elles sont entièrement solubles dans l'acide azotique un peu étendu, en sorte qu'au laboratoire un simple essai suffit pour distinguer les véritables pierres fines.

ANALYSE. — Au point de vue analytique, les phosphates d'alumine doivent être divisés en deux catégories : ceux qui sont entièrement solubles dans l'acide azotique, ceux qui ne sont pas complètement attaqués par cet acide. Pour les premiers, l'analyse présente comme difficulté principale la séparation de l'acide phosphorique et de l'alumine ; pour les derniers, les difficultés se trouvent beaucoup augmentées par la nécessité dans laquelle on se trouve de fondre le minéral avec des réactifs alcalins, dans le but de le rendre attaquant par les acides.

Dans tous les cas, il faut évaluer l'eau dans une opération spéciale, par calcination au rouge vif. Il est toujours prudent de mélanger très-intimement le minéral avec un poids connu d'oxyde de plomb, afin de s'opposer, autant que possible, à la volatilisation partielle du fluor, dont presque tous les phosphates contiennent au moins une faible proportion. Dans tous les cas, également, il importe de faire une recherche spéciale du fluor ; si ce corps ne figure pas plus constamment dans les tableaux des analyses, on doit l'attribuer très-probablement à ce qu'il n'a pas été cherché avec les soins convenables. La plupart des phosphates d'alumine contenant de l'argile ou de la silice, il est impossible de constater directement la présence du fluor, en faisant agir sur une lame de verre les vapeurs dégagées sous l'action de l'acide sulfurique concentré et de la chaleur ; il faut recourir aux opérations de l'analyse quantitative.

Pour la détermination de l'eau et du fluor, nous n'avons aucun détail à ajouter à ceux que nous avons donnés dans notre premier volume ; quant aux dosages de l'acide phosphorique et des bases, il suffira de citer comme exemple l'analyse de la turquoise.

Le minéral bien porphyrisé est fondu au creuset d'argent avec une partie et demie de potasse pure ; la fusion n'est pas parfaite avec une proportion aussi faible d'alcali, mais il suffit de chauffer au rouge sombre pendant trois quarts d'heure, ou une heure au plus, en agitant constamment, pour rendre le minéral complètement attaquant par l'acide azotique ; et c'est là le but de l'opération.

La matière fondue est traitée par l'eau, et séparée du creuset ; lorsque ce dernier a été bien lavé et enlevé de la capsule, on acidifie par l'acide azotique, on évapore la liqueur à sec ; on reprend par l'acide azotique. On pèse la silice calcinée : son poids n'est pas très-exact, parce qu'il est difficile d'enlever complètement à la silice sa solubilité dans les acides, par l'évaporation d'une liqueur azotique renfermant des alcalis. On obtiendrait un résultat plus exact en employant l'acide chlorhydrique, mais la présence de cet acide rendrait plus inexacts et plus difficiles les séparations et les dosages de l'acide phosphorique et des bases ; il faut nécessairement se servir de l'acide azotique.

On traite la liqueur acide par l'acide sulfurique, on évapore de manière à chasser l'eau et l'acide azotique, on ajoute du sulfate d'ammoniaque et de l'alcool, en suivant toutes les prescriptions que nous avons données pour la séparation de l'alumine et de l'acide phosphorique. On obtient ainsi : une liqueur alcoolique contenant de l'acide sulfurique, la totalité de l'acide phosphorique, un peu de potasse et une partie des oxydes métalliques, de fer, de manganèse et de cuivre ; des sulfates insolubles renfermant toute l'alumine à l'état d'alun, toute la chaux, une partie des oxydes métalliques, et beaucoup de potasse.

Liqueur alcoolique. — On étend cette liqueur de beaucoup d'eau, on chasse l'alcool par la chaleur, puis on fait arriver un courant de gaz hydrogène sulfuré, qui précipite seulement le cuivre. Après avoir filtré et lavé le sulfure de cuivre, on sature les acides de la liqueur par l'ammoniaque, et on ajoute un petit excès de sulfhydrate ; on obtient ainsi la séparation du fer et du manganèse à l'état de sulfures ; il ne reste plus en dissolution que

l'acide phosphorique à doser. Les sulfures de fer et de manganèse sont dissous dans l'acide chlorhydrique faible ; cette liqueur, ainsi que le précipité de sulfure de cuivre, sont conservés jusqu'à ce que le traitement des sulfates insolubles permette de leur réunir les portions de ces métaux que l'alcool a laissées indissoutes.

Sulfates insolubles. — Les sulfates doivent être d'abord décomposés par le carbonate de soude, et par voie humide ; le mélange de carbonates et d'oxydes, lavé longtemps à l'eau bouillante, est dissous dans l'acide azotique ; la dissolution est évaporée à siccité, et le résidu chauffé à la température d'environ 150 degrés, jusqu'à décomposition totale des azotates d'alumine, de fer et de manganèse.

La matière, ainsi calcinée modérément, est traitée par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque, qui dissout la chaux et le peu d'oxyde de cuivre qui était resté avec les sulfates insolubles ; elle laisse insolubles les oxydes de fer et de manganèse et l'alumine.

Dans la dissolution d'azotate d'ammoniaque on précipite d'abord le cuivre par l'hydrogène sulfuré, et ensuite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque. La chaux est pesée à l'état caustique. Le sulfure de cuivre est réuni à la partie du même sulfure métallique précipité par l'hydrogène sulfuré dans la liqueur acide : le cuivre est pesé à l'état de protosulfure Cu^2S , après calcination au rouge sombre, à l'abri du contact de l'air.

La matière insoluble dans l'azotate d'ammoniaque, contenant l'alumine et les oxydes de fer et de manganèse, est d'abord calcinée au rouge vif et pesée ; on procède ensuite à la séparation de l'alumine par l'une des méthodes que nous décrirons plus tard ; nous donnerons maintenant seulement la marche générale des opérations.

Le mélange des oxydes est soumis à l'action réductrice de l'hydrogène pur et sec, au rouge le plus élevé que puisse supporter un tube de porcelaine ; la matière ainsi traitée, et refroidie dans l'hydrogène, est un mélange d'alumine, de fer métallique et de protoxyde de manganèse. Elle est soumise à l'action de l'acide chlorhydrique extrêmement étendu et froid ; le fer et le manganèse se dissolvent seuls ; l'alumine reste insoluble ; on la pèse après l'avoir lavée, séchée et calcinée. Les deux liqueurs chlorhydriques qui contiennent le fer et le manganèse sont réunies, et

traitées comme nous l'exposerons plus tard pour la séparation et pour le dosage des deux métaux.

CRYOLITE.

La *cryolite*, fluorure double d'aluminium et de sodium, n'a encore été trouvée qu'au Groënland, en veines assez puissantes dans une roche granitique ; le minéral est blanc laiteux, à texture lamellaire, d'une densité 2,96, et d'une faible dureté. On n'a pas encore rencontré de cristaux un peu nets, mais les masses lamelleuses de cryolite possèdent trois clivages également faciles, perpendiculaires entre eux ; ces clivages et les propriétés optiques des lamelles portent à adopter le prisme rectangulaire droit pour la forme primitive.

La cryolite fond avec une extrême facilité : elle est attaquée en très-peu de temps, et complètement, par l'acide sulfurique concentré ; elle ne l'est pas sensiblement par les acides azotique et chlorhydrique un peu étendus : elle n'est pas décomposée par voie humide par les carbonates alcalins, et même par voie sèche l'action de ces agents alcalins n'est complète que si on mélange préalablement le minéral avec une forte proportion de quartz porphyrisé, ou mieux encore de silice.

L'analyse d'un échantillon de cryolite a donné les nombres suivants :

Aluminium.....	12,55
Sodium.....	33,10
Fluor.....	54,35
	<hr/>
	100,00

Ces résultats sont représentés approximativement par la formule $F_l^2 \cdot Na^3 \cdot Al^2$, qu'on peut écrire $Al^2 F_l^2 + 3 Na Fl$.

ANALYSE. — L'analyse de la cryolite est assez simple, mais le fluor doit être évalué par différence.

On attaque le minéral bien porphyrisé par l'acide sulfurique, en opérant dans une capsule de platine, tarée exactement, et en se plaçant sous une cheminée tirant bien. Dès que l'attaque paraît terminée, on évapore lentement à sec, et on élève progressivement la température un peu au-dessus du rouge sombre : il ne reste dans la capsule que les sulfates d'alumine et de soude.

On pèse la capsule avec les sulfates ; puis on dissout les sels dans l'eau et l'acide chlorhydrique, et on dose l'acide sulfurique dans la liqueur acide; de ces pesées on déduit avec assez d'exactitude la somme des poids de l'alumine et de la soude.

Dans une seconde opération, conduite absolument de la même manière, on traite la liqueur chlorhydrique par l'ammoniaque, et on pèse l'alumine. La soude est évaluée par différence. On calcule enfin les proportions des deux métaux qui correspondent à la soude et à l'alumine, et enfin le fluor par différence.

Observations. — Le mode d'analyse donne des résultats moins inexacts que la séparation des deux bases, mais il exige une grande attention dans les dosages de l'alumine et de l'acide sulfurique ; nous signalerons les principales difficultés et les précautions qu'il faut prendre pour éviter des erreurs importantes.

Considérons d'abord l'évaluation de l'acide sulfurique. On ne doit peser les sulfates qu'après les avoir calcinés assez fortement, sans cependant chercher à ramener le sulfate de soude à l'état neutre ; il faut enlever le plus possible de l'acide sulfurique, pour pouvoir peser les sulfates sans avoir à craindre que le bisulfate alcalin absorbe, pendant le temps de la pesée, une proportion d'eau appréciable. On ne peut pas chauffer assez fortement pour obtenir le sulfate neutre de soude, parce qu'on décomposerait à peu près complètement le sulfate d'alumine, et on ne serait plus certain de dissoudre par l'acide chlorhydrique la totalité du sous-sulfate d'alumine; l'évaluation de l'acide sulfurique serait peut-être inexacte.

Pour le dosage de l'alumine il est utile de ne pas chauffer aussi fortement, il importe au contraire de conserver à l'alumine son entière solubilité dans l'acide chlorhydrique un peu étendu. La précipitation de l'alumine par l'ammoniaque réussit difficilement en présence de l'acide sulfurique; on n'est jamais certain de précipiter complètement l'alumine, même lorsqu'on emploie un grand excès d'ammoniaque, et lorsqu'on fait chauffer longtemps la liqueur à l'ébullition. D'un autre côté, l'alumine, étant précipitée dans une liqueur qui renferme un sel alcalin, entraîne une petite quantité de soude, qu'on ne lui enlève peut-être pas entièrement par des lavages prolongés, répétés après dessiccation à 100 degrés. Il y a donc pour la détermination de l'alumine deux causes d'erreur de sens contraire. Les erreurs commises dans le dosage de cette base se trouvent reportées sur la soude et ensuite

sur le fluor, il est prudent de vérifier le dosage de l'alumine en employant une méthode différente.

On attaque encore le minéral par l'acide sulfurique, on expulse le fluor par évaporation à sec et par calcination à température modérée; on dissout les sulfates dans l'eau acidulée par l'acide azotique, et on précipite l'acide sulfurique par l'azotate de baryte: le précipité de sulfate de baryte doit être lavé et purifié avec les mêmes soins que s'il s'agissait de doser l'acide sulfurique. On obtient ainsi l'alumine et la soude dans une liqueur qui contient l'acide azotique comme seul acide, mais qui renferme en outre de la baryte; on évapore cette liqueur à siccité, on chauffe le résidu à 180 degrés, et on reprend par l'ammoniaque et l'azotate d'ammoniaque, on chauffe pendant plusieurs heures à l'ébullition. L'alumine reste alors insoluble, et assez nettement séparée de la soude et de la baryte; on la pèse après l'avoir lavée, séchée et calcinée.

Lorsque les nombres obtenus pour l'alumine par ces deux méthodes sont à peu près concordants, il convient de prendre la moyenne entre les deux pour calculer l'aluminium contenu dans la cryolite; on peut alors espérer avoir la composition du minéral avec assez d'approximation.

SULFATES D'ALUMINE.

On trouve dans la nature le sulfate neutre d'alumine, le sous-sulfate, des sulfates doubles d'alumine et de potasse ou d'ammoniaque, des schistes alumineux, qui sont utilisés par les préparations des aluns. Les sulfates paraissent être presque tous des produits d'altération naturelle subie par certaines roches silicatées dans des conditions diverses. Les schistes alumineux doivent leurs propriétés à des pyrites de fer intimement mélangées avec des argiles partiellement attaquables par les acides. Le sous-sulfate peut seul être considéré comme ayant été déposé par des eaux minérales dans l'état où il se trouve actuellement.

Le *sulfate neutre* se présente en houppes concrétionnées ou en fibres soyeuses, aux affleurements d'un certain nombre de couches d'argiles mélangées de pyrites, sur les parois des galeries des mines dans lesquelles on exploite des minerais pyriteux à gangue d'argile, ou contenus dans des terrains argileux. Il n'a pas encore

été rencontré en cristaux bien définis, et les petites masses cristallines dont l'analyse a été faite contiennent, outre l'acide sulfurique, l'alumine et l'eau, une certaine proportion de tous les oxydes dont les métaux existent dans les roches ou dans les minerais. En tenant compte de ces oxydes, le sulfate d'alumine paraît répondre à la composition que représente la formule $3\text{SO}^3 + \text{Al}^2\text{O}^3 + 6\text{H}_2\text{O}$. Quelques analyses indiquent l'existence du sulfate neutre contenant seulement 4 équivalents d'eau.

La *webstérite*, sous-sulfate d'alumine, existe dans les environs de *Hall* (Saxe), dans le terrain crétacé de *New-Haven* (Sussex), dans les terrains tertiaires d'*Auteuil* (près Paris), dans les terrains tertiaires de *Lunel-Vieil* (Gard), etc. Elle forme dans ces diverses localités des couches de quelques centimètres de puissance, parfaitement stratifiées, preuve évidente que la formation de cette espèce minérale ne doit pas être attribuée à une altération postérieure des terrains. La *webstérite* est blanche, terreuse, tachant les doigts, très-légère, car sa densité ne dépasse pas 1,82. Sa composition chimique est à peu près la même dans ses divers gisements, et se rapporte à la formule $\text{SO}^3 + \text{Al}^2\text{O}^3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

L'*alunite* ou *Pierre d'alun* est connue ou exploitée à la *Tolfa*, en *Hongrie*, au *Montdore*, etc. C'est un sous-sulfate d'alumine combiné avec du sulfate de potasse et de l'eau. Le sel est évidemment un produit d'altération des tufs trachytiques par des émanations acides, et il est mélangé très-irrégulièrement avec la roche feldspathique, plus ou moins profondément altérée. La roche elle-même est exploitée; pour en retirer l'alun, on la traite par lixiviation après grillage. C'est donc aussi la roche qu'il faut traiter par l'eau lorsqu'on veut se rendre compte, au laboratoire, de la valeur commerciale de la pierre d'alun, mais on n'obtient ainsi aucune information nette sur l'espèce minérale, sur le sulfate double que contient la roche.

Pour déterminer la composition de l'alunite, il faut séparer par triage les petits cristaux plus ou moins nets qui sont disséminés dans la pierre. Les analyses qui ont été faites sur les cristaux d'alunite ainsi séparés ne conduisent à aucune formule simple, et les résultats n'offrent même pas beaucoup de concordance. On doit l'attribuer en grande partie au mode de production de l'alun, car l'action des vapeurs acides sur le feldspath des trachytes a dû nécessairement être très-irrégulière, mais aussi

en partie à la difficulté qu'on éprouve à isoler par triage des cristaux bien définis.

Nous citerons les résultats de trois analyses ; les deux premières ont été faites sur des cristaux à peu près nets, provenant de *Mentioni* ; la troisième se rapporte à la pierre d'alun elle-même exploitée en Hongrie.

Alumine.....	40,00.....	39,65.....	26,00
Potasse.....	12,80.....	10,02.....	7,30
Acide sulfurique.....	36,60.....	35,50.....	27,00
Eau.....	10,60.....	14,85.....	8,20
Roche feldspathique.....	»	»	30,30
	<hr/>	<hr/>	
	100,00.....	100,00.....	98,80

Les *terres alunifères* et les *schistes alumineux*, qu'on exploite dans un grand nombre de localités, diffèrent beaucoup des alunites. On désigne plus spécialement sous le nom de terres alunifères des couches argileuses dont certaines parties ont subi de profondes altérations par le contact d'eaux minérales ; telles sont les argiles de *Massa maritima* en Toscane. Les schistes alumineux sont, au contraire, des argiles schisteuses, imprégnées de matières bitumineuses et contenant des pyrites de fer assez régulièrement disséminées.

Les terres alunifères, légèrement calcinées et traitées par lixiviation, laissent dissoudre du sulfate d'alumine, combiné avec une proportion très-variable de sulfate de potasse ; l'alun qu'on obtient par évaporation se rapproche plus ou moins par sa composition de l'alun ordinaire, et généralement il contient un peu de sulfate de fer.

Les schistes alumineux, au contraire, ne peuvent donner que du sulfate d'alumine ; on les soumet à un grillage prolongé, après les avoir disposés en grands tas en plein air. La combustion est entretenue par les matières bitumineuses ; l'acide sulfurique que produit l'oxydation des pyrites agit en partie sur l'alumine des schistes argileux, en sorte qu'après grillage, les matières des tas contiennent l'argile calcinée, de l'oxyde de fer et des sulfates de fer et d'alumine. On retire les sulfates par lixiviation ; on produit ensuite les aluns livrés au commerce, en ajoutant à la dissolution, convenablement concentrée, des réactifs alcalins, du sulfate de potasse ou du sulfate d'ammoniaque, et en faisant cristalliser.

Quelques bancs de schistes alumineux contiennent une certaine proportion de potasse, en sorte que la dissolution des sulfates qu'on obtient en traitant par l'eau les schistes grillés, renferme une quantité appréciable de sulfate de potasse; mais il est bien rare qu'on puisse obtenir de l'alun sans être obligé d'ajouter une proportion un peu forte d'alcali.

ANALYSE. — Nous nous occuperons seulement de l'examen industriel de ces diverses matières minérales qui contiennent le sulfate d'alumine tout formé, ou qui renferment les éléments nécessaires pour qu'il puisse être produit par un grillage à température convenablement ménagée. Nous prendrons pour exemple les terres alunifères et les schistes alumineux.

Terres alunifères. — L'examen des terres alunifères doit être fait sur un poids très-considérable de matière, et de plus l'échantillon sur lequel on opère doit avoir été choisi avec les précautions convenables, car il faut compenser l'irrégularité de la roche argileuse. Après avoir pulvérisé, et mélangé aussi bien que possible la poussière fine provenant de plusieurs kilogrammes de la roche proposée, on en traite environ 500 grammes par l'eau; on lave la partie insoluble avec le même soin que s'il s'agissait d'une analyse exacte, et on conserve seulement la liqueur.

D'un autre côté, on soumet la même quantité de matière, 500 grammes, à un grillage prolongé, fait à la température du rouge sombre seulement, sous le moufle d'un four de coupelle; après refroidissement, on épuise la terre grillée par l'eau, et on conserve encore la dissolution.

Enfin, on fait encore une autre expérience sur 500 grammes de la roche argileuse pulvérisée; on l'imprègne d'acide sulfurique faible, puis on chauffe progressivement au rouge sombre jusqu'à ce que l'acide sulfurique libre soit entièrement expulsé et la matière bien desséchée. On traite alors par l'eau, comme dans les deux premières opérations.

Ces expériences ont pour but d'indiquer aux industriels quel avantage ils peuvent avoir à lessiver les terres elles-mêmes, les terres calcinées modérément, ou bien les terres imprégnées d'acide sulfurique, et calcinées ensuite au rouge sombre. Dans tous les cas, l'examen de la liqueur est fait par les mêmes procédés; il faut y chercher l'acide sulfurique, l'alumine, l'oxyde

de fer, la chaux et la potasse, ces deux dernières bases étant généralement en proportion très-faible.

On dose l'acide sulfurique sur une portion de la liqueur ; on acidifie par l'acide chlorhydrique, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium ; on lave et on purifie le sulfate de baryte avec les précautions ordinaires ; la chaux est en proportion trop minime pour influer sensiblement sur l'exactitude de ce dosage.

Pour déterminer les bases, on traite une autre partie de la liqueur par l'acide azotique et par l'azotate de baryte. Après avoir séparé le sulfate de baryte, on évapore la liqueur à sec, et on chauffe le résidu à 180 degrés, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes ; on reprend par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque, en chauffant à peu près à l'ébullition. L'alumine et l'oxyde de fer restent insolubles ; on les pèse après les avoir lavés et calcinés, on fait ensuite la séparation et le dosage de l'oxyde de fer et de l'alumine.

La liqueur contient, outre l'azotate d'ammoniaque en excès, la chaux, la baryte et la potasse ; on précipite la chaux et la baryte par l'oxalate d'ammoniaque ; on traite le précipité comme nous l'avons indiqué précédemment pour séparer les deux terres alcalines, et pour doser la chaux. On évapore ensuite la liqueur ammoniacale, et on calcine le résidu de manière à décomposer les sels ammoniacaux. Lorsqu'on obtient ainsi un résidu fixe, on le fait chauffer pendant quelque temps avec de l'acide chlorhydrique un peu concentré, afin de chasser entièrement l'acide azotique ; on évapore à sec dans une capsule pesée d'avance, on chauffe au rouge sombre et on pèse de nouveau. L'augmentation de poids de la capsule peut être considérée comme due au chlorure de potassium.

Cependant il est prudent de vérifier le fait, en dissolvant la matière dans l'eau et en ajoutant du chlorure de platine et de l'alcool. On pèse le chlorure double de platine et de potassium, et on compare son poids à celui du chlorure alcalin. Cette comparaison peut conduire, dans certains cas, à rechercher qualitativement la présence de la soude, et permet d'évaluer cet alcali lorsqu'il a été constaté.

Les nombres ainsi obtenus dans les trois expériences permettent aux industriels de décider quel procédé de fabrication leur offre le plus d'avantage, par la comparaison des frais de fabrication à

la valeur des produits qu'ils peuvent retirer des terres alunifères.

Schistes alumineux. — L'examen des schistes alumineux doit également être fait sur un poids considérable de matière, de 500 grammes à 1 kilogramme. Le minéral est concassé en gros sable, et chauffé longtemps sous le moufle d'un four de coupelle, à une température à peine supérieure au rouge sombre. On cherche à produire ainsi des actions chimiques analogues à celles qui, dans le grillage en grands tas, donnent naissance aux sulfates d'alumine et de fer. Les conditions sont cependant très-différentes ; l'oxydation est bien plus énergique, et surtout bien plus régulière sous le moufle qu'elle ne peut l'être dans les grands tas ; on est plus maître de la température, et on n'a pas autant à craindre de décomposer le sulfate d'alumine après l'avoir produit. Les résultats obtenus par grillage sous le moufle doivent s'écarter notablement de ceux qu'on peut atteindre dans l'industrie ; ils peuvent être considérés comme la limite dont on doit chercher à s'approcher autant que possible dans la pratique.

Lorsque l'oxydation paraît terminée, on retire la matière du moufle, on la laisse refroidir, on la traite par l'eau, et on analyse la liqueur en suivant la marche que nous avons tracée pour les terres alunifères.

ALUN AMMONIACAL. — Nous exposerons encore en peu de mots le mode d'analyse qu'il convient d'appliquer aux aluns ; nous commencerons par l'alun ammoniacal, dont on trouve maintenant dans le commerce diverses variétés.

L'alun en gros cristaux ne se rapporte pas toujours à la formule par laquelle on représente ordinairement la composition de l'alun ; souvent il renferme moins d'eau, moins d'acide sulfurique, et au contraire beaucoup plus d'alumine. On peut le dissoudre et le faire cristalliser plusieurs fois sans que sa composition se modifie notablement ; mais sa dissolution laisse déposer une certaine quantité d'alumine quand on l'évapore avec une grande lenteur.

Nous donnons la composition de deux échantillons d'alun ammoniacal : le premier est de l'alun du commerce soumis à deux cristallisations successives au laboratoire ; le second est de l'alun préparé avec du sulfate d'ammoniaque et du sulfate d'alumine parfaitement purs, employés dans les proportions que repré-

sente la formule ordinairement admise $\text{SO}^3 \cdot \text{AZH}^3\text{O} + (3\text{SO}^3) \cdot \text{AZ}^3\text{O}^3 + 24 \text{HO}$.

Alumine.....	18,90.....	10,85.
Ammoniaque.	4,90.....	6,17
Acide sulfurique..	32,80.....	34,85
Eau.	43,40.....	48,13
	<u>100,00.....</u>	<u>100,00</u>

ANALYSE. — Avant de soumettre l'alun à l'analyse, il importe de lui enlever aussi complètement que possible l'eau interposée entre les lamelles; cette dessiccation est délicate, parce que le composé perd avec une grande facilité une partie de son eau de cristallisation. On pulvérise les cristaux, et on comprime la poudre entre des doubles de papier à filtre, jusqu'à ce que le papier cesse d'être mouillé; on renferme la poudre dans un flacon bien sec, et c'est sur elle qu'on effectue les opérations suivantes.

On dissout 1 ou 2 grammes d'alun dans l'eau, on acidifie par l'acide chlorhydrique, et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de barium; on lave le sulfate de baryte, on le purifie avec les précautions ordinaires, et on le pèse après l'avoir calciné. Ce dosage de l'acide sulfurique peut être fait avec une grande exactitude.

On place 5 grammes d'alun dans un grand creuset de platine, taré avec soin, et on chauffe très-modérément, de manière à expulser lentement l'eau de cristallisation en évitant les projections. Quand la matière a été desséchée on peut chauffer plus vivement; il faut terminer la calcination au rouge blanc, en maintenant le creuset exposé à ce degré de chaleur au moins pendant une demi-heure. On pèse le creuset dès qu'il est refroidi; l'augmentation de poids du creuset donne la proportion de l'alumine contenue dans l'alun. Cependant, comme il est très-difficile d'enlever à l'alumine les dernières traces d'acide sulfurique, il importe de vérifier le nombre obtenu.

On fait fondre l'alumine avec 6 parties de carbonate de soude pur; on traite ensuite la matière, après l'avoir retirée du creuset, par l'eau et l'acide chlorhydrique, et on essaye par le chlorure de barium si la liqueur acide contient une proportion appréciable d'acide sulfurique: on pèse le sulfate de baryte, s'il s'en précipite une quantité notable. Son poids permet de calculer l'acide sulfurique retenu par l'alumine pendant la calcination, et par conséquent de corriger le dosage de la terre.

Par ces deux opérations on obtient avec une exactitude bien suffisante l'acide sulfurique et l'alumine : on en conclut par différence l'eau et l'ammoniaque.

Dans une troisième opération, on évalue l'ammoniaque par la méthode ordinaire. On dissout 1 ou 2 grammes d'alun dans l'eau, on expulse lentement l'ammoniaque par la potasse ou par la magnésie, en recevant les vapeurs dans un volume connu d'acide sulfurique préalablement titré. La diminution du titre de cet acide permet d'évaluer exactement l'ammoniaque.

On conclut l'eau par différence.

ALUN DE POTASSE. — L'analyse de l'alun de potasse présente beaucoup plus de difficultés, et ne peut pas être faite avec autant d'exactitude.

La détermination de l'acide sulfurique se fait encore en pesant cet acide à l'état de sulfate de baryte ; le nombre obtenu est très-exact.

L'évaluation de l'eau ne peut pas se faire par une simple calcination de l'alun, car, en opérant à basse température, on risque de chasser en même temps que l'eau une partie de l'acide sulfurique combiné avec l'alumine ; en calcinant très-fortement, on décompose le sulfate d'alumine, mais en même temps une partie du sulfate alcalin peut perdre son acide par l'action de l'alumine sur la potasse. Il faut disposer l'expérience de telle manière que l'acide sulfurique puisse être entièrement volatilisé : la perte de poids se rapporte alors à l'eau et à l'acide sulfurique ; ce dernier étant connu, on peut calculer l'eau par différence.

On place dans un grand creuset de platine, taré avec exactitude, 5 grammes d'alun et 5 grammes de silice pure ; on chauffe avec ménagement jusqu'à ce que l'eau de cristallisation soit expulsée, en ayant l'attention de remuer constamment les matières, de manière à obtenir un mélange aussi intime que possible entre la silice et les sulfates. Quand les matières sont desséchées, on chauffe de plus en plus jusqu'au rouge blanc, et on maintient le creuset à ce degré de chaleur pendant 25 à 30 minutes. On laisse refroidir et on pèse ; l'augmentation de poids du creuset comprend : les 5 grammes de silice, l'alumine et la potasse de l'alun. De cette pesée on peut déduire : d'un côté, l'eau et l'acide sulfurique ; de l'autre, l'alumine et la potasse.

L'opération est très-délicate ; il est difficile de peser exactement la silice, qui est très-hygrométrique ; il est plus difficile encore d'éviter de petites projections et un entraînement partiel de la silice pendant l'expulsion de l'eau. Il est donc prudent de recommencer l'expérience, et de ne considérer les pesées comme exactes que si elles sont concordantes.

Pour doser l'alumine et l'alcali, on dissout 3 grammes d'alun dans l'eau, on acidifie la liqueur par l'acide azotique, on précipite l'acide sulfurique par l'azotate de baryte, et on purifie le précipité. On obtient ainsi une dissolution azotique renfermant l'alumine, la potasse et un peu de baryte. On évapore à sec, on chauffe le résidu à 180 degrés, et on reprend par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque. L'alumine seule reste insoluble ; on la pèse après calcination.

Pour obtenir la potasse il faut évaporer de nouveau la liqueur, après lui avoir ajouté un excès d'acide oxalique, chauffer de manière à expulser les sels ammoniacaux, achever la transformation des azotates en carbonates, traiter par l'eau qui dissout seulement le carbonate de potasse, acidifier la liqueur par l'acide sulfurique, évaporer une dernière fois, calciner le résidu, et peser le sulfate neutre de potasse. Ce procédé est un peu plus long que celui qui a été indiqué précédemment par l'examen des terres alunifères ; mais il donne une plus grande exactitude et doit être préféré pour l'alun, au moins lorsqu'on cherche à établir la formule chimique de ce composé.

SILICATES D'ALUMINE.

On trouve dans la nature un très-grand nombre d'espèces minérales, cristallisées, à texture cristalline, amorphes, etc., qui renferment de la silice, de l'alumine et des oxydes divers ; nous ne pouvons les étudier ici avec détails ; leur description ne peut trouver sa place que dans un traité de minéralogie. Les procédés d'analyse qu'il faut leur appliquer se déduisent sans peine des explications que nous avons données dans les chapitres qui précèdent. Nous insisterons seulement sur les argiles et sur les kaolins, qui présentent le plus d'importance par leurs nombreuses applications dans l'industrie.

La dénomination d'*argiles* est appliquée à des roches diffé-

Argiles.

rentes qui se présentent dans presque tous les terrains, et dont le dépôt paraît avoir suivi, dans la plupart des localités, la formation des poudingues et des grès. Ces roches sont essentiellement composées d'acide silicique, d'alumine et d'eau ; mais les proportions de ces trois corps sont extrêmement variables, et de plus les argiles diffèrent beaucoup les unes des autres par leurs caractères extérieurs, par leurs propriétés utiles. Elles admettent presque toujours en mélange intime ou irrégulier du sable quartzueux, de l'oxyde de fer hydraté, du carbonate de chaux, de la dolomie, des pyrites de fer, des matières bitumineuses, etc., et ces mélanges ont autant d'influence sur l'emploi des argiles dans l'industrie que la plasticité et l'état chimique du silicate d'alumine hydraté.

Les argiles parfaitement pures, ou bien seulement imprégnées de matières bitumineuses, sont employées pour la fabrication des briques réfractaires, des creusets, des mouffles qui doivent résister à des températures très-élevées ; elles servent également à la fabrication de la faïence très-fine, etc.

Les argiles qui contiennent quelques centièmes d'oxyde de fer, de carbonate de chaux, de dolomie, ne sont pas suffisamment infusibles pour être utilisées comme matériaux réfractaires ; elles servent à la fabrication des briques de construction, de la faïence commune, etc.

Les argiles mélangées d'une forte proportion de carbonate de chaux sont désignées sous les noms d'argiles marneuses ou de marnes, de calcaires à ciments ou à chaux hydrauliques ; elles rendent de très-grands services dans l'agriculture, ou dans la fabrication des chaux et des ciments hydrauliques.

Enfin certaines argiles sont intimement mélangées de graphite, et servent à la préparation de creusets de toute dimension, en même temps réfractaires et résistant aux plus brusques variations de température ; ils sont connus sous le nom de creusets de plombagine.

Considérons d'abord les argiles indépendamment des matières étrangères qui leur sont très-fréquemment mélangées. Elles contiennent évidemment un silicate d'alumine hydraté, de composition variable avec les circonstances dans lesquelles les argiles se sont formées, mélangé intimement avec de l'alumine hydratée ou avec de la silice hydratée. On est conduit à adopter cette opi-

nion d'après les propriétés diverses que possèdent les argiles, mais on ne peut la mettre hors de doute par aucun caractère chimique suffisamment net ; il est en général impossible de représenter la composition des argiles par des formules simples.

Nous distinguerons les variétés suivantes : les *argiles plastiques ordinaires*, les *argiles smectiques* ou *terres à foulon*, et les *halloysites*.

ARGILES PLASTIQUES. — Les argiles plastiques ordinaires se distinguent par leurs propriétés physiques autant au moins que par leur composition chimique ; elles sont très-onctueuses sous l'ongle lorsqu'elles n'ont pas été très-desséchées ; elles forment avec l'eau une pâte très-liante, avec laquelle il est facile de façonner des objets de toute forme. Au point de vue chimique, elles sont principalement caractérisées par la proportion d'eau combinée qu'elles renferment, proportion généralement comprise entre 10 et 14 pour 100. Leurs principales propriétés sont les suivantes :

Les argiles qui ont fait pâte avec l'eau se dessèchent lentement, en se contractant beaucoup ; les objets façonnés avec les argiles pures se déforment et se gercent irrégulièrement lorsque la dessiccation n'est pas conduite avec une lenteur extrême. Lorsque, après avoir desséché les objets façonnés, on les chauffe très-progressivement jusqu'au rouge blanc, la contraction, la déformation et les gerçures augmentent de plus en plus, à mesure que l'eau est expulsée par la chaleur. Il n'y a pas fusion des argiles même à la température la plus élevée qu'on puisse produire dans les fourneaux ordinaires des laboratoires ; il se manifeste tout au plus quelques indices d'agglomération sur les angles des morceaux à la température des essais de fer. *

Cette propriété des argiles pures de se contracter, de se déformer et de se gercer, par dessiccation et par calcination, est une des plus grandes difficultés contre lesquelles on ait à lutter dans la fabrication des matériaux réfractaires. On doit atténuer autant que possible cette propriété en incorporant dans la pâte, que les argiles pures forment avec l'eau, des corps réfractaires réduits en sable fin, incapables de changer de forme sous l'influence de la chaleur, et de plus non susceptibles d'agir chimiquement sur la silice ou sur l'alumine pendant la dessiccation et la calcination. Ces corps se comportent, dans les matériaux réfractaires, de la même manière que les cailloux dans un béton ; ils forment la

partie solide des objets, ils sont maintenus en place par la pâte d'argile pure, pendant la fabrication, la dessiccation et la calcination, et ensuite pendant l'emploi des matériaux.

Les corps les plus ordinairement employés dans ce but sont : le sable quartzeux ; les argiles réfractaires fortement calcinées et pulvérisées ; les débris d'objets réfractaires, qui ont été, pendant leur emploi soumis aux températures élevées que les matériaux en fabrication sont destinés à supporter. Les argiles sont d'autant plus estimées qu'elles peuvent supporter en mélange une proportion plus considérable de ces corps inertes, en conservant encore assez de plasticité pour être façonnées facilement, en donnant aux creusets, aux moufles, etc., la solidité et la résistance qu'ils doivent avoir pour leurs emplois divers dans l'industrie. La plasticité des argiles paraît se lier intimement à leur composition chimique ; elle augmente à peu près proportionnellement à la quantité d'alumine que renferment les argiles pures.

Les argiles mélangées d'oxyde de fer, de carbonate de chaux, de dolomie, etc., ne sont pas réfractaires, parce qu'à une température élevée les oxydes forment avec l'alumine et avec la silice des silicates multiples, fusibles ou tout au moins susceptibles de s'agglomérer. Les matières bitumineuses et le graphite n'ont, au contraire, aucune influence sur la propriété réfractaire ; les matières organiques sont complètement décomposées par la calcination ; le graphite reste inerte et ne change pas de volume ; il se comporte par conséquent à peu près comme le sable quartzeux, comme l'argile fortement calcinée. On fabrique d'excellents creusets avec la plombagine naturelle, avec des mélanges de plombagine et d'argile réfractaire, ou même encore avec du coke pulvérisé et des argiles pures.

Les argiles que nous considérons maintenant, c'est-à-dire celles qui contiennent environ 12 pour 100 d'eau combinée, et qui sont exemptes de tout mélange d'oxydes, de carbonates, etc., sont généralement très-peu attaquables par les acides azotique et chlorhydrique étendus ; quelques-unes se divisent dans les liqueurs acides, et restent longtemps en suspension, absolument comme elles le feraient dans l'eau, mais il n'y a pas pour cela décomposition chimique ; la liqueur acide, lorsqu'on est parvenu à l'obtenir claire, ne contient que très-peu d'alumine et de silice.

Les mêmes acides très-concentrés, agissant à une température voisine du point d'ébullition, attaquent en partie la plupart des argiles ; mais on n'est pas encore parvenu à rendre l'action complète, et à séparer nettement l'alumine de la silice, même en prolongeant l'action des acides, et en évaporant plusieurs fois à siccité.

L'acide sulfurique agit avec bien plus d'énergie que les deux acides azotique et chlorhydrique, principalement à l'aide de la chaleur ; mais son action est encore seulement partielle.

Relativement à la décomposition partielle des argiles par les acides, plusieurs chimistes ont fait une observation très-curieuse. Les argiles chauffées modérément au rouge sombre, c'est-à-dire à une température trop basse pour expulser la totalité de l'eau combinée, sont généralement attaquées plus profondément par les acides que les mêmes argiles non calcinées. L'action des acides devient au contraire beaucoup plus faible lorsque les argiles ont été chauffées au rouge vif ; les acides azotique et chlorhydrique n'attaquent pas sensiblement les argiles qui ont été portées à la température du rouge blanc, et qui ont perdu toute l'eau combinée et en même temps la faculté de faire pâte avec l'eau. Cette action d'une chaleur modérée n'a pas encore été convenablement expliquée ; la chaleur du rouge sombre ne peut pas produire la séparation partielle de l'acide silicique et de l'alumine ; on peut seulement supposer qu'elle rend les argiles plus poreuses, ce qui permet aux acides un contact plus intime avec l'argile, et facilite leur action.

Les argiles ne sont pas sensiblement attaquées par voie humide par les alcalis caustiques et par les carbonates alcalins, en dissolutions étendues. Les liqueurs très-concentrées et chauffées à l'ébullition exercent une action variable, mais ne dissolvent jamais qu'une proportion très-faible de silice et d'alumine. On ne doit pas s'en tenir à l'examen de la liqueur, si l'on veut apprécier avec exactitude les modifications que les argiles éprouvent lorsqu'on les chauffe un peu longtemps en présence des dissolutions alcalines : il faut de plus traiter par un acide la partie insoluble. En opérant sur des quantités pesées, en traitant d'un côté seulement par un acide, par exemple par l'acide chlorhydrique d'un certain degré de concentration, et d'un autre côté successivement par une dissolution alcaline et par le même acide chlorhy-

drique, on constate que, dans le second cas, la proportion de matière non attaquée est beaucoup moins considérable que dans le premier. Une calcination à température modérée, au rouge sombre seulement, facilite notablement l'action des liqueurs alcalines : les argiles très-fortement calcinées sont au contraire presque complètement inattaquables, par voie humide, par les alcalis et par les carbonates alcalins.

La chaux hydratée, intimement mélangée avec les argiles, n'agit sur elles qu'avec une extrême lenteur; son action est plus énergique, mais toujours partielle, sur les argiles préalablement calcinées au rouge sombre : nous reviendrons sur cette action dans notre troisième partie, en traitant des matériaux employés dans les constructions hydrauliques.

Par voie sèche, les argiles sont attaquées très-faiblement par les alcalis caustiques, par les carbonates alcalins, par la chaux, par la plupart des oxydes métalliques, bases un peu énergiques : les produits obtenus sont fondus, simplement agglomérés, ou pulvérulents, suivant la nature et la proportion de l'oxyde ou du carbonate employé, suivant la température à laquelle on fait l'expérience. Le résultat qu'on cherche à obtenir dans les opérations analytiques, en traitant les argiles par les alcalis, par les terres alcalines, par l'oxyde de plomb, ou par leurs carbonates, est de rendre les argiles attaquables par les acides. On atteint aisément ce résultat même sans fondre et sans agglomérer les matières, en faisant un mélange parfaitement intime des argiles avec la chaux, la baryte, ou leurs carbonates, et en prolongeant suffisamment la calcination.

Nous citerons quelques exemples numériques de la composition d'argiles plastiques à peu près pures, et d'argiles mélangées de matières étrangères.

ARGILES A PEU PRÈS PURES.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Silice.....	65,00....	62,50....	50,60....	49,25....	49,60
Alumine.....	24,00....	25,65....	29,00....	30,30....	37,40
Oxyde de fer.....	»	0,05....	1,10....	1,00....	»
Eau et matières bitu- mineuses.....	11,00....	11,80....	19,05....	19,17....	12,20
	100,00....	100,00....	99,75....	99,72....	99,20

(1) (2) Argile de *Forges*; elle est un peu grise, et devient blanche

par calcination ; elle est très-estimée comme terre réfractaire, et sert à faire d'excellents creusets de verrerie. Les nombres cités se rapportent à l'argile telle qu'elle est extraite de la carrière : en la délayant dans l'eau et en la traitant par lévigation, on sépare une certaine proportion de sable quartzueux très-fin. La désignation de silice comprend le sable quartzueux et l'acide silicique du silicate d'alumine : ces deux corps n'ont pas été portés séparément au tableau de l'analyse, parce qu'il est impossible d'arriver par lévigation à déterminer avec approximation la proportion du sable.

(3) (4) Argile d'*Andennes* ; elle est fortement colorée par des matières bitumineuses, et contient des mouches de pyrites irrégulièrement disséminées. C'est à ces pyrites qu'il faut attribuer la faible proportion d'oxyde de fer qu'indiquent les analyses : cette terre est très-estimée en Belgique pour la fabrication des briques réfractaires, des creusets et des moufles employés dans les usines à zinc : elle possède une grande plasticité, et ne paraît pas être mélangée de sable quartzueux¹.

(5) Argile presque blanche du Devonshire, d'excellente qualité, et considérée comme douée d'une plasticité plus grande que les terres de Forges et d'*Andennes*.

ARGILES FERRUGINEUSES ET CALCAIRES.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Quartz et silice.....	51,85....	51,00....	43,15....	39,50....	36,50
Alumine.....	26,00....	24,50....	22,65....	19,15....	9,25
Oxyde de fer.....	4,95....	1,25....	23,10....	6,00....	2,35
Chaux.....	2,35....	4,75....	» .. f.	14,00....	25,50
Magnésie.....	traces...	1,50....	» .. f.	»	1,10
Perte par calcination....	14,52....	16,62....	10,64....	21,15....	24,64
	<u>99,67....</u>	<u>99,62....</u>	<u>99,54....</u>	<u>99,80....</u>	<u>99,34</u>

(1) Argile de *Vaugirard*, près Paris ; elle est grise, et devient rouge par calcination : elle contient par conséquent une certaine proportion de matières bitumineuses ; le fer s'y trouve à l'état d'oxyde, au moins n'est-il pas possible d'y distinguer des pyrites par un examen à la loupe. Traitée par lévigation, elle laisse déposer une quantité notable de sable quartzueux.

¹ Nous avons cité pour les argiles de Forges et d'*Andennes*, parmi les nombreuses analyses faites sur ces matières à l'École des mines, celles dont les résultats présentent les écarts les plus grands. On voit d'après ces nombres que les argiles sont assez homogènes,

(2) Argile des environs de *Provins* ; elle est fort analogue à la précédente pour sa composition et pour son aspect : elle renferme également du sable quartzeux et des matières bitumineuses ; mais elle est bien moins chargée d'oxyde de fer ; elle est à peine colorée après calcination.

(3) Ocre jaune du Cher ; c'est une argile colorée par du peroxyde de fer hydraté ; elle est à grains très-fins, et ne contient pas de sable quartzeux.

(4) Argile marneuse de la Nièvre ; elle est un peu rougeâtre, et fait encore pâte avec l'eau, malgré la forte proportion de calcaire qu'elle renferme ; exposée pendant quelque temps à l'air, elle se délite un peu, cependant elle n'est pas considérée comme un très-bon amendement.

(5) Marne de *Vitry* ; elle contient une proportion très-forte de sable quartzeux, qu'on ne parvient pas facilement à séparer par lévigation : elle se délite un peu à l'air, et donne d'assez bons résultats comme amendement.

ARGILES SMECTIQUES. — Ces argiles se trouvent en couches plus ou moins puissantes, intercalées entre les bancs calcaires du terrain crétacé ; elles sont très-onctueuses, très-tendres, généralement blanches ou très-faiblement colorées en gris ou en vert ; elles ont une cassure inégale et esquilleuse ; souvent elles sont translucides sur les bords. En présence de l'eau, elles donnent des pâtes visqueuses, qui se contractent beaucoup par dessiccation, en se gerçant dans tous les sens. Elles contiennent toutes une certaine proportion d'oxyde de fer, de chaux et de magnésie, combinés avec l'acide silicique.

Lorsqu'on les chauffe fortement, elles semblent se fondre dans leur eau de combinaison, puis l'eau se dégage avec bouillonnement : le résidu de la calcination est ordinairement pulvérulent ; cependant quelques argiles contenant de l'oxyde de fer se ramollissent ; plusieurs même entrent en fusion.

Elles sont attaquées presque complètement par l'acide chlorhydrique concentré, plus difficilement par l'acide azotique, complètement et même aisément par l'acide sulfurique. Les dissolutions alcalines concentrées leur enlèvent une partie de la silice ; après ce traitement par les alcalis les argiles smectiques sont aisément attaquées par l'acide chlorhydrique et par l'acide azoti-

que. D'après leur composition, et d'après leurs propriétés, elles doivent être considérées comme des mélanges de silice hydratée avec des silicates également hydratés d'alumine, de chaux, de magnésie et d'oxyde de fer.

Les argiles smectiques sont ordinairement désignées sous le nom de *terres à foulon*, et sont employées pour dégraisser les laines. Nous citerons la composition des deux terres les plus estimées, celle de *Reigate* (1), et celle de Silésie (2).

	(1)	(2)
Silice.....	51,00.....	49,60
Alumine.....	18,15.....	18,35
Chaux.....	3,50.....	»
Magnésie.....	1,30.....	1,75
Oxyde de fer.....	1,75.....	5,00
Eau.....	23,82.....	25,05
	<hr/>	<hr/>
	99,52.....	99,75

Quelques argiles smectiques contiennent du carbonate de chaux à l'état de mélange.

HALLOYSITES.—Sous cette dénomination sont comprises diverses variétés de silicates d'alumine hydratés, contenant beaucoup plus d'alumine que les argiles smectiques, et renfermant à peu près la même proportion d'eau, de 24 à 25 pour 100; elles se trouvent dans un certain nombre de gisements métalliques, aux mines de manganèse de *Romanèche*, aux mines de fer de *la Voûte*, dans les mines de plomb de *Huelgoet*, etc....

Les halloysites sont fréquemment colorées par des oxydes métalliques; lorsqu'elles sont pures, elles sont d'un blanc laiteux; leur cassure est esquilleuse, et les fragments sont translucides sur les bords. Exposées à l'air sec, elles perdent en peu de temps leur demi-transparence, et deviennent terreuses. Mises en présence de l'eau, elles laissent dégager des bulles d'air; en même temps elles prennent de la transparence et leur poids augmente beaucoup; elles ne font pas facilement pâte avec l'eau. Dans leur état ordinaire les halloysites sont très-onctueuses au toucher, très-tendres; on peut en détacher au couteau des copeaux déliés qui se courbent en spirales.

Lorsqu'on les chauffe progressivement jusqu'au rouge elles laissent dégager avec un vif bouillonnement la totalité de l'eau

combinée : le résidu de la calcination est pulvérulent. Les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique les attaquent complètement lorsqu'ils sont concentrés ; il en est de même des dissolutions alcalines. Les acides laissent un résidu de silice gélatineuse. Lorsqu'on fait agir les liqueurs alcalines, la partie insoluble contient de la silice, de l'alumine, de l'eau et de l'alcali ; elle est analogue au dépôt que l'on obtient en traitant par l'eau un silicate d'alumine, après l'avoir fondu avec un excès de potasse ou de carbonate alcalin.

Nous donnons dans le tableau suivant la composition de plusieurs variétés d'halloysites.

	(1)	(2)	(3)	(4)
Silice.....	39,25.....	40,66.....	49,00.....	45,00
Alumine.....	33,50.....	33,66.....	30,50.....	25,25
Oxyde de fer.....	»	»	»	7,50
Eau.....	27,14.....	25,50.....	20,25.....	21,80
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,89.....	99,82.....	99,75.....	99,55

(1) Halloysite des environs de *Liège* (Belgique); elle est d'un blanc légèrement bleuâtre; elle se présente en rognons dans les amas de calamine, de blende, de galène, etc., enclavés dans le calcaire; elle peut être considérée comme un mélange de silicate d'alumine et d'alumine hydratés.

(2) Halloysite de *la Voûte*; elle présente avec la précédente la plus grande analogie d'aspect et de composition chimique.

(3) Halloysite de la mine de *Huelgoet*; elle diffère des précédentes par la proportion de la silice qui est beaucoup plus forte; ses propriétés sont du reste à peu près les mêmes : quelques échantillons de la même provenance ont donné à l'analyse une certaine quantité de chaux.

(4) Halloysite de Thuringe, connue sous le nom de *savon de montagne*; elle est colorée en jaune par de l'hydrate de fer : elle est très-onctueuse au toucher, et se délaye très-facilement dans l'eau. Quand elle est chauffée très-fortement elle s'agglomère un peu, après avoir perdu son eau combinée.

Dans toutes les analyses que nous venons de citer, nous n'avons pas tenu compte des alcalis; il est cependant démontré maintenant que la plupart des argiles en renferment une proportion appréciable; toutes les fois qu'on a eu le soin de les rechercher par une opération spéciale, on en a trouvé des traces, quelquefois même des quantités pondérables. Les causes de perte d'alcalis dans

ces recherches sont nombreuses, et il faut opérer avec la plus grande attention pour constater la présence des alcalis, au moins dans la plupart des argiles.

Les kaolins existent en masses considérables dans un grand nombre de localités, et toujours au contact des granites. Ils proviennent très-probablement de la décomposition de la partie feldspathique de ces roches, mais on n'a pas encore expliqué d'une manière satisfaisante dans quelles circonstances la transformation a pu se produire.

Kaolins.

Dans les gisements exploités on trouve le kaolin proprement dit, silicate d'alumine hydraté contenant un peu de potasse, mélangé d'une manière plus ou moins intime avec du quartz, du mica, du feldspath non altéré. Ce mélange, qu'on peut appeler *roche kaolinique*, est tantôt friable, tantôt assez dur; il est poreux, et retient, après une exposition prolongée au contact de l'air, une proportion assez grande d'eau hygrométrique. La roche est quelquefois tout à fait blanche, mais le plus ordinairement elle est colorée diversement par de l'oxyde de fer hydraté, ou par des matières organiques dont la nature n'a pas encore été déterminée.

La roche kaolinique est soumise sur place à une véritable préparation mécanique, à un lavage dans lequel on met en suspension dans l'eau le silicate d'alumine qui constitue le kaolin, et qui possède, comme les argiles, la propriété de se délayer dans l'eau. On sépare par décantation toute la partie sablonneuse, composée de grains de quartz, de feldspath et d'un peu de mica. Dans les liqueurs décantées on laisse le kaolin se déposer par un repos prolongé; on le sèche à l'air, et on le livre au commerce.

Les propriétés du kaolin présentent une grande analogie avec celles des argiles; il se contracte beaucoup par la chaleur, et ne perd entièrement l'eau qu'au rouge vif. Il est partiellement attaqué par les acides azotique et chlorhydrique; l'acide sulfurique, agissant pendant longtemps à une température voisine du rouge sombre, lui enlève la majeure partie de l'alumine.

Le kaolin est employé principalement pour la fabrication de la porcelaine; pour cet usage, il est essentiel qu'il ne contienne pas de fer, mais l'absence de cet oxyde n'a pas seule de l'importance pour la fabrication: il faut que le kaolin puisse faire avec l'eau une pâte liante, capable de supporter, sans perdre sa plasticité,

le mélange du sable quartzeux, de la craie et du feldspath, qui entrent pour plus d'un tiers dans la composition de la porcelaine. L'analyse du kaolin sert à la comparaison des diverses qualités exploitées, elle sert à démontrer l'absence de l'oxyde de fer, mais elle ne suffit pas pour fixer la valeur pratique du kaolin. Cette valeur ne peut être mise en évidence que par l'usage. Les expériences auxquelles on doit soumettre les kaolins dans les fabriques sont relatives à sa plasticité, au retrait et à la déformation qu'éprouvent les pièces fabriquées pendant la dessiccation et pendant la cuisson.

La composition des kaolins est assez variable, et ne peut être représentée par aucune formule : cela peut tenir à ce que dans les divers gisements la décomposition du feldspath n'a pas été aussi complète; on peut l'expliquer également par les différences de composition des roches feldspathiques elles-mêmes, et, enfin, par le mode de préparation; le lavage ne sépare pas entièrement le quartz et le feldspath : les analyses sont faites sur des mélanges en proportions variables, en sorte qu'on ne peut affirmer que l'alcali appartienne réellement au kaolin.

Nous citerons quelques exemples d'analyses faites sur des kaolins lavés et séchés :

	(1)	(2)	(3)	(4)
Silice.....	48,75.....	42,00.....	55,80.....	50,00
Alumine.....	35,20.....	37,50.....	31,20.....	27,50
Potasse.....	2,40.....	2,60.....	3,20.....	2,20
Chaux.....	».....	».....	».....	5,40
Magnésie.....	».....	».....	0,50.....	traces
Oxyde de fer.....	».....	traces.....	1,80.....	5,00
Eau.....	12,52.....	19,60.....	7,20.....	9,45
	<u>98,87.....</u>	<u>99,70.....</u>	<u>99,70.....</u>	<u>99,55</u>

(1) Kaolin de *Saint-Yrieix* (Haute-Vienne). — Parfaitement blanc, à peu près complétement attaqué par l'acide sulfurique : lorsqu'il a été fortement calciné, il est un peu aggloméré, et résiste bien mieux à l'action des acides.

(2) Kaolin provenant des Basses-Pyrénées. — L'analyse a été faite sur un échantillon lavé au laboratoire de l'École des mines, et simplement desséché à l'air. Chauffé à 120 degrés il perd encore 8 pour 100 d'eau; mais il absorbe à peu près cette même proportion d'humidité lorsqu'on le laisse pendant quelques heures exposé au contact de l'air, après l'avoir desséché. Il est, comme

le précédent, assez fortement attaqué par l'acide sulfurique.

(3) Kaolin provenant du Var. — Il a été mal lavé et contient encore des grains de sable quartzeux et de feldspath. La proportion d'oxyde de fer qu'il renferme suffit pour le colorer assez fortement en rouge après calcination, et pour empêcher qu'il soit employé à la fabrication de la porcelaine fine.

(3) Kaolin d'origine inconnue, analogue à celui qu'on trouve dans certaines parties des gisements exploités près de *Bayeux*. Il est fortement coloré par l'oxyde de fer hydraté. Par calcination au rouge vif il s'agglomère un peu : la matière calcinée est d'un rouge très-prononcé. Ce kaolin est tout à fait impropre à la fabrication de la porcelaine.

Observations. — Lorsqu'on compare les résultats des analyses des kaolins à ceux des argiles blanches, on n'observe aucune différence assez tranchée pour permettre d'établir une distinction nette entre ces deux espèces minérales. Les caractères extérieurs sont eux-mêmes quelquefois fort peu différents, en sorte qu'on est fréquemment embarrassé dans les laboratoires pour dénommer sûrement des échantillons soumis à l'examen. Il n'y a aucune incertitude lorsqu'on étudie les roches en place, on reconnaît alors immédiatement le kaolin des argiles. La distinction est encore relativement assez facile pour la roche kaolinique, en raison du sable quartzeux, feldspathique et micacé, qu'elle contient presque toujours en forte proportion. Mais lorsqu'on apporte à un chimiste un échantillon de matière blanche, faisant pâte avec l'eau, essentiellement composée de silicate d'alumine hydraté, contenant des traces ou même une quantité dosable d'alcali, nous conseillons de ne pas se fonder exclusivement sur sa composition chimique pour lui donner le nom de *kaolin*.

ANALYSE. — Nous distinguerons pour l'analyse les argiles des kaolins, parce qu'il faut, en général, procéder de manières un peu différentes à l'examen de ces matières minérales ; pour les argiles, la recherche des alcalis est inutile dans la plupart des cas ; elle est toujours essentielle lorsqu'il s'agit des kaolins, au moins lorsqu'ils contiennent assez peu d'oxyde de fer pour pouvoir être employés dans les fabriques de porcelaine.

Les argiles plus ou moins pures sont appliquées à un très-grand nombre d'usages différents. Ainsi, par exemple, les argiles mélan-

Analyse
des argiles.

gées d'une forte proportion de calcaire sont employées comme *marnes* dans l'agriculture, ou bien pour la préparation des ciments et des chaux hydrauliques ; on obtient également de bons produits hydrauliques par des mélanges artificiels d'argiles pures et de calcaires. Les argiles qui contiennent quelques centièmes d'oxyde de fer, de calcaire, de sable, etc., sont utilisées pour la fabrication des poteries, des faïences communes, des briques ordinaires. Les argiles pures, ou contenant seulement du quartz, des matières charbonneuses ou bitumineuses, sont réservées le plus ordinairement pour la préparation des produits réfractaires, briques, moules, creusets de laboratoire, creusets de verrerie, etc.

Pour chaque destination spéciale les argiles doivent être analysées d'une façon particulière : nous reviendrons, dans la troisième partie de cet ouvrage, sur l'examen des marnes et des argiles qui doivent être employées dans l'agriculture, ou qui doivent servir à la préparation des matériaux hydrauliques ; nous ne considérerons ici que la question générale : une argile étant donnée, déterminer sa composition. De plus, nous laisserons de côté la recherche des alcalis, qui, lorsqu'elle est jugée nécessaire, doit se faire dans une opération spéciale, et par les procédés que nous indiquerons bientôt pour les kaolins.

Nous prendrons pour exemple une argile contenant de l'eau hygrométrique et de l'eau combinée, des matières bitumineuses, de l'oxyde de fer, du quartz, du silicate d'alumine, des carbonates de chaux et de magnésie ; nous supposerons de plus que l'argile ne renferme pas de pyrites¹.

L'analyse complète exige plusieurs séries d'opérations.

On cherche d'abord à évaluer l'eau hygrométrique par dessiccation prolongée sous la cloche de la machine pneumatique ; ou bien, à défaut de cet appareil, on détermine l'eau hygrométrique en chauffant l'argile à la température de 100 degrés sur un bain de sable ou dans une étuve. La perte de poids donne un résultat suffisamment exact quand on opère la dessiccation dans le vide ; le nombre obtenu est un peu incertain lorsqu'on se sert d'un bain

¹ La présence des pyrites dans une argile se reconnaît ordinairement par un examen à la loupe ou au microscope ; elles sont presque toujours très-irrégulièrement disséminées dans les argiles, en sorte que l'analyse d'un échantillon ne peut donner aucune indication approchée sur leur proportion. Cependant quelques bancs d'argiles bitumineuses contiennent des pyrites en mélange à peu près intime. Pour ces cas particuliers on évalue approximativement les pyrites en dosant seulement le soufre.

de sable ou d'une étuve ; dans ce dernier cas, en effet, il est à peu près impossible d'éviter la distillation ou la décomposition d'une partie des matières organiques.

On détermine ensemble l'eau hygrométrique, l'eau combinée, l'acide carbonique et les matières bitumineuses, en calcinant fortement 3 grammes d'argile ; il est prudent d'opérer sous le moufle d'un four de coupelle, afin d'obtenir la combustion complète des substances organiques. La matière calcinée contient : le quartz, le silicate d'alumine, le peroxyde de fer, la chaux et la magnésie ; on n'a pas à tenir compte des réactions chimiques qui peuvent avoir lieu entre ces corps sous l'influence de la chaleur, car elles ne peuvent avoir aucune influence sur la pesée.

Dans une opération spéciale on évalue l'acide carbonique, en traitant l'argile par l'acide chlorhydrique, et en faisant passer les gaz dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium ; on pèse l'acide carbonique à l'état de carbonate de baryte. On cherche en même temps à reconnaître, d'après la rapidité de l'effervescence, la nature des carbonates qui sont mélangés avec l'argile. Ce dosage de l'acide carbonique est du reste rarement utile ; dans la plupart des cas, il suffit de déterminer l'eau hygrométrique, et ensuite la perte par calcination dans une atmosphère oxydante.

Pour évaluer la proportion du sable quartzueux on ne peut employer que des procédés mécaniques ; on laisse tremper longtemps dans l'eau un poids considérable d'argile, 200 ou 300 grammes. On délaye ensuite la matière, de manière à mettre l'argile entièrement en suspension ; en procédant par décantations successives on finit par enlever toute la partie de la matière qui est susceptible de se mettre en suspension dans l'eau ; il ne reste au fond de la capsule ou de la terrine que du sable en grains plus ou moins gros. On le reçoit sur un filtre pesé d'avance, on sèche à 100 degrés et on pèse ; la différence de poids donne la proportion de la matière sablonneuse. Il est indispensable d'examiner cette matière, qui peut contenir, outre le sable quartzueux, des grains de carbonate de chaux ou de dolomie. On la traite par l'acide chlorhydrique étendu, en prolongeant l'action de l'acide de manière à dissoudre la totalité des carbonates ; on lave la partie insoluble, on la sèche, on la calcine doucement, et on pèse.

On a de cette manière le sable quartzueux ; on l'observe au

microscope afin de reconnaître sa nature, et de constater qu'il ne contient pas de feldspath ou d'autres silicates.

On ne doit attendre de cette expérience qu'une simple approximation ; on ne sépare par la lévigation que le sable en grains un peu gros ; le sable très-fin reste partiellement en suspension avec l'argile ; il en est de même des carbonates ; une partie de ces corps est enlevée par les décantations successives. L'expérience n'en est pas moins très-utile, elle permet de reconnaître la nature et la grosseur des grains sablonneux : en répétant cette expérience sur des échantillons pris en différents points de l'exploitation, on peut jusqu'à un certain point se rendre compte de l'hétérogénéité du mélange des corps étrangers avec l'argile.

L'analyse elle-même est faite sur l'argile calcinée ; cette matière est mélangée intimement avec quatre parties de carbonate de soude, et chauffée au rouge vif dans un creuset de platine. La fusion est un peu difficile à conduire, en raison du bouillonnement que produit le dégagement de l'acide carbonique.

On réussit assez bien à éviter toute perte en plaçant le creuset de platine dans un creuset de terre, et en chauffant ce dernier dans un four ordinaire de calcination ; on conduit le feu de telle manière que les matières ne commencent à entrer en fusion liquide qu'au bout d'environ un quart d'heure ; l'action du carbonate alcalin sur le quartz et sur le silicate, est alors à peu près complète au moment où la fusion devient parfaite ; le dégagement de l'acide carbonique ne produit pas de bouillonnement trop considérable.

Le creuset de terre, chauffé sur toute sa hauteur, rend très-uniforme l'élévation de température dans le creuset de platine ; la surface des matières fondues reste parfaitement liquide et laisse passer aisément l'acide carbonique, ce qui n'aurait pas lieu si on chauffait le platine à feu nu.

On peut également se servir du moufle d'un four de coupelle, et alors il ne faut pas employer le creuset de terre ; mais le moufle est moins commode qu'un four de calcination ; on ne voit pas aisément ce qui se passe dans le creuset, et on n'a pas autant de facilité pour agiter les matières avec la spatule.

Dans tous les cas il est inutile de prolonger la fusion au delà de quelques minutes ; on laisse refroidir le creuset au rouge sombre ; on le plonge brusquement dans l'eau contenue dans une grande capsule de porcelaine. Après avoir enlevé et bien lavé le creuset

on traite la matière par l'acide chlorhydrique, lequel doit être ajouté très-progressivement jusqu'à ce que le liquide soit franchement acide. La silice, en se séparant sous forme de gelée, s'oppose quelquefois à l'action complète de l'acide, il faut donc avoir soin d'écraser tous les grumeaux avec une baguette de verre.

Lorsque l'action de l'acide paraît être terminée, on évapore progressivement jusqu'à sec, en prenant toutes les précautions que nous avons indiquées dans notre premier volume. On maintient la matière sèche à la température de 100 degrés environ pendant vingt-quatre heures, puis on reprend par l'acide chlorhydrique. La silice seule reste insoluble, on la pèse après l'avoir lavée, séchée et calcinée. Le poids ainsi obtenu se rapporte au quartz et à l'acide silicique du silicate d'alumine, et à l'acide des autres silicates qui peuvent être mélangés avec l'argile. Pour les argiles qui ne sont pas directement attaquées d'une manière complète par les acides, on ne connaît aucun moyen chimique de distinguer dans le dosage de la silice le sable quartzueux et l'acide silicique des silicates.

La dissolution chlorhydrique est traitée par l'ammoniaque ; ce réactif précipite l'alumine et l'oxyde de fer, qui entraînent une partie de la chaux et de la magnésie. Ce précipité, bien lavé, est dissous dans l'acide azotique ; la liqueur est évaporée à sec, et le résidu chauffé à 180 degrés environ. On le fait chauffer ensuite à l'ébullition dans une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque, ce qui laisse insolubles l'alumine et l'oxyde de fer. On pèse ensemble ces deux oxydes après les avoir lavés, séchés et calcinés ; on procède ensuite à la séparation de l'oxyde de fer et de l'alumine par l'une des méthodes que nous exposerons plus tard.

On réunit les deux liqueurs ammoniacales qui renferment la chaux et la magnésie, et on les traite successivement par l'oxalate d'ammoniaque et par le phosphate de soude. Le dosage de la chaux est à peu près exact, bien que le lavage de l'oxalate soit rendu un peu difficile par la présence d'une proportion considérable de sels alcalins dans la liqueur ; pour la magnésie, au contraire, on ne peut obtenir qu'une approximation douteuse, le lavage convenable du phosphate double ammoniacal est à peu près impossible dans le cas actuel, car la précipitation est faite dans une liqueur renfermant beaucoup de sels alcalins.

Discussion des résultats. — Dans cette analyse des argiles on

arrivé difficilement à des nombres exacts ; nous devons insister un peu sur les causes de pertes et d'erreur, dont les effets se compensent presque toujours, de telle manière que la somme des corps dosés, portée au tableau de l'analyse, s'écarte en général très-peu de 100.

La principale cause de perte est la volatilisation, ou si l'on veut le facile entraînement des chlorures, par les vapeurs d'eau et d'acide chlorhydrique pendant l'évaporation à sec. Ces pertes sont inévitables, elles portent principalement sur la silice, sur l'alumine et sur l'oxyde de fer.

Il est extrêmement difficile, ainsi que nous l'avons déjà dit dans notre premier volume, de rendre la silice complètement insoluble en présence d'une forte proportion de chlorures alcalins ; on doit donc peser une quantité de silice un peu moindre que celle contenue dans l'échantillon proposé, à l'état de quartz et de silicate. La silice qui se dissout se retrouve ensuite à peu près en entier avec l'alumine, ce qui tend à faire trouver pour cette base une proportion un peu trop forte, mais cela ne peut avoir aucune influence sur la somme du poids des corps dosés.

D'un autre côté, la présence des sels alcalins rend tous les lavages extrêmement longs, et s'ils ne sont pas faits avec les plus grands soins, il reste une faible proportion d'alcalis dans presque tous les précipités. C'est une cause d'erreur en plus dans les dosages, et c'est à elle qu'on doit attribuer la compensation, à peu près complète quant à la somme totale des poids, des pertes faites dans l'évaporation à sec de la liqueur chlorhydrique, compensation que l'on remarque dans la plupart des analyses.

Lorsque tous les lavages ont été faits avec les soins convenables, la somme portée au tableau de l'analyse est toujours notablement inférieure à 100 ; de cette différence on ne doit pas conclure que l'argile renferme des alcalis, de même qu'une somme à très-peu près égale à 100 ne peut pas être considérée comme une preuve de l'absence des alcalis.

ARGILES PYRITEUSES. — Certaines couches d'argile contiennent en même temps des matières bitumineuses, et des mouches très-fines de pyrites disséminées avec plus ou moins de régularité : ces pyrites sont nuisibles dans la plupart des applications des argiles, et par suite il est inutile, en général, de procéder à une analyse

complète une fois que la présence de ces sulfures métalliques a été bien constatée ; nous présenterons cependant quelques observations à ce sujet, en raison des difficultés spéciales qu'il présente ; nous prendrons pour exemple une argile contenant du carbonate de chaux, des pyrites et des matières bitumineuses.

Pour évaluer approximativement la proportion des pyrites on doit prendre comme point de départ le soufre contenu dans l'argile, et calculer le fer qui doit lui être combiné d'après la composition des pyrites, isolées de l'argile par lavage ou par tout autre moyen mécanique, et analysées séparément. On ne peut tirer aucune indication utile du dosage du fer dans l'échantillon proposé, car les argiles renferment presque toujours de l'oxyde de fer en même temps que les pyrites.

Le dosage du soufre présente quelques difficultés : on doit toujours employer le chlore en présence d'une dissolution alcaline pour faire passer le soufre à l'état d'acide sulfurique ; il est même nécessaire d'ajouter une certaine quantité de carbonate de soude à la dissolution de potasse, afin d'empêcher plus sûrement la formation de sulfate de chaux. L'argile est partiellement attaquée par la liqueur alcaline, une partie de la silice passe dans la dissolution, et complique encore le dosage de l'acide sulfurique, déjà très-long et difficile en présence d'une énorme proportion de sels alcalins. Nous n'avons pas à insister de nouveau sur les précautions qu'il faut prendre pour arriver à une pesée suffisamment exacte du sulfate de baryte ; nous devons dire seulement qu'il faut se résigner aux difficultés et à la longueur des opérations, car il est impossible d'obtenir pour le soufre une approximation convenable, en employant tout autre agent d'oxydation que le chlore et la dissolution alcaline. L'eau régale ne peut servir que pour les argiles qui ne contiennent ni chaux ni matières bitumineuses.

On détermine les matières volatiles par calcination ; mais la présence des pyrites introduit une difficulté spéciale ; il faut empêcher autant que possible la formation de sulfate de chaux. On commence par chauffer très-fortement l'argile dans un creuset de porcelaine, à l'abri du contact de l'air ; on expulse ainsi une grande partie du soufre des pyrites ; mais la substance calcinée contenant un peu de charbon, il est indispensable de terminer l'opération dans une atmosphère oxydante ; par là on détermine la combus-

tion complète du sulfure de fer, ce qui produit une petite proportion de sulfate de chaux, bien moindre cependant que celle qui serait formée si la calcination était faite entièrement au contact de l'air, et dans une capsule.

On considère la perte de poids comme représentant à peu près exactement l'eau, les matières organiques et l'acide carbonique : le nombre n'est pas exact, puisque la distillation et le grillage des pyrites ont donné naissance à de l'oxyde de fer et à une certaine quantité de sulfate de chaux. L'erreur provient principalement du sulfate de chaux formé, et c'est pour limiter autant que possible la proportion de ce composé que nous conseillons de calciner d'abord l'argile à l'abri du contact de l'air.

Dans le dosage de la silice et des bases la présence des pyrites dans l'argile oblige encore à prendre des précautions spéciales ; en opérant comme nous l'avons indiqué précédemment, on aurait du sulfate de chaux avec l'alumine : il faut enlever tout le soufre avant de faire fondre l'argile avec le carbonate de soude. On calcine d'abord l'argile dans un creuset, à l'abri du contact de l'air, puis on traite la matière calcinée par l'acide chlorhydrique un peu étendu. La pyrite est transformée par la calcination en un sulfure de fer, attaquant par l'acide avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

La matière insoluble dans l'acide, lavée avec soin, est reçue sur un filtre, séchée, détachée du papier ; le filtre est brûlé à part, les cendres sont réunies à l'argile desséchée, et le tout est fondu au creuset de platine avec quatre parties de carbonate de soude. On continue l'analyse absolument comme nous l'avons exposé précédemment ; on ajoute à l'acide chlorhydrique, par lequel on traite la masse alcaline fondue, la liqueur acide qui a été obtenue au commencement des opérations, en faisant agir l'acide chlorhydrique sur l'argile calcinée.

Analyse
des kaolins.

On peut avoir à examiner les kaolins dans des conditions très-différentes ; mais la question importante est toujours de déterminer la valeur commerciale de la roche kaolinique elle-même, ou celle du kaolin préalablement lavé. Ainsi que nous l'avons déjà dit, l'analyse de ces matières n'est pas suffisante, il faut compléter les indications obtenues au laboratoire par l'expérimentation pratique des kaolins.

ROCHE KAOLINIQUE. — Lorsqu'on doit faire l'examen de la roche,

il faut d'abord chercher à évaluer la proportion de kaolin qui peut être retirée par lavage. On délaye un poids considérable de la matière, de 1 à 2 kilogrammes, dans une grande terrine pleine d'eau, et on sépare par des décantations successives la partie qui peut être mise en suspension. On recueille le sable, on le pèse après l'avoir desséché ; on l'examine ensuite à la loupe, afin de reconnaître les minéraux qui le composent. Quelquefois il est possible d'utiliser le sable dans la fabrication de la porcelaine, par exemple lorsqu'il est principalement formé de grains de feldspath, et qu'il ne renferme pas de mica.

Toutes les liqueurs décantées sont abandonnées à un repos prolongé ; on recueille, on sèche à 100 degrés, et on pèse la matière qui s'est déposée. Le nombre obtenu, comparé au poids de la roche sur lequel on a opéré, donne la proportion de kaolin réel qui peut être retiré de la matière proposée. L'indication est exacte lorsque l'échantillon a été convenablement choisi, car dans le lavage industriel, lorsqu'il est fait avec les soins convenables, on opère absolument comme au laboratoire, et les pertes de matières fines ne sont pas plus fortes.

Il reste ensuite à déterminer la composition chimique du kaolin ainsi préparé.

ANALYSE DU KAOLIN. — Prenons la question dans toute sa généralité, et supposons qu'il s'agisse d'analyser un kaolin lavé à la carrière. Il faut évaluer : l'eau hygrométrique ; l'eau combinée et les matières organiques ; l'acide silicique, l'alumine, la potasse, la chaux, la magnésie et l'oxyde de fer. L'acide silicique est pour la plus grande partie combiné avec l'alumine, mais il peut se trouver encore dans le kaolin une certaine proportion de sable quartzeux et de sable feldspathique très-fins, entraînés dans les décantations. Il est possible de constater la présence du quartz et du feldspath par l'examen au microscope ; on peut même reconnaître s'ils se trouvent en quantité très-faible ou un peu notable ; mais dans l'analyse elle-même il est impossible de distinguer les différents états chimiques de l'acide silicique ; on doit seulement chercher à doser la totalité de cet acide.

On détermine l'eau hygrométrique par dessiccation à la température de 110 à 115 degrés, dans une étuve ou sur un bain de sable. A ce degré de chaleur on a toujours à craindre de décomposer ou

de volatiliser en partie les matières organiques, et par suite de ne pas obtenir pour l'eau hygrométrique un nombre très-exact; cette incertitude a peu d'importance au point de vue industriel.

On évalue ensuite l'eau combinée et les matières organiques en calcinant au rouge vif le kaolin desséché. On n'obtient ainsi aucune indication exacte pour l'eau combinée et pour les substances organiques; il n'y a aucun moyen suffisamment simple pour déterminer ces dernières; on ne peut apprécier sûrement que le poids des matières fixes.

Pour l'analyse des silicates on doit faire deux séries d'opérations: l'une pour doser l'acide silicique, l'alumine, l'oxyde de fer, la chaux et la magnésie; l'autre pour évaluer l'alcali. La première est conduite comme nous l'avons exposé pour les argiles; nous décrirons seulement la seconde.

On mélange, aussi intimement que possible, 5 grammes de kaolin porphyrisé avec 5 ou 6 grammes de chaux parfaitement pure, ou bien avec la proportion correspondante de carbonate de chaux. La matière est chauffée au rouge vif, pendant une heure au moins, dans un creuset de platine; il n'y a pas fusion, on observe tout au plus un commencement d'agglomération; cependant les silicates sont rendus complètement attaquables par les acides, ce qui est le seul but de l'opération; le sable quartzueux lui-même est entièrement transformé en silicate de chaux.

Après refroidissement et séparation du creuset, on traite la matière d'abord par l'acide azotique un peu étendu, ensuite par le même acide concentré; on chauffe au plus à 60 degrés jusqu'à ce que la décomposition des silicates paraisse complète. Lorsque ce résultat est obtenu on sépare la silice en évaporant à sec, et en reprenant par l'acide azotique un peu concentré. Il convient d'employer l'acide pur étendu d'environ son volume d'eau; en se servant d'un acide plus faible on ne serait pas aussi certain de redissoudre entièrement l'alumine. On pèse la silice après l'avoir lavée, séchée et calcinée; on compare son poids à celui qui a été obtenu dans l'opération précédente, afin de reconnaître si l'action de la chaux a été suffisante pour rendre tous les silicates attaquables par l'acide azotique. Lorsque la différence entre les deux nombres est très-faible, il convient de prendre pour la silice le poids que donne l'attaque par la chaux, les causes de perte étant moins grandes dans cette opération.

La liqueur azotique est évaporée à siccité, et le résidu chauffé à 170 ou 180 degrés au plus, jusqu'à décomposition totale des azotates de fer et d'alumine; la matière, pulvérisée avec soin et détachée de la capsule, est traitée par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque, chauffée à l'ébullition.

Le peroxyde de fer et l'alumine restent insolubles, mais l'alumine étant en quantité assez grande, et retenant aisément un peu d'alcali, il faut traiter une seconde fois ces oxydes par l'acide azotique, l'évaporation à sec, la calcination modérée du résidu, et la reprise par l'azotate d'ammoniaque. La partie insoluble est calcinée et pesée. On doit faire sur cette matière un second dosage de l'alumine et du peroxyde de fer, pour vérifier les déterminations qui ont été effectuées après l'attaque par le carbonate de soude.

Les dissolutions d'azotate d'ammoniaque contiennent : l'alcali; la magnésie; la chaux du minéral, et la chaux qui a été employée pour rendre le kaolin attaquable par l'acide azotique. On les traite par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque pour séparer la chaux. Le précipité est lavé avec le plus grand soin, mais il est inutile de le calciner et de peser la chaux : on ne peut pas déduire du poids obtenu le dosage de la terre alcaline.

La liqueur ammoniacale est ensuite évaporée très-lentement à sec, le résidu est calciné modérément; par là on produit la décomposition totale des sels ammoniacaux, et la décomposition partielle des azotates de potasse et de magnésie. On rend cette décomposition complète en traitant la matière calcinée par l'eau et l'acide oxalique, et en recommençant l'évaporation. Le résidu, calciné au rouge sombre, est un mélange de magnésie caustique et de carbonate alcalin; on dissout ce dernier dans l'eau; on pèse le résidu insoluble, ce qui permet de vérifier le premier dosage de la magnésie. La liqueur est acidifiée par l'acide chlorhydrique, et traitée par le chlorure de platine et par l'alcool; on calcule la potasse d'après le poids du chlorure double de platine et de potassium. Il est, de plus, convenable de chercher si la dissolution alcoolique ne renferme pas au moins des traces de soude.

Ces opérations sont longues et délicates; les nombres obtenus pour la magnésie et pour la potasse ne sont pas toujours exacts, parce qu'il n'est pas facile de se procurer de l'oxalate d'ammoniaque et de l'acide oxalique parfaitement purs.

EXAMEN DES PRODUITS FABRIQUÉS. — On fabrique avec les argiles et les kaolins un très-grand nombre de produits employés dans l'industrie, ou appliqués aux usages domestiques; des briques de différentes qualités, des creusets de laboratoire, des creusets de verrerie, des creusets et des mouffles pour les usines à zinc et pour les usines à gaz, des porcelaines, des faïences, des grès, des poteries les plus diverses, etc.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, l'analyse des argiles et des kaolins donne des indications utiles sur la possibilité ou l'impossibilité d'utiliser ces matières pour un usage déterminé, mais elle ne suffit pas ordinairement pour déterminer la valeur que les argiles et les kaolins peuvent avoir dans l'industrie. Nous avons signalé la nécessité d'expériences faites sur une assez large échelle pour compléter les indications obtenues au laboratoire. Pour les produits fabriqués, il est quelquefois utile de déterminer la composition chimique, par exemple pour évaluer la proportion d'oxyde de zinc qui s'est fixée dans les creusets ou dans les mouffles, après un certain temps de service dans les fours de réduction des minerais de zinc. Mais l'analyse est impuissante à résoudre la question qui présenterait en général le plus grand intérêt pratique : étant donné un fragment de brique, de creuset, de porcelaine, etc., dont la qualité a été bien constatée par l'usage, reconnaître avec quelle proportion de matières premières l'objet proposé a été fabriqué. Il est encore bien plus impossible de distinguer par l'analyse jusqu'à quel point les soins pris dans la fabrication ont influé sur la qualité.

Il faut donc généralement s'abstenir d'analyser ces produits, à moins que l'on n'ait à chercher dans un but spécial la présence et la proportion d'un corps ou d'un oxyde particulier. Nous n'insisterons pas davantage sur ce sujet; l'analyse, quand on pense qu'il est utile de la faire, est effectuée par des procédés analogues à ceux que nous avons exposés pour les argiles et pour les kaolins.

CHAPITRE IX.

GLUCYUM. $Gl = 58,10$.

Le glucyum est encore peu connu à l'état métallique, et ses composés ne se trouvent pas dans la nature avec assez d'abondance pour qu'il soit important de lui trouver des usages industriels.

Il ne forme avec l'oxygène qu'un composé, la *glucyne*; elle entre en proportion un peu notable dans une seule espèce minérale, l'*émeraude*, qui est un silicate double d'alumine et de glucyne. Nous passerons sur l'étude de la glucyne beaucoup plus rapidement que sur l'alumine, car cette terre se présente très-rarement dans les analyses, et l'examen de ses propriétés n'offre qu'un intérêt purement scientifique.

§ 1. — Glucyne. GlO .

La glucyne anhydre et fortement calcinée est insoluble dans l'eau, et même dans la plupart des acides très-étendus; cependant son insolubilité dans les acides est notablement moins nette que celle de l'alumine; elle se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique un peu concentré, à l'aide de la chaleur; elle est entièrement soluble dans l'acide sulfurique.

La glucyne forme avec l'eau un hydrate, dont la composition paraît être représentée par la formule $GlO + HO$; il se produit par la décomposition d'un sel de glucyne par l'ammoniaque. Cet hydrate est blanc, très-volumineux et gélatineux, par conséquent très-difficile à laver, ce qui ne permet pas de déterminer avec une grande exactitude la proportion d'eau qu'il renferme. Lorsqu'il est encore humide il se dissout avec rapidité dans les acides les plus faibles; il absorbe même l'acide carbonique de l'atmosphère, presque avec autant de facilité que l'hydrate de

magnésie. Il est soluble dans le carbonate d'ammoniaque et dans la potasse, mais les dissolutions ne sont pas très-stables ; quand on les fait chauffer pendant plusieurs heures à l'ébullition, elles laissent déposer la totalité de la glucyne.

L'hydrate se contracte beaucoup par dessiccation, et se divise en petits grains irréguliers, qui décrépitent avec vivacité quand on les chauffe brusquement sans les avoir porphyrisés. Desséché à 100 degrés l'hydrate de glucyne est encore soluble dans les acides un peu étendus, mais il n'absorbe plus l'acide carbonique, et ne se dissout plus que très-difficilement dans une dissolution de potasse. La glucyne abandonne la totalité de l'eau combinée quand on la chauffe un peu au-dessus du rouge sombre, et se présente alors sous forme d'une poudre blanche, extrêmement légère, tout à fait insoluble dans les dissolutions alcalines.

Par fusion avec les alcalis caustiques, et avec les carbonates alcalins, la glucyne ne forme pas de combinaison avec la potasse et la soude ; en cela, elle diffère beaucoup de l'alumine et se rapproche bien davantage de la magnésie.

La composition de la glucyne est représentée par divers chimistes par la formule $G^{2}O^3$, mais cette formule a le désavantage de faire supposer entre la glucyne et l'alumine une analogie de propriétés qui est seulement partielle. Les deux bases présentent de grandes différences pour leurs affinités ; ainsi, la glucyne hydratée se combine directement avec l'acide carbonique ; elle se dissout dans le carbonate d'ammoniaque : elle perd la faculté de se combiner avec les alcalis quand elle est fortement chauffée ; elle ne forme pas de sulfates doubles analogues aux aluns. Ces différences entre l'alumine et la glucyne nous font considérer la formule G/O comme plus rationnelle.

La composition de la glucyne anhydre est la suivante :

Glucyum	56,75
Eau	63,25
	<hr/>
	100,00

L'hydrate $G/O + HO$ contient :

Glucyne	58,43
Eau	41,57
	<hr/>
	100,00

CARACTÈRES DES SELS DE GLUCYNE.

La glucyne est une base un peu moins forte que la magnésie ; les sels neutres qu'elle forme avec les acides forts, tels que les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, rougissent notablement la teinture de tournesol. Presque tous les sels de glucyne sont solubles dans l'eau ; les moins solubles sont l'hydrocarbonate, le phosphate et l'arséniate ; ces composés se dissolvent aisément dans les acides.

Azotate. — L'azotate de glucyne supporte assez bien l'évaporation à sec, pourvu que la température ne soit pas élevée au-dessus de 100 degrés ; lorsqu'on chauffe un peu plus fortement le résidu de l'évaporation, le sel se décompose ; cependant la glucyne retient encore un peu d'acide azotique à 200 degrés. De plus, la glucyne obtenue par la décomposition de l'azotate, à la température strictement suffisante pour expulser la totalité de l'acide azotique, possède encore la propriété de chasser l'ammoniaque des sels ammoniacaux ; elle se dissout lorsqu'on la fait chauffer longtemps en présence d'une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque. Ce caractère n'est pas assez net pour permettre la séparation de l'alumine et de la glucyne, mais il constitue entre les deux bases une différence essentielle.

Chlorure. — Le chlorure de glucyum, étant dissous, se décompose partiellement par l'évaporation à sec ; le résidu contient un mélange en proportions variables d'hydrate de glucyne et de chlorure non décomposé ; il perd tout son acide chlorhydrique lorsqu'on le chauffe un peu longtemps dans un courant de vapeur d'eau. Pendant l'évaporation à sec d'une dissolution de chlorure il y a toujours volatilisation, ou bien entraînement partiel, de ce chlorure par les vapeurs d'eau et d'acide chlorhydrique. La perte est encore bien plus forte quand on chauffe au rouge sombre, dans l'air sec, le résidu de l'évaporation à siccité ; la perte est due, dans ce cas, presque exclusivement à la volatilisation du chlorure.

Sulfate. — Le sulfate neutre de glucyne est très-stable ; on peut évaporer à sec sa dissolution, et chauffer le résidu jusqu'au rouge sombre, sans enlever d'acide sulfurique à la terre alcaline ; au rouge vif, la plus grande partie de l'acide est volatilisée, mais il

faut chauffer très-fort et très-longtemps pour décomposer entièrement le sulfate, et pour obtenir de la glucyne pure.

Sulfite. — Le sulfite de glucyne est très-soluble et assez stable ; sa dissolution peut être chauffée pendant plusieurs heures à l'ébullition, sans laisser déposer de glucyne ; c'est là une différence essentielle à noter entre la glucyne et l'alumine. Le sulfite de cette dernière base, chauffé à l'ébullition, se décompose à peu près complètement ; l'alumine se précipite en totalité, ne retenant qu'une proportion très-faible d'acide sulfureux.

Hydrocarbonate. — L'hydrocarbonate de glucyne, obtenu par précipitation, n'a pas une composition bien nette ; il paraît contenir moins d'acide carbonique que le composé correspondant de la magnésie, préparé dans les mêmes circonstances. Il se dissout aisément dans le carbonate d'ammoniaque, dans les bicarbonates alcalins, et seulement en partie dans les carbonates neutres de potasse et de soude. Il ne se sépare pas complètement de ces dissolutions lorsqu'on les porte à la température de l'ébullition, pourvu toutefois, lorsqu'il s'agit de la dissolution dans le carbonate d'ammoniaque, que le sel ammoniacal ne soit pas entièrement volatilisé. Très-volumineux au moment de sa précipitation, il se contracte beaucoup quand on le dessèche ; il perd en totalité l'eau et l'acide carbonique lorsqu'on le chauffe un peu au-dessus du rouge sombre ; du reste, sous l'influence de la chaleur, la glucyne perd moins facilement l'eau que l'acide carbonique.

Phosphates.—*Arséniates.*—Les combinaisons de la glucyne avec les acides phosphorique et arsénique se présentent rarement dans les analyses. Les composés que l'on obtient en versant dans un sel neutre de glucyne une dissolution de phosphate ou d'arséniate alcalin sont blancs, très-volumineux et gélatineux ; ils sont insolubles dans l'eau, dans les sels ammoniacaux, mais ils se dissolvent avec la plus grande facilité dans les acides, même très-étendus ; ils sont également solubles dans la potasse en dissolution un peu concentrée. Lorsqu'on porte à l'ébullition les liqueurs alcalines la glucyne se dépose à peu près en totalité, entraînant dans sa précipitation une partie seulement de l'acide phosphorique ou de l'acide arsénique.

Par dessiccation et calcination, le phosphate et l'arséniate de glucyne perdent plus facilement encore que l'hydrate leur solubilité dans une dissolution alcaline. En les faisant fondre avec un

grand excès de potasse pure ou de carbonate de soude, et en reprenant par l'eau la matière fondue et refroidie, on n'enlève à la glucyne qu'une partie des acides; la terre qui reste insoluble retient encore une proportion très-appreciable d'acide phosphorique ou d'acide arsénique.

CARACTÈRES GÉNÉRAUX.—Les dissolutions de glucyne, azotate ou chlorhydrate, présentent les caractères suivants lorsqu'on les traite par divers réactifs.

La potasse en dissolution étendue, versée progressivement dans un sel de glucyne, produit un précipité blanc très-volumineux d'hydrate, lequel, lavé longtemps à l'eau bouillante retient encore une proportion assez grande de l'alcali. Le précipité se redissout aisément dans un excès de potasse; la liqueur portée à l'ébullition laisse déposer lentement la majeure partie de la glucyne, qui retient encore une certaine quantité d'alcali. En prolongeant l'ébullition pendant plusieurs heures on parvient quelquefois à précipiter la totalité de la glucyne, mais il faut pour cela que le degré de concentration de la liqueur soit compris entre certaines limites; on n'arrive pas davantage à la précipitation complète dans les dissolutions très-étendues que dans des liqueurs trop concentrées. En aucun cas, le précipité formé par l'ébullition ne se redissout pas par le refroidissement.

L'ammoniaque précipite complètement la glucyne à l'état d'hydrate, insoluble dans un excès de réactif, insoluble également dans les sels ammoniacaux, excepté dans le carbonate d'ammoniaque.

Les carbonates neutres alcalins produisent des précipités blancs très-volumineux, qui contiennent la glucyne combinée avec l'eau et l'acide carbonique; l'hydrocarbonate est très-difficile à laver, et retient toujours une proportion appreciable de carbonate alcalin. Il se dissout dans un excès de réactif en totalité ou en partie, suivant qu'on opère dans des dissolutions très-concentrées ou un peu étendues; en portant à l'ébullition les liqueurs ainsi obtenues, on détermine la précipitation d'une partie seulement de l'hydrocarbonate de glucyne. En évaporant à sec, chauffant le résidu pendant plusieurs heures à la température de 100 degrés, et reprenant ensuite par l'eau bouillante, on laisse insoluble la majeure partie, mais non pas la totalité de la glucyne.

Les bicarbonates alcalins se comportent comme les carbonates neutres, avec cette seule différence qu'un excès de réactif dissout le précipité avec beaucoup plus de facilité.

Le carbonate d'ammoniaque produit d'abord un précipité blanc d'hydrocarbonate de glucyne, qui se dissout aisément dans un excès de réactif ; en chauffant longtemps la liqueur à l'ébullition, on arrive à précipiter complètement la glucyne, mais seulement alors que le carbonate d'ammoniaque a été presque complètement volatilisé. L'ammoniaque ne donne aucun précipité dans la dissolution de la glucyne dans le carbonate d'ammoniaque.

Le phosphate de soude donne un précipité blanc, gélatineux et volumineux, de phosphate de glucyne dans les liqueurs qui ne contiennent pas d'acide libre ; le précipité ne se dissout sensiblement ni dans un excès de réactif, ni dans les sels ammoniacaux ; il est un peu soluble dans les dissolutions concentrées de chlorures alcalins. Il disparaît presque immédiatement dans les acides azotique et chlorhydrique très-étendus ; il se reforme quand on sature l'acide par l'ammoniaque.

Les oxalates, les tartrates, les sulfates solubles ne produisent aucun précipité.

Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite complètement la glucyne à l'état d'hydrate ; le réactif agit seulement par l'ammoniaque qu'il contient ; il y a dégagement d'hydrogène sulfuré et dépôt de soufre. On obtient donc dans la partie insoluble un mélange en proportion variable de glucyne hydratée et de soufre libre. Lorsqu'on chauffe ce mélange au rouge sombre dans une atmosphère oxydante, la glucyne se trouve contenir une certaine proportion de sulfate.

La plupart des matières organiques rendent assez irrégulières les diverses réactions que nous venons d'exposer ; ainsi, en présence de l'acide tartrique, de l'acide oxalique, de l'acide acétique, l'ammoniaque et le sulfhydrate ne précipitent pas complètement la glucyne, et même ne produisent aucun précipité dans les liqueurs un peu étendues, lorsque la proportion de la matière organique est suffisante.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — On constate la présence de la glucyne dans une dissolution par les deux caractères suivants : l'ammoniaque produit un précipité blanc, insoluble dans un excès

de réactif et dans les sels ammoniacaux ; le précipité se dissout entièrement et rapidement dans le carbonate d'ammoniaque. Le premier de ces caractères est commun à l'alumine et à la glucyne ; le second établit une distinction certaine entre les deux bases. Pour que ces réactions soient bien nettes, il est essentiel que la dissolution proposée ne contienne pas d'acide phosphorique, d'acide arsénique, qu'elle ne renferme pas de matières organiques. Avant de faire la recherche qualitative de la glucyne dans une liqueur qui contient de pareilles matières ou l'un des deux acides, il faut commencer par détruire les substances organiques, par séparer les acides phosphorique et arsénique.

On décompose les matières organiques en évaporant à sec, et en calcinant le résidu dans une atmosphère oxydante, à la température la plus basse qui soit nécessaire pour brûler le charbon, produit de leur décomposition. La matière calcinée est ensuite traitée par l'acide chlorhydrique concentré ; en prolongeant l'action de cet acide, et surtout en faisant chauffer à 80 degrés environ, on est bien certain de dissoudre la glucyne même après calcination ; on peut alors appliquer à la liqueur acide les deux caractères énoncés précédemment.

La séparation des acides phosphorique et arsénique présente plus de difficultés ; nous reviendrons plus loin sur ce sujet.

CHALUMEAU. — La glucyne ne peut pas généralement être reconnue très-nettement au chalumeau, car ses caractères diffèrent très-peu de ceux de l'alumine. Elle ne communique à la flamme aucune coloration spécial. Elle entre facilement en fusion quand on la chauffe avec une quantité suffisante de borax ou de sel de phosphore ; les perles obtenues sont parfaitement transparentes, et ne deviennent *laiteuses* par le refroidissement que si la proportion de glucyne est très-grande.

Lorsqu'après avoir chauffé fortement la glucyne, ou l'un de ses composés, on l'humecte avec une goutte d'une dissolution étendue d'azotate de cobalt, et qu'on chauffe de nouveau à la flamme extérieure, la partie sur laquelle on a mis la dissolution métallique se colore en bleu grisâtre. Il n'y a donc qu'une différence de teinte entre cette coloration et celle qu'on obtient avec l'alumine ; ces deux terres se trouvent ordinairement ensemble

dans la nature, et la présence de l'alumine empêche de constater au chalumeau l'existence de la glucyne.

§ 2. — Dosage de la glucyne.

Considérons d'abord pour le dosage de la glucyne le cas le plus simple, une dissolution azotique ou chlorhydrique ne contenant pas d'autres acides, ne renfermant comme bases que la glucyne et l'ammoniaque.

Acide
azotique
ou
chlorhydrique et
glucyne.

On doit opérer avec les précautions que nous avons fait connaître pour la détermination de l'alumine. On précipite la glucyne par l'ammoniaque, on rassemble le précipité par une ébullition prolongée ; on le lave ensuite par décantations et sur un filtre. On sèche, on pulvérise l'hydrate séparé du filtre ; on brûle le papier ; on calcine pendant quelques minutes au rouge vif les cendres réunies à l'hydrate pulvérisé ; et enfin on pèse, en évitant autant que possible le contact de l'air humide pendant le refroidissement et pendant la pesée. Le dosage est plus exact que celui de l'alumine, parce que la glucyne est précipitée plus nettement par l'ammoniaque.

Glucyne
et alcalis.

La présence des alcalis dans la liqueur acide qui contient la glucyne ne force à modifier que très-peu le procédé que nous venons d'exposer. Le précipité d'hydrate produit par l'ammoniaque, lavé d'abord par décantations, ensuite sur le filtre, retient encore une petite quantité de sels alcalins et ammoniacaux ; il contient en outre une faible proportion d'alcalis en combinaison avec la glucyne. On sèche le filtre à 100 degrés, on sépare le précipité, et on brûle le papier seul ; les cendres et l'hydrate, préalablement porphyrisés, sont traités par l'eau bouillante. En opérant ainsi on enlève complètement à la glucyne les sels solubles, qui ont résisté au premier lavage par suite de l'état gélatineux du précipité ; l'eau dissout même la plus grande partie des alcalis combinés avec la glucyne.

On peut en général limiter à ce second lavage, fait après dessiccation et pulvérisation, la purification du précipité donné par l'ammoniaque, et considérer comme de la glucyne pure la matière calcinée jusqu'au rouge. Cependant elle retient quelquefois une proportion appréciable d'alcalis, par exemple dans le cas où la li-

queur proposée contient une quantité relativement considérable de sels alcalins. Pour obtenir alors la glucyne suffisamment pure, il est nécessaire de dissoudre dans l'acide azotique le précipité donné par l'ammoniaque, après l'avoir lavé avec le plus grand soin, et de répéter la précipitation par l'ammoniaque, ainsi que les lavages à l'eau bouillante, avant et après la dessiccation du précipité.

Lorsque l'on doit faire également la détermination des alcalis, il faut opérer la purification de la glucyne seulement par des lavages, afin de restreindre le plus possible les pertes d'alcalis que produit toujours la volatilisation ou la décomposition d'une grande masse de sels ammoniacaux. Nous n'avons du reste aucun détail à ajouter aux observations que nous avons présentées à ce sujet dans les chapitres précédents. De plus, dans les analyses des minéraux on n'a pas eu jusqu'à présent à doser les alcalis en présence de la glucyne.

Nous ne nous arrêterons pas à la séparation de la glucyne d'avec la baryte et la strontiane, séparation qui peut se faire avec exactitude en précipitant les deux terres alcalines par l'acide sulfurique ; nous considérerons seulement l'examen d'une dissolution azotique ou chlorhydrique renfermant de la glucyne, de la chaux et de la magnésie.

La dissolution un peu étendue, et contenant une proportion assez forte de sels ammoniacaux, est traitée par l'ammoniaque en excès, puis chauffée pendant plusieurs heures à l'ébullition, jusqu'à volatilisation à peu près complète de l'ammoniaque libre. Le précipité contient toute la glucyne à l'état d'hydrate, mais il renferme en outre un peu de chaux et de magnésie combinées avec la glucyne ; il est imprégné d'une proportion notable de tous les sels qui se trouvent dans la liqueur ammoniacale, sels de chaux, de magnésie et d'ammoniaque ; il est accompagné d'un peu de carbonate de chaux, produit par le carbonate d'ammoniaque que contient le réactif ou qui se forme par l'absorption de l'acide carbonique de l'air.

Il présente la plus grande analogie avec le précipité qu'on obtient en traitant par l'ammoniaque une dissolution d'alumine contenant des sels de chaux et de magnésie ; mais on ne peut pas le purifier par la méthode qui pour l'alumine donne les résultats les plus exacts, traitement par l'acide azotique, évaporation à sec, calcination mo-

Glucyne
et terres
alcalines.

dérée du résidu, reprise par l'azotate d'ammoniaque. L'azotate de glucyne se décompose plus difficilement que celui d'alumine, et d'ailleurs la glucyne, produite par la calcination modérée, décompose au moins partiellement l'azotate d'ammoniaque à la température de 100 degrés. On ne peut purifier la glucyne des terres alcalines que par des dissolutions et par des précipitations répétées, ou bien par l'acide acétique très-faible, après calcination.

Le précipité est d'abord bien lavé à l'eau bouillante et à deux reprises, c'est-à-dire pendant qu'il est encore humide, et ensuite après avoir été desséché à 100 degrés et pulvérisé; ainsi lavé, il ne retient plus avec l'hydrate de glucyne qu'un peu de chaux, de magnésie, et du carbonate de chaux. On le dissout dans l'acide chlorhydrique, et on traite la nouvelle dissolution par l'ammoniaque pure, exempte autant que possible de carbonate; on évite le contact de l'air, et on porte la liqueur à l'ébullition de manière à chasser rapidement l'ammoniaque libre, et à limiter par conséquent l'absorption de l'acide carbonique de l'atmosphère. Ce second précipité, bien lavé à l'eau bouillante, ne retient plus ordinairement qu'une proportion à peine appréciable de chaux, de magnésic et de carbonate de chaux. On peut le calciner et le peser; son poids donne le dosage de la glucyne avec une approximation ordinairement suffisante.

Cependant, lorsque la liqueur proposée contient beaucoup de chaux et de magnésie, on ne peut pas admettre que le second précipité soit de la glucyne à peu près pure; il est prudent de la dissoudre encore une fois et de faire une troisième précipitation.

Dans tous les cas il faut réunir les eaux de lavage et les liqueurs ammoniacales, précipiter successivement la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et la magnésie par le phosphate de soude. Les terres alcalines sont pesées à l'état de chaux caustique et de phosphate de magnésic.

On peut encore essayer la purification du précipité donné par l'ammoniaque, et lavé, comme nous l'avons indiqué précédemment, avant et après dessiccation, en le calcinant un peu longtemps au rouge, et en le traitant à froid par l'acide acétique très-étendu d'eau. L'acide faible dissout la plus grande partie de la chaux et de la magnésic, et seulement une proportion très-faible de glucyne; le poids de la partie indissoute, fortement calcinée, donne avec assez d'approximation le dosage de la glucyne. La

glucyne, fortement calcinée, est moins nettement insoluble que l'alumine dans l'acide acétique très-faible; cependant ce moyen de purification est peut-être moins inexact pour la glucyne que pour l'alumine, parce qu'elle ne forme pas de composés aussi stables que les aluminates avec la chaux et la magnésie.

Cependant la cause d'incertitude est toujours la même : les combinaisons mal définies, formées par voie humide entre la glucyne et les terres alcalines, ne sont peut-être pas entièrement détruites par la calcination; l'acide acétique faible ne dissout facilement que la chaux et la magnésie libre; et s'il enlève à la glucyne les terres alcalines qui sont encore combinées avec elle, il dissout en même temps une portion correspondante de la terre. On n'obtient donc un dosage exact que par compensation entre la glucyne qui est dissoute et les terres alcalines qui restent insolubles.

Nous exposerons les procédés de séparation et de dosage des deux terres dans les circonstances qui se présentent ordinairement dans l'analyse des minéraux; nous supposerons une dissolution chlorhydrique contenant l'alumine, la glucyne et une proportion considérable de soude.

Les propriétés qui peuvent être utilisées pour la séparation sont : la stabilité du sulfite de glucyne, et celle de l'aluminate de potasse, à la température de l'ébullition.

EMPLOI DE L'ACIDE SULFUREUX. — La liqueur très-étendue est d'abord traitée par l'ammoniaque, qui précipite l'alumine et la glucyne, entraînant une certaine quantité d'alcali en combinaison; les deux hydrates sont de plus imprégnés de chlorure de sodium et de chlorhydrate d'ammoniaque. On laisse le précipité se rassembler à la température de 40 à 50 degrés; on le lave ensuite à plusieurs reprises par décantations, en évitant de chauffer au delà de 50 degrés, et de plus en laissant la totalité du précipité dans la fiole.

Après quatre ou cinq décantations, on met le précipité en suspension dans l'eau, et on fait arriver dans la fiole un courant assez rapide d'acide sulfureux, en cherchant à éviter autant que possible l'admission de l'air extérieur. Les deux terres alcalines se dissolvent assez lentement; dès que la dissolution est complète, on cesse de faire arriver le courant d'acide sulfureux, et on porte rapidement le liquide à l'ébullition : on le maintient en cet état

Alumine
et glucyne.

pendant deux ou trois heures. Le sulfite d'alumine est décomposé par la chaleur, tandis que le sel de glucyne résiste bien à la température de 100 degrés; l'alumine précipite lentement, en ne retenant qu'une proportion très-faible d'acide sulfureux; la glucyne reste dissoute.

Ce procédé de séparation présente plusieurs inconvénients; le plus grave est le suivant: on n'est averti par aucun signe extérieur du moment où la précipitation de l'alumine est terminée, en sorte qu'après une ébullition prolongée, il faut s'assurer que l'action que l'on cherche à produire est réellement complète: il faut filtrer la liqueur, et la chauffer de nouveau, et pendant longtemps, à la température de 100 degrés. Lorsque dans cette épreuve il ne se produit aucun trouble, on est certain qu'il ne reste plus que la glucyne en dissolution.

L'alumine ainsi précipitée entraîne un peu de glucyne, à l'état de sulfite retenu seulement par adhérence et par suite de l'état gélatineux de l'alumine, peut être même à l'état de combinaison chimique avec le sesquioxyde. Il faut la purifier en la mettant de nouveau en suspension dans l'eau, en faisant agir sur elle l'acide sulfureux pendant quelques heures, et en la précipitant une seconde fois par une ébullition prolongée. On n'arrive presque jamais, dans cette opération complémentaire, à redissoudre rapidement toute l'alumine par l'acide sulfureux; mais il est peu utile d'obtenir cette dissolution complète, la glucyne étant bien certainement dissoute après quelques heures d'action de l'acide.

La séparation à peu près nette des deux bases étant ainsi effectuée, on pèse l'alumine après l'avoir lavée, séchée et calcinée: on réunit toutes les liqueurs qui contiennent la glucyne et on précipite la terre par l'ammoniaque; on lave, on sèche, on calcine et on pèse le précipité avec les précautions précédemment indiquées. Il faut avoir soin de prolonger les deux calcinations de l'alumine et de la glucyne, et de les terminer à une température très-élevée. Pendant la dessiccation il se forme toujours une certaine proportion de sulfates par l'oxydation de l'acide sulfureux que retient l'alumine, par celle du sulfite d'ammoniaque que contient la glucyne, même après des lavages très-prolongés. L'acide sulfurique ne peut être chassé à peu près complètement que par une très-forte chaleur. On ne parvient même pas toujours

à obtenir l'alumine et la glucyne parfaitement exemptes d'acide sulfurique.

On n'a pas à s'occuper de la petite quantité de soude qui se trouve encore avec les deux bases précipitées par l'ammoniaque, lorsqu'on les dissout par l'acide sulfureux ; les opérations auxquelles on soumet l'alumine, et la seconde précipitation de la glucyne par l'ammoniaque, suffisent parfaitement pour dissoudre la totalité de l'alcali.

Observation. — La méthode de séparation de l'alumine et de la glucyne par l'acide sulfureux réussit assez bien entre les mains des chimistes qui sont habitués à ce genre d'opérations; cependant elle est d'une application un peu délicate, et demande des précautions minutieuses pour empêcher le contact de l'air avec la liqueur sulfureuse qui contient les deux terres. La formation d'une quantité notable d'acide sulfurique, avant que l'alumine soit entièrement précipitée, est en effet la cause d'erreur la plus importante. Lorsqu'il s'est formé de l'acide sulfurique, cet acide se partage entre la glucyne et l'alumine; le sulfate de cette dernière base n'étant pas décomposé par l'ébullition, on n'arrive pas à la précipitation complète de l'alumine; la séparation et les deux dosages sont inexacts; on obtient plus de glucyne et moins d'alumine que n'en renferme le minéral soumis à l'analyse.

EMPLOI DE LA POTASSE. — On a proposé pour la séparation de l'alumine et de la glucyne une méthode différente, qui donne des résultats moins exacts, et dont l'application est encore beaucoup plus difficile; nous l'exposerons en peu de mots, et nous indiquerons par quels motifs elle est défectueuse. Les deux terres sont d'abord précipitées par l'ammoniaque, et lavées à froid par plusieurs décantations; elles sont ensuite dissoutes dans une liqueur contenant une proportion suffisante de potasse pure. La liqueur alcaline est ensuite chauffée à l'ébullition, et maintenue à cette température jusqu'à ce que la glucyne soit entièrement précipitée. La séparation est fondée sur la stabilité que présente la dissolution de l'alumine dans la potasse, et sur la décomposition à la température de 100 degrés du composé soluble que forme la glucyne avec l'alcali.

Le précipité de glucyne retenant une proportion très-notable de potasse après des lavages très-prolongés, faits avec de l'eau

bouillante, il est nécessaire de le redissoudre dans un acide, et de recommencer la précipitation par l'ammoniaque, avant de procéder à la calcination et à la pesée. Pour doser l'alumine, qui reste en dissolution dans la liqueur alcaline, il faut acidifier la liqueur par l'acide azotique, étendu de beaucoup d'eau, précipiter par l'ammoniaque, laver longtemps le précipité, le redissoudre dans l'acide, et précipiter une seconde fois par l'ammoniaque.

L'alumine n'est même pas encore entièrement débarrassée de l'alcali après toutes ces opérations; mais on ne doit pas chercher à obtenir une purification plus complète, parce qu'à chaque précipitation par l'ammoniaque on perd une portion notable de l'alumine qui reste en dissolution. Il faut laver l'alumine à peu près pure avec de l'eau bouillante et en deux fois, avant et après dessiccation à 100 degrés, puis la peser après l'avoir calcinée.

Causes d'erreurs. — Les causes d'inexactitude dans les dosages de l'alumine et de la glucyne sont nombreuses. Par l'ébullition prolongée de la liqueur alcaline on ne parvient que très-rarement à précipiter la totalité de la glucyne; on l'obtient seulement quand la proportion d'alcali libre est comprise entre certaines limites, pour lesquelles on n'a donné jusqu'ici aucune appréciation numérique. L'alcali doit être employé en certain excès, afin que l'aluminate puisse résister à l'ébullition prolongée, et presque toujours cet excès d'alcali retient un peu de glucyne en dissolution.

En outre, la glucyne entraîne toujours une proportion notable de l'alumine, qui ne lui est pas enlevée par les lavages à l'eau bouillante. La séparation des deux bases est donc inexacte, et si quelquefois, en opérant sur des poids connus d'alumine et de glucyne, on obtient des nombres assez approchés, leur exactitude provient seulement d'une compensation entre les quantités d'alumine, précipitée avec la glucyne, et de glucyne non précipitée par l'ébullition.

Enfin on pèse l'alumine retenant encore un peu d'alcali, et cependant on perd une partie de l'alumine dans les deux précipitations successives, dont le résultat est encore une purification imparfaite; le nombre obtenu pour l'alumine serait donc incertain quand bien même la séparation de la glucyne aurait été faite avec netteté.

CARBONATE D'AMMONIAQUE. — Ce réactif ne précipite pas assez complètement l'alumine, et n'exerce pas sur l'hydrate de glucyne

une action dissolvante assez énergique pour qu'on puisse l'employer pour séparer les deux bases, soit en le faisant agir sur la liqueur acide, soit en mettant le précipité des deux hydrates, produit par l'ammoniaque, en digestion prolongée dans une dissolution un peu concentrée de carbonate d'ammoniaque. Ce réactif ne peut servir qu'à démontrer la pureté de la glucyne, séparée de l'alumine par la première des deux méthodes que nous venons d'exposer. On effectue cette vérification de la manière suivante :

La glucyne, calcinée et pesée, est dissoute dans l'acide chlorhydrique, et précipitée de nouveau par l'ammoniaque ; l'hydrate est lavé à plusieurs reprises par décantations avec de l'eau froide, puis traité par une dissolution un peu concentrée de carbonate d'ammoniaque. Lorsque la glucyne est pure, son hydrate se dissout immédiatement ; lorsqu'elle contient une proportion appréciable d'alumine, le carbonate d'ammoniaque laisse un résidu insoluble plus ou moins abondant. Ce procédé de vérification n'est pas très-sensible et ne permet pas de constater des traces d'alumine dans la glucyne, l'hydrate d'alumine n'étant pas nettement insoluble dans le réactif.

Supposons qu'il s'agisse d'analyser le précipité produit par l'ammoniaque dans une liqueur acide, azotique ou chlorhydrique, contenant seulement de la glucyne, des alcalis et de l'acide phosphorique ; nous admettons de plus que le lavage du précipité a été fait avec les soins convenables, et qu'on peut négliger la petite quantité d'alcali qu'il retient encore.

Acide
phospho-
rique
et glucyne

Il est impossible d'appliquer à ce phosphate le procédé de séparation qui réussit pour enlever l'acide phosphorique à l'alumine et à la magnésie, et qui est fondé sur l'insolubilité des sulfates doubles ammoniacaux dans l'alcool ; la glucyne ne forme pas de sulfates doubles, et son sulfate n'est pas nettement insoluble dans l'alcool, en présence d'un peu d'acide sulfurique libre. Il faut appliquer la méthode de séparation de l'acide phosphorique d'avec les bases fortes, dont les azotates supportent sans décomposition la dessiccation à la température de 400 degrés.

Le précipité de phosphate de glucyne est dissous dans l'acide azotique ; la liqueur est évaporée lentement à sec, en présence d'un excès de mercure métallique ; le résidu est desséché à 100 degrés au plus, et repris par l'eau ; la glucyne se dissout à peu près complètement, l'acide phosphorique reste insoluble à l'état

de phosphate d'oxydure de mercure. La séparation n'est pas aussi nette que pour les alcalis et les terres alcalines, il reste une portion plus ou moins notable de la glucyne avec le phosphate d'oxydure de mercure. Il est donc prudent de recommencer sur la partie insoluble le traitement par l'acide azotique en présence du mercure métallique en excès, l'évaporation à sec, et la reprise par l'eau. On peut, après cela, procéder au dosage de l'acide phosphorique (voir chap. ix, t. I^{er}) et à celui de la glucyne.

On obtient la glucyne en évaporant à sec les liqueurs qui contiennent les azotates de glucyne et de mercure, en terminant l'évaporation dans une capsule tarée ou pesée exactement. On calcine le résidu en élevant progressivement la température jusqu'au rouge ; on pèse la capsule, et d'après l'augmentation de poids on conclut la glucyne.

Ce procédé réussit difficilement quand on n'a que la glucyne et l'acide phosphorique à séparer ; il n'est plus applicable dans le cas où la dissolution proposée renferme en outre de l'alumine. On n'a pas eu jusqu'à présent à faire l'analyse des minéraux contenant en même temps les deux terres et l'acide phosphorique ; mais si ce cas se présentait on serait fort embarrassé, car les réactions sur lesquelles on peut s'appuyer pour séparer l'acide phosphorique de la glucyne et de l'alumine sont entièrement différentes.

§ 3. — Minéraux de la glucyne.

La glucyne a été signalée dans un petit nombre de silicates ; elle n'existe en proportion un peu forte que dans l'*émeraude*, qui est un silicate anhydre d'alumine et de glucyne, contenant quelquefois de petites quantités de chaux, de magnésie, d'oxyde de fer et d'oxyde de chrome. Nous nous occuperons seulement de cette espèce minérale.

ÉMERAUDE.

L'*émeraude* se présente sous des aspects variés. Dans les terrains granitiques du centre de la France elle forme des dépôts assez puissants, dont la masse est divisée en prismes à six faces à peu près réguliers, de dimensions très-grandes, à peine transparents, et d'une couleur verte ou bleuâtre un peu prononcée. Les

émeraude susceptibles d'être utilisées dans la bijouterie sont ordinairement en cristaux isolés, engagés dans du quartz, du carbonate de chaux ou du feldspath, formant des filons ou des veines dans des terrains granitiques ou dans des roches amphiboliques ; les plus beaux échantillons viennent du Pérou, du Brésil, de Sibérie ; on trouve encore d'assez belles émeraudes en Irlande, en Saxe, en Suède, etc.

Les cristaux isolés sont généralement assez nets, transparents, et d'une belle couleur verte plus ou moins foncée, couleur qui est attribuée, peut-être à tort, à la petite proportion d'oxyde de chrome que contiennent ces minéraux. Dans diverses localités l'émeraude est tout à fait incolore, ou bien d'un jaune rougeâtre, d'un bleu plus ou moins intense, ou d'un brun rose.

L'émeraude cristallise en prisme régulier à six faces, dans lequel la hauteur est égale au côté de la base ; les cristaux ont un seul clivage facile, parallèle à la base. Sa densité varie de 2,678 à 2,722. L'émeraude raye le quartz, mais elle est très-fragile : sa cassure est conchoïde lorsqu'elle ne se produit pas suivant la direction du clivage. Le minéral est inattaquable par les acides azotique et chlorhydrique, même après porphyrisation.

Les résultats obtenus dans les analyses de quelques émeraudes de provenances différentes présentent entre eux une grande analogie ; nous citerons quelques exemples numériques :

	(1)	(2)	(3)	(4)
Acide silicique.....	66,10.....	66,45.....	67,40.....	68,50
Alumine.....	14,58.....	16,75.....	16,10.....	15,75
Glucyne.....	13,02.....	15,50.....	14,30.....	13,50
Chaux.....	».....	».....	0,50.....	»
Magnésie.....	4,16.....	».....	».....	»
Oxyde de fer.....	0,52.....	0,70.....	0,70.....	»
Oxyde de chrome.....	».....	».....	».....	0,30
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	98,38.....	99,40.....	99,00.....	98,05

(1) Émeraude à peine colorée, trouvée en masses prismatiques dans une carrière de granite des environs d'*Aberdeen* ; on n'a pas cherché dans l'analyse à déterminer l'oxyde de chrome.

(2) Émeraude de Sibérie, légèrement colorée en vert d'eau, variété connue sous le nom de *beryl* ; elle paraît contenir seulement des traces d'oxyde de chrome.

(3) Émeraude de *Limoges*, en prismes de grandes dimensions, légèrement colorée en vert bleuâtre.

(4) Émeraude du Pérou, en prismes bien nets, possédant une belle couleur verte.

ANALYSE. — L'analyse de l'émeraude est relativement assez simple lorsque le minéral contient seulement de la silice, de l'alumine et de la glucyne, ou bien encore lorsqu'on cherche seulement à constater la présence de l'oxyde de chrome sans déterminer sa proportion. Les difficultés sont au contraire très-grandes lorsqu'il faut doser des petites quantités de chaux, de magnésie, d'oxyde de fer et d'oxyde de chrome. Prenons pour exemple le cas le plus compliqué, celui d'une émeraude qui renferme des oxydes de fer et de chrome, un peu de chaux et de magnésie.

Le minéral bien porphyrisé est mélangé intimement avec 3 parties de carbonate de soude pur ; le mélange est fondu au creuset de platine ; la matière fondue est ensuite détachée du creuset avec les précautions ordinaires.

Elle est traitée par l'acide chlorhydrique étendu, et chauffée doucement jusqu'à ce que la silice soit entièrement séparée des bases. La liqueur est alors évaporée à siccité, et le résidu maintenu à la température de 100 degrés pendant environ vingt-quatre heures. La matière desséchée est traitée par l'acide chlorhydrique un peu étendu, à une douce chaleur, ce qui laisse la silice seule insoluble ; il faut la laver à l'eau bouillante, la sécher, la calciner et la peser, en prenant les précautions sur lesquelles nous avons insisté précédemment. Le dosage de la silice est fait avec le degré d'exactitude qu'on peut atteindre dans l'analyse des silicates, lorsqu'après les avoir fondus avec du carbonate de soude on emploie l'acide chlorhydrique pour la séparation de l'acide silicique,

La dissolution chlorhydrique contient toutes les bases de l'émeraude, et de plus une très-forte proportion de soude ; on la traite par l'ammoniaque en excès, et on fait chauffer longtemps à l'ébullition ; le précipité renferme l'alumine, la glucyne, les oxydes de fer et de chrome, la plus grande partie de la chaux et de la magnésie, un peu de soude ; il est imprégné de tous les sels qui se trouvent dans la liqueur ammoniacale : chlorures de sodium, d'ammonium, de calcium et de magnésium. On lave d'abord

le précipité avec de l'eau bouillante, par décantations et sur un filtre ; on sèche à 100 degrés, on pulvérise, et on recommence les lavages par décantations.

Ces opérations ne suffisent pas pour enlever au précipité la totalité de la chaux et de la magnésie ; il faut dissoudre les oxydes insolubles par l'acide azotique, évaporer à sec, chauffer le résidu à peu près à 180 degrés, et reprendre par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque, chauffée à l'ébullition.

On a dans la liqueur la chaux, la magnésie et la plus grande partie de la glucyne : le résidu contient l'alumine, l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome et une petite quantité de glucyne. On traite la liqueur par l'ammoniaque, et on peut admettre que le précipité renferme seulement des traces négligeables de chaux et de magnésie ; on reçoit le précipité sur un filtre, sur lequel on peut passer plus tard la partie de la glucyne qui est restée avec l'alumine.

On réunit toutes les liqueurs plus ou moins ammoniacales qui contiennent la chaux et la magnésie, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et on pèse la chaux à l'état caustique. Après le lavage du précipité, on a la magnésie dans une dissolution beaucoup trop étendue pour qu'on puisse procéder à sa précipitation ; il faut la concentrer beaucoup avant de verser le phosphate de soude. On ne doit s'attendre, du reste, pour la magnésie qu'à une approximation assez douteuse, en raison des sels alcalins qui existent dans la liqueur en proportion considérable.

Considérons maintenant la matière insoluble dans l'azotate d'ammoniaque, mélange d'alumine, de glucyne, d'oxydes de fer et de chrome. On la calcine fortement, et on pèse ; puis on la soumet à l'action réductrice d'un courant d'hydrogène sec, au rouge vif ; on laisse refroidir dans l'hydrogène, et on traite par l'eau, à laquelle on ajoute de temps en temps quelques gouttes d'acide azotique faible : en opérant ainsi, on dissout seulement le fer métallique ; l'alumine, la glucyne et l'oxyde de chrome, fortement et longtemps calcinés, restent nettement insolubles. Il faut une certaine habitude pour reconnaître à quel moment il convient d'interrompre l'action de l'acide azotique étendu et froid. En général, tant que le fer n'est pas entièrement dissous, on voit se dégager des bulles très-petites d'hydrogène : ce dégagement cesse quand tout le fer a passé en dissolution.

On reçoit sur un filtre la partie non dissoute, et on la calcine dans une capsule et sous le moufle ; on pèse l'alumine, la glucyne et l'oxyde de chrome calcinés, et on obtient par différence la proportion de l'oxyde de fer. Cependant, la série des opérations que nous venons d'exposer étant dirigée dans le but principal d'obtenir exactement l'oxyde de fer, il est indispensable de doser directement cet oxyde dans la liqueur azotique ; on la concentre beaucoup, ce qui peroxyde certainement tout le fer ; on précipite ensuite par l'ammoniaque ; l'aspect du peroxyde de fer, au moment de sa précipitation, et après calcination, permet de reconnaître si on a réussi la séparation nette des terres par l'action de l'hydrogène, et par celle de l'acide azotique très-étendu. Lorsque cet aspect est satisfaisant, on pèse le peroxyde calciné, et on obtient pour le fer un dosage très-exact ; dans le cas contraire, l'analyse est manquée.

Le mélange pesé d'alumine, de glucyne et d'oxyde de chrome, est fondu au creuset d'argent avec deux ou trois fois son poids de potasse, détaché du creuset et traité par l'acide chlorhydrique ; dans la liqueur acide, très-étendue d'eau, on précipite les trois oxydes par l'ammoniaque ; on lave le précipité par décantations à froid, et sans faire passer sur un filtre. On dissout les oxydes par l'acide sulfureux, et on précipite l'alumine et l'oxyde de chrome par une ébullition prolongée, en opérant comme nous l'avons indiqué précédemment pour la séparation de l'alumine et de la glucyne.

La glucyne qui reste dissoute dans l'acide sulfureux est précipitée par l'ammoniaque, lavée, et reçue sur le même filtre qui contient déjà l'autre partie de la même terre : on sèche, on calcine et on pèse. Le nombre ainsi obtenu est à peu près exact, au moins lorsqu'on a réussi la séparation du fer et des terres, car c'est là la principale cause de perte pour la glucyne, qui ne devient pas aussi nettement insoluble dans les acides faibles que l'alumine par une calcination prolongée.

L'alumine et l'oxyde de chrome, précipités de la dissolution dans l'acide sulfureux par une longue ébullition, sont séchés, calcinés et pesés. On cherche ensuite à reconnaître la proportion de l'oxyde de chrome, en faisant fondre les deux oxydes avec 1 partie seulement de carbonate de soude, au rouge sombre, et pendant quelques minutes, dans une atmosphère oxydante, et reprenant

par l'eau. L'oxyde de chrome passe à l'état de chromate alcalin et se dissout, tandis que l'alumine est à peine attaquée par cette fusion rapide, faite à basse température. L'alumine restée insoluble est calcinée un peu fortement : si on juge, d'après sa couleur, qu'elle retient encore une petite quantité d'oxyde de chrome, il faut recommencer la fusion avec le carbonate de soude et le traitement par l'eau.

Il faut ensuite chercher à doser le chrome dans les liqueurs alcalines, qui renferment toujours, avec le chromate et le carbonate de soude, une petite quantité d'aluminate. Nous n'insisterons pas maintenant sur les difficultés à peu près insurmontables que présente cette détermination : nous dirons seulement qu'on doit presque toujours se borner à une simple estimation.

L'oxyde de chrome étant ordinairement en très-faible proportion, on peut, sans commettre une erreur sensible, prendre pour l'alumine le poids trouvé pour l'alumine et l'oxyde de chrome.

Observations. — L'analyse de l'émeraude, faite par la série des opérations que nous venons d'exposer, ne donne des résultats suffisamment approchés que pour la silice, la chaux, l'oxyde de fer ; les dosages de l'alumine, de la glucyne, de la magnésie et de l'oxyde de chrome, laissant beaucoup à désirer.

Pour la magnésie et l'oxyde de chrome, les erreurs proviennent principalement des propriétés de ces deux oxydes ; elles sont jusqu'à un certain point indépendantes du mode d'analyse. Au contraire, pour l'alumine et pour la glucyne, l'inexactitude des dosages résulte en grande partie de la marche suivie pour l'analyse, et de la nécessité dans laquelle on se trouve de séparer la chaux et la magnésie de l'alumine, avant de chercher à faire la séparation de l'alumine et de la glucyne. On trouve ordinairement pour l'alumine un nombre trop faible : les causes de perte de cette base sont, en effet, assez nombreuses ; les principales sont les suivantes :

Pendant l'évaporation à sec de la liqueur chlorhydrique, il n'est pas possible d'éviter la volatilisation d'une petite quantité de chlorure d'aluminium ; la précipitation par l'ammoniaque n'est pas parfaitement nette, il reste toujours au moins une trace d'alumine dans la liqueur ammoniacale. Pendant la réduction par l'hydrogène, une partie de l'alumine est entraînée par le gaz en dehors de la nacelle. Il y a encore un peu d'alumine perdue dans la se-

conde précipitation par l'ammoniaque et, enfin, dans la séparation de la glucyne.

Pour la glucyne les pertes sont relativement moins fortes, parce que cette terre est précipitée plus complètement par l'ammoniaque; mais ces pertes ne sont pas négligeables, et on doit également obtenir par l'analyse un nombre trop faible.

Autre
méthode
d'analyse.

Lorsque l'émeraude ne contient pas de chaux, ou lorsqu'elle en renferme une proportion très-faible, il faut suivre une marche tout à fait différente. On commence encore par fondre le minéral avec du carbonate de soude, et par séparer la silice. On traite ensuite la liqueur par l'ammoniaque, et on lave le précipité par décantations à froid. Il ne reste en dissolution qu'une partie de la magnésie, on la précipite par le phosphate de soude.

Le précipité donné par l'ammoniaque contient l'alumine, la glucyne, les oxydes de fer et de chrome, une partie de la magnésie. On le met en suspension dans l'eau et on le dissout par l'acide sulfureux; on soumet ensuite la liqueur à une ébullition prolongée, en opérant comme nous l'avons indiqué précédemment pour la séparation de l'alumine et de la glucyne. La glucyne, la magnésie et la plus grande partie du fer restent dissous; l'alumine et l'oxyde de chrome sont précipités avec la petite portion du peroxyde de fer que l'acide sulfureux n'a pas ramené à l'état de protoxyde. On lave le précipité, on le sèche, on le calcine et on le pèse: son poids donne avec assez d'exactitude la proportion d'alumine de l'émeraude; on reconnaît d'ailleurs aisément à la couleur de l'alumine calcinée s'il est nécessaire de la soumettre à des opérations ultérieures pour en séparer les oxydes de fer et de chrome.

On porte la liqueur sulfureuse à l'ébullition après lui avoir ajouté un petit excès d'acide chlorhydrique; quand toute odeur d'acide sulfureux a disparu, on peroxyde le fer par le chlore; on chasse le chlore par la chaleur, et on précipite par l'ammoniaque. Le précipité de glucyne et d'oxyde de fer entraîne encore un peu de magnésie, mais la liqueur acide en contient une proportion tellement faible, qu'on peut, sans erreur notable, négliger la portion de cette base qui est entraînée par le peroxyde de fer et par la glucyne.

On réunit la dissolution ammoniacale à celle qui a été obtenue au commencement des opérations, et qui contient l'autre partie

de la magnésie : on diminue, en opérant ainsi en une seule fois la précipitation de la terre alcaline, les erreurs que l'on ne peut éviter en traitant séparément par le phosphate de soude les deux liqueurs ammoniacales qui contiennent la magnésie.

Le précipité de glucyne et d'oxyde de fer produit par l'ammoniaque est lavé, séché, calciné et pesé. On cherche ensuite à faire la séparation des deux oxydes. On peut employer divers procédés; celui qui nous a donné les meilleurs résultats est le suivant : les oxydes pesés sont soumis à l'action de l'hydrogène sec et pur, au rouge très-vif. Après refroidissement complet dans l'hydrogène, la matière, contenant le fer métallique et la glucyne longtemps calcinée, est traitée par l'eau à laquelle on ajoute, à de longs intervalles, quelques gouttes d'acide azotique : en opérant à froid on ne dissout que le fer. Lorsque la dissolution du métal paraît terminée, on sépare la glucyne indissoute, on la calcine et on la pèse : pour doser le fer, il faut le peroxyder dans la liqueur acide très-étendue, puis le précipiter par l'ammoniaque, laver, sécher, calciner et peser le peroxyde de fer.

Ces deux pesées étant faites, on compare les poids obtenus à la somme des poids de l'oxyde de fer et de la glucyne qui a été déterminée avant la réduction par l'hydrogène. Il y a presque toujours une légère différence, accusant une perte faite pendant les opérations : elle peut être attribuée à deux causes : 1° l'oxyde de fer et la glucyne peuvent retenir une petite quantité de magnésie ; la terre alcaline passe avec le fer, et n'est pas entièrement précipitée avec le peroxyde par l'ammoniaque ; 2° pendant la réduction par l'hydrogène, le courant gazeux, assez rapide, entraîne une certaine quantité de la glucyne, par suite de l'extrême légèreté de cette terre calcinée.

On reconnaît aisément si la première de ces deux causes peut expliquer la perte qui a été constatée ; il suffit de chercher si la liqueur ammoniacale, de laquelle on a séparé l'oxyde de fer, contient un peu de magnésie. Lorsque le phosphate de soude ne produit aucun précipité dans cette liqueur, même après vingt-quatre heures de repos, on doit attribuer la perte à l'entraînement de la glucyne par l'hydrogène, et corriger d'après cela le poids obtenu pour la glucyne. Si, au contraire, le phosphate de soude produit un précipité sensible, on ne sait plus de quelle manière faire les corrections, car elles doivent porter en même temps sur la glu-

cyne et sur la magnésie ; on est alors forcé de répartir également entre ces deux bases la différence constatée entre la somme des poids de la glucyne et de l'oxyde de fer, et les poids d'oxyde de fer et de glucyne pesés séparément.

L'analyse étant conduite comme nous venons de l'indiquer, on obtient la séparation à peu près nette de la glucyne et de l'alumine, seulement dans le cas où le minéral ne renferme que très-peu d'oxyde de fer ; les résultats sont inexacts quand l'oxyde de fer existe en quantité un peu notable. Dans ce cas, en effet, l'acide sulfureux produit, en ramenant le peroxyde à l'état de protoxyde, une certaine proportion d'acide sulfurique, et il devient impossible de précipiter entièrement l'alumine en soumettant la dissolution dans l'acide sulfureux à une ébullition prolongée.

Les émeraudes contenant de l'oxyde de fer en quantité appréciable doivent être analysées par la première des deux méthodes que nous venons d'exposer.

CHAPITRE X.

ZIRCONIUM. $Zr=419,73$.

Le zirconium ne s'obtient à l'état métallique qu'avec les plus grandes difficultés; les propriétés du métal sont très-mal connues, et paraissent fort analogues à celles du silicium. Il forme avec l'oxygène un seul composé, la *zircon*e, qui se trouve dans un très-petit nombre de minéraux, et qui ne constitue qu'une seule espèce minérale distincte, le silicate de zircon, ordinairement désigné sous le nom de *zircon*.

§ 1. — Zircon. Zr^2O^3 .

La zircon anhydre et fortement calcinée est tout à fait insoluble dans l'eau, dans les acides azotique et chlorhydrique étendus, dans les dissolutions alcalines; elle est à peine attaquée par les acides azotique et chlorhydrique concentrés.

L'acide sulfurique peut la faire passer à l'état de sulfate, alors même qu'elle a été calcinée pendant plusieurs heures à une température très-élevée. La dissolution de la zircon par l'acide sulfurique exige cependant quelques précautions spéciales: il faut d'abord faire digérer très-longtemps la zircon phorphyrisée dans un excès d'acide sulfurique concentré, chauffer progressivement au rouge sombre, afin d'expulser la majeure partie de l'acide libre, laisser refroidir, et traiter par un volume relativement considérable d'eau chauffée à 50 ou 60 degrés.

La zircon anhydre se combine par voie sèche avec les alcalis: on obtient ces combinaisons en faisant fondre la terre avec une proportion un peu forte d'alcalis caustiques ou de carbonates alcalins. Les combinaisons n'ont pas été convenablement étudiées; on sait seulement qu'elles ne sont pas solubles dans l'eau, et qu'elles se dissolvent dans l'acide azotique et dans l'acide chlorhydrique un peu concentrés.

La zirconne est attaquée par voie sèche par les bisulfates d'ammoniaque et de potasse. Le premier de ces deux réactifs est d'un emploi moins commode que l'acide sulfurique seul pour rendre soluble la zirconne fortement calcinée ; quant au bisulfate de potasse, il produit du sulfate double de zirconne et de potasse, insoluble dans l'eau, presque insoluble dans les acides un peu étendus.

La zirconne à l'état naissant se combine avec l'eau, et forme un hydrate, dont la composition est représentée par la formule $2Zr^2O^3 + 3H_2O$. L'hydrate est blanc, très-volumineux et très-gélatineux au moment où il vient de se former : il se contracte beaucoup par dessiccation, et se divise comme l'alumine en petites masses de forme irrégulière et d'une grande dureté. Ces grains décrépitent vivement lorsqu'on les chauffe sans avoir eu soin de les pulvériser : l'hydrate chauffé jusqu'au rouge devient un instant lumineux, et perd assez rapidement la totalité de l'eau combinée.

L'hydrate encore humide se dissout aisément dans les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique ; il se dissout plus difficilement, et presque toujours partiellement, dans les dissolutions un peu concentrées des carbonates neutres et des bicarbonates alcalins, et dans le carbonate d'ammoniaque. Lorsqu'on chauffe ces liqueurs à l'ébullition, la majeure partie de la zirconne se dépose.

L'hydrate desséché à 100 degrés se dissout encore aisément dans les acides azotique et chlorhydrique concentrés, mais il est difficilement soluble dans ces mêmes acides étendus ; l'acide sulfurique faible ou concentré l'attaque toujours avec rapidité ; il est tout à fait insoluble dans les dissolutions des carbonates alcalins et de carbonate d'ammoniaque.

Lorsqu'on chauffe l'hydrate au-dessus de 100 degrés, il perd de plus en plus la faculté de se dissoudre dans les acides azotique et chlorhydrique ; ainsi, lorsqu'on chauffe la zirconne, précipitée par l'ammoniaque, à la température de 120 ou 130 degrés, on ne peut plus la redissoudre que partiellement par l'acide chlorhydrique, même en prolongeant pendant plusieurs heures l'action de cet acide.

L'hydrate desséché ou encore humide est toujours insoluble dans les dissolutions des alcalis caustiques et dans l'ammoniaque :

en aucune circonstance il n'absorbe l'acide carbonique de l'atmosphère. Il se combine aisément par voie humide, mais seulement lorsqu'il n'a pas été desséché, avec la plupart des protoxydes; les composés sont analogues à ceux que forme l'alumine, et leur composition n'est pas nettement définie.

La zircone anhydre contient :

Zirconium.....	73,58
Oxygène.....	26,42
	<hr/>
	100,00

L'hydrate $2Zr^2O^3 + 3HO$ renferme :

Zircone.....	87,10
Eau.....	12,90
	<hr/>
	100,00

SELS DE ZIRCONE.

La zircone est une base encore plus faible que l'alumine; elle ne forme des sels stables qu'avec les acides un peu énergiques: elle paraît avoir une certaine affinité pour les bases fortes, et former avec elles de véritables combinaisons salines, dans lesquelles la zircone se comporte comme acide. Le sulfate, l'azotate, le chlorure sont solubles dans l'eau; le sulfate double de zircone et de potasse, l'oxalate, le phosphate, l'arséniate, etc., sont insolubles dans l'eau, et plusieurs de ces sels insolubles ne se dissolvent pas aisément dans les acides étendus.

Sulfates. — Le sulfate simple est de beaucoup le plus stable des sels de zircone solubles dans l'eau: sa dissolution peut être évaporée à sec, et le résidu chauffé presque au rouge sombre, sans que la zircone laisse dégager de l'acide sulfurique: il faut chauffer longtemps le sel au rouge vif pour chasser tout l'acide, et pour obtenir la zircone pure.

Le sulfate double de potasse et de zircone est encore plus stable, car il peut se former au-dessus du rouge sombre, par l'action du bisulfate de potasse sur la zircone calcinée: il est assez nettement insoluble dans l'eau, dans les acides azotique et chlorhydrique étendus: il se dissout dans l'acide sulfurique. Il est décomposé par les alcalis caustiques, par voie humide aussi bien que par voie sèche. Les dissolutions concentrées des car-

bonates alcalins enlèvent au moins une partie de l'acide sulfurique à la zircone ; mais la terre n'étant pas nettement insoluble dans les carbonates alcalins, la réaction ne pourrait pas être utilisée dans les analyses quand bien même la décomposition du sulfate serait complète.

Azotate. — L'azotate de zircone est peu stable ; lorsqu'on évapore lentement sa dissolution, les vapeurs d'eau entraînent une certaine quantité d'acide azotique ; la matière desséchée est un sous-azotate, même lorsque pendant l'opération la température n'a pas été élevée jusqu'à 100 degrés. Le sous-azotate desséché, chauffé progressivement à 150 degrés, perd entièrement son acide ; le produit fixe de cette calcination modérée n'est pas soluble dans les sels ammoniacaux, et ne les décompose pas à l'ébullition.

Chlorure. — Le chlorure de zirconium est également peu stable ; il est partiellement décomposé lorsqu'on évapore à sec sa dissolution ; le résidu desséché contient une proportion variable, mais toujours considérable, de zircone mélangée avec une partie du chlorure non décomposé. Pendant l'évaporation il y a très-peu de chlorure de zirconium entraîné par la vapeur d'eau et d'acide, au moins lorsque l'opération est conduite avec une grande lenteur. La perte par entraînement est plus forte quand la dissolution contient beaucoup d'acide chlorhydrique libre, et des chlorures plus aisément volatilisables. Le résidu de l'évaporation à sec, chauffé dans un courant de vapeur d'eau, laisse dégager à peu près la totalité du chlore à l'état d'acide chlorhydrique.

Oxalate. — L'oxalate de zircone est blanc, assez lourd, et relativement facile à laver ; il est nettement insoluble dans l'eau, dans l'acide oxalique étendu, et même dans les acides azotique et chlorhydrique faibles. Il ne paraît pas se dissoudre notablement dans les sels ammoniacaux et dans les sels alcalins ; il peut cependant se dissoudre, au moins en partie, dans une dissolution très-concentrée d'oxalate d'ammoniaque, chauffée jusqu'à l'ébullition ; il est insoluble à froid dans une dissolution étendue d'oxalate. Chauffé progressivement sous le moufle, il se décompose rapidement et laisse comme produit fixe la zircone anhydre.

Phosphate. — *Arséniate.* — Les sels de zircone qu'on obtient par doubles décompositions, en versant une dissolution de phosphate ou d'arséniate de soude dans un sel de zircone, sont blancs, très-gélatineux, très-volumineux, très-difficiles à laver. Ils se

contractent beaucoup par dessiccation, et possèdent à peu près les mêmes propriétés que l'hydrate de zircon ; ils sont aisément solubles dans les acides, et insolubles dans les sels ammoniacaux ainsi que dans les sels alcalins. Par voie humide comme par voie sèche, ils ne sont que très-incomplètement décomposés par les alcalis caustiques et par les carbonates alcalins. Il est presque aussi difficile de séparer les acides phosphorique et arsénique de la zirconie que de l'alumine.

CARACTÈRES GÉNÉRAUX. — Les dissolutions azotique ou chlorhydrique de zirconie présentent les caractères suivants :

Les alcalis caustiques produisent des précipités blancs, volumineux, de zirconie hydratée, insoluble dans un excès des réactifs, et retenant une proportion très-notable d'alcalis après des lavages très-prolongés, faits à l'eau bouillante. On enlève à la zirconie la plus grande partie, mais non pas la totalité des alcalis, en lavant une seconde fois le précipité, après l'avoir séché à 100 degrés, et porphyrisé. Il semble d'après cela très-probable que les précipités produits par les dissolutions alcalines contiennent une certaine proportion des alcalis en combinaison chimique avec la zirconie.

On doit même considérer comme certaine l'existence de ces combinaisons ; car la zirconie calcinée, chauffée un peu longtemps au rouge sombre avec la potasse, ou avec la soude, reste insoluble dans l'eau, mais devient soluble dans les acides ; cette modification n'aurait pas lieu s'il n'y avait pas combinaison véritable entre la zirconie et les alcalis.

Les carbonates neutres de potasse et de soude produisent des précipités blancs, volumineux, très-gélatineux, et par conséquent très-difficiles à laver, un peu solubles dans un grand excès des réactifs.

Les dissolutions dans les carbonates alcalins se troublent lorsqu'on les chauffe longtemps à l'ébullition ; il est cependant à peu près impossible d'arriver à précipiter complètement la zirconie par les dissolutions, concentrées ou étendues, de carbonates neutres de potasse ou de soude. On ne peut même pas rendre toute la zirconie insoluble en évaporant à sec et en reprenant par l'eau. Le précipité produit par l'un ou l'autre de ces deux carbonates contient l'hydrate de zirconie, combiné avec une certaine propor-

tion d'alcali ; il retient par adhérence, en raison de son état gélatineux, une quantité fort notable de carbonate alcalin. Lavé longtemps à l'eau bouillante, il fait une effervescence assez vive lorsqu'on le traite par un acide ; il n'y a plus d'effervescence lorsque le précipité a été lavé à l'eau bouillante après avoir été desséché à 100 degrés et porphyrisé. Aussi ne pensons-nous pas qu'on puisse admettre, comme le font encore plusieurs chimistes, que la zircone puisse se combiner avec l'acide carbonique ; l'hydrate qui ne renferme pas d'alcali n'a pas la propriété d'absorber la plus petite quantité de cet acide faible.

Les bicarbonates alcalins se comportent à peu près comme les carbonates neutres ; un excès des réactifs redissout une proportion plus forte du précipité d'abord formé ; on peut même obtenir la dissolution complète en opérant sur une petite quantité de sel de zircone, et en employant le bicarbonate en très-grand excès. En portant à l'ébullition la liqueur claire, ainsi obtenue, on détermine la précipitation de la majeure partie de la zircone.

Le carbonate d'ammoniaque agit à peu près de la même manière ; il produit d'abord un précipité blanc de zircone hydratée, et le redissout au moins en partie lorsque le réactif est ajouté en excès suffisant. La dissolution laisse précipiter de nouveau toute la zircone lorsqu'on la chauffe à l'ébullition pendant un temps assez long pour expulser la totalité du carbonate d'ammoniaque.

L'ammoniaque produit un précipité blanc de zircone hydratée, insoluble dans un excès d'ammoniaque, insoluble également dans tous les sels ammoniacaux, à l'exception du carbonate et de l'oxalate ; mais, lorsqu'on introduit ce dernier réactif dans une dissolution de zircone, après avoir ajouté l'ammoniaque en excès, la zircone passe entièrement à l'état d'oxalate.

Le précipité donné par l'ammoniaque ne retient plus d'ammoniaque lorsqu'il a été lavé à l'eau bouillante après avoir été desséché à 100 degrés et porphyrisé. C'est presque toujours par l'ammoniaque qu'il faut précipiter la zircone dans les analyses.

L'oxalate d'ammoniaque produit un précipité blanc d'oxalate de zircone, lequel reste quelque temps en suspension lorsqu'on opère à froid, mais se rassemble assez promptement lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition. La précipitation de la zircone est complète ; il en est de même lorsqu'on emploie l'acide oxalique au lieu de l'oxalate d'ammoniaque ; il faut alors éviter un trop

grand excès d'acide. L'oxalate de zirconé ne se dissout pas sensiblement dans les acides azotique et chlorhydrique étendus ; cependant la précipitation ne se fait pas très-nettement quand on verse l'acide oxalique ou l'oxalate d'ammoniaque dans une dissolution azotique ou chlorhydrique, très-étendue, mais franchement acide. La réaction est encore moins nette lorsque la dissolution de zirconé renferme de l'acide sulfurique libre. Le précipité d'oxalate de zirconé, produit dans une liqueur acidulée par l'acide azotique, se dissout assez aisément dans un grand excès d'oxalate et de carbonate d'ammoniaque.

Le sulfate de potasse en dissolution concentrée trouble lentement à froid les sels de zirconé ; au bout de quelques heures, toute la zirconé est précipitée à l'état de sulfate double ; la précipitation est plus rapide et plus nette lorsqu'on opère à la température de l'ébullition. Le sulfate double de potasse et de zirconé obtenu à froid se dissout en petite quantité dans les acides azotique et chlorhydrique étendus ; le même sel double précipité à l'ébullition est insoluble dans ces acides.

Le phosphate de soude produit un précipité blanc, gélatineux, seulement dans les liqueurs neutres ; dans les dissolutions acides le précipité de phosphate de zirconé n'apparaît que lorsqu'on saturé les acides libres par l'ammoniaque.

La présence des matières organiques exerce une très-grande influence sur la précipitation de la zirconé par les alcalis, par l'ammoniaque, par les carbonates et par les phosphates. Ainsi, par exemple, il suffit de quelques décigrammes d'acide tartrique dans une dissolution qui renferme de la zirconé pour empêcher la liqueur de se troubler quand on ajoute de l'ammoniaque en excès. L'oxalate d'ammoniaque et le sulfate de potasse sont eux-mêmes des réactifs très-incertains, et ne précipitent pas toujours complètement la zirconé des dissolutions qui renferment des matières organiques.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Parmi les réactions que nous venons d'exposer les plus caractéristiques de la zirconé sont : les précipitations par les alcalis et par l'ammoniaque ; l'insolubilité des précipités dans un excès de réactifs ; les précipitations par l'acide oxalique, par l'oxalate d'ammoniaque, par le sulfate de potasse, dans des liqueurs neutres, ou même légèrement acides. Ces réac-

tions ne permettent pas de confondre la zirconne avec aucune des bases que nous avons étudiées jusqu'ici.

CHALUMEAU. — La zirconne ne présente aucun caractère bien net au chalumeau ; elle ne donne pas de coloration spéciale à la flamme ; elle entre assez aisément en fusion avec le borax et avec le sel de phosphore ; les perles obtenues deviennent laiteuses par refroidissement lorsque la zirconne est en quantité un peu grande.

§ 2. — Dosage de la zirconne.

Les minéraux contenant de la zirconne sont assez rares, et on n'a l'occasion de doser cette base que dans des cas peu nombreux, presque toujours dans des recherches scientifiques. Les méthodes qu'il faut employer pour les séparations, et pour le dosage de cette terre, varient beaucoup avec la composition des espèces minérales soumises à l'analyse ; nous ne pouvons présenter ici que des considérations générales sur les précautions à prendre pour déterminer à peu près exactement la zirconne dans les cas les moins compliqués.

Zirconne
et alcalis.

Supposons d'abord qu'il s'agisse d'une dissolution chlorhydrique contenant seulement des alcalis en même temps que la zirconne, et occupons-nous exclusivement du dosage de la terre.

La dissolution un peu étendue est traitée par l'ammoniaque en grand excès, et chauffée longtemps à 80 ou 90 degrés. Toute la zirconne est précipitée, mais elle est assez impure, même après avoir été lavée plusieurs fois par décantation avec de l'eau presque bouillante. Elle contient encore un peu d'alcali en combinaison ; elle est imprégnée d'une proportion notable de tous les sels qui se trouvent dans les liqueurs, chlorures alcalins, sel ammoniac.

On doit la recevoir sur un filtre, la laver encore pendant quelque temps, sécher à 100 degrés, séparer du filtre, brûler le papier séparément, et traiter encore une fois par une grande quantité d'eau bouillante les cendres du filtre et le précipité porphyrisé. Le second lavage enlève à la zirconne la totalité des sels alcalins et ammoniacaux, et même la plus grande partie des alcalis combinés. La zirconne ainsi lavée à deux reprises peut être

considérée comme suffisamment pure, toutes les fois du moins que la dissolution proposée ne renferme que très-peu de sels alcalins ; on obtient un dosage assez exact en la pesant après calcination.

Au contraire, lorsqu'on a précipité la zircone dans une liqueur très-chargée de sels alcalins, les deux séries de lavages ne suffisent pas pour dissoudre la totalité des alcalis entraînés dans la précipitation. Il faut traiter la zircone par l'acide chlorhydrique, laisser l'acide agir pendant quelques heures, et précipiter de nouveau par l'ammoniaque. Ce second précipité, lavé avec les mêmes soins que le premier, est alors de la zircone à très-peu près pure.

L'acide chlorhydrique ne dissout que lentement la zircone desséchée à 100 degrés, mais il n'est pas utile de faire agir l'acide jusqu'à la dissolution complète de la terre ; le but de l'opération est de dissoudre les alcalis, et on est certain d'avoir atteint ce résultat lorsque la zircone impure a été chauffée pendant quelques heures dans l'acide un peu concentré ; dans le cas où la terre n'est pas entièrement dissoute il faut ne pas filtrer avant de verser l'ammoniaque.

La séparation de la zircone et des terres alcalines doit se faire à peu près comme celle de l'alumine. Lorsque les bases se trouvent dans une liqueur chlorhydrique on précipite par l'ammoniaque, et on lave le précipité à l'eau bouillante, avant et après dessiccation à 100 degrés. Les eaux de lavage et les liqueurs ammoniacales contiennent la majeure partie des terres alcalines, mais une portion fort appréciable de ces bases est retenue par la zircone. On traite cette dernière par l'acide azotique, on évapore à sec, on chauffe le résidu à 150 ou 160 degrés, pendant un temps assez long pour que tout l'azotate de zircone soit décomposé ; on fait chauffer la matière, ainsi calcinée modérément, dans une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque. La zircone reste insoluble et suffisamment pure ; on la pèse après l'avoir calcinée. Quant aux terres alcalines, il faut les chercher dans les diverses liqueurs ammoniacales.

On n'a pas encore étudié avec soin la séparation des trois bases terreuses ; cependant, lorsque dans l'analyse d'un minéral qui peut contenir de la zircone, et qui d'ailleurs ne renferme pas d'acide phosphorique, l'ammoniaque produit un précipité blanc dans

Zircone
et terres
alcalines.

Zircone.
Alumine.
Glucyne.

la liqueur acide contenant la zircone avec les autres bases, il est indispensable de vérifier que ce précipité ne renferme ni glucyne ni alumine. Cette vérification doit être faite par les mêmes opérations, et avec les mêmes précautions que s'il s'agissait de séparer la zircone de l'alumine et de la glucyne. Les deux seules propriétés sur lesquelles on peut se fonder pour effectuer la séparation sont l'insolubilité de l'oxalate de zircone, et celle du sulfate double de zircone et de potasse.

EMPLOI DE L'OXALATE D'AMMONIAQUE. — Le précipité produit par l'ammoniaque, dans lequel on cherche la zircone, l'alumine et la glucyne, est dissous dans l'acide azotique, après avoir été lavé et purifié avec les soins convenables. On évite d'employer un trop grand excès d'acide, et au besoin on sature par l'ammoniaque la majeure partie de l'acide libre. On fait chauffer à l'ébullition cette liqueur un peu étendue et à peine acide, et on y verse de l'oxalate d'ammoniaque; la zircone précipite seule à l'état d'oxalate. Lorsque le précipité est bien rassemblé, on le recueille sur un filtre; on peut peser la zircone après avoir lavé l'oxalate à l'eau bouillante, après l'avoir ensuite séché et fortement calciné sous le moufle.

Pour obtenir l'alumine et la glucyne il faut évaporer à sec la liqueur filtrée, sécher le résidu, et le calciner au rouge sombre dans une atmosphère oxydante. Lorsque ce résidu est en quantité appréciable, il est prudent de le calciner plus fortement et de le peser, avant de s'assurer s'il contient les deux bases, alumine et glucyne, ou bien seulement l'une d'elles. La somme des poids des deux bases offre une donnée précieuse pour la vérification et pour la correction des nombres obtenus. On est, en effet, exposé à perdre une certaine proportion de l'alumine et de la glucyne dans les opérations qu'on doit faire pour leur rendre leur solubilité dans les acides, et pour les séparer.

Il faut commencer par fondre les deux terres avec un peu de potasse caustique, les dissoudre dans l'acide chlorhydrique, les précipiter par l'ammoniaque, et procéder ensuite à leur séparation au moyen de l'acide sulfureux.

Dans ce procédé, la principale cause d'erreur provient de l'incertitude dans laquelle on se trouve au sujet de la précipitation complète de la zircone à l'état d'oxalate, en présence des sels d'al

mine et de glucyne. On n'a pas encore vérifié si les sels de ces deux terres exercent sur l'insolubilité de l'oxalate de zirconie une influence analogue à celle qu'ils ont sur la précipitation de l'oxalate de chaux. Nous ne pouvons que signaler cette cause d'erreur, nous manquons des éléments nécessaires pour en discuter l'importance.

EMPLOI DU SULFATE DE POTASSE. — Pour employer le sulfate de potasse à la précipitation de la zirconie, il faut encore commencer par obtenir les trois terres dans une dissolution azotique peu concentrée et très-peu acide.

On chauffe la liqueur à l'ébullition, et on lui ajoute un assez grand excès d'une dissolution chaude et concentrée de sulfate de potasse ; on continue de chauffer entre 80 et 90 degrés jusqu'à ce que le précipité de sulfate double soit nettement rassemblé ; on le lave alors à l'eau bouillante, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre.

Comme la glucyne ne forme pas de sulfates doubles alcalins, elle est séparée de la zirconie bien plus aisément que l'alumine ; pour cette dernière on n'obtient par le sulfate de potasse une séparation à peu près nette que sous la condition de ne pas laisser refroidir la liqueur, depuis le moment où on verse le sulfate alcalin jusqu'à la filtration. Il est même indispensable que le filtre soit maintenu constamment rempli d'eau bouillante tant que le lavage n'est pas achevé. Ici encore nous devons avouer que nous n'avons pas fait d'expériences précises pour constater que dans ces conditions la zirconie est entièrement précipitée à l'état de sulfate double, et que ce sel ne se dissout pas du tout pendant les lavages prolongés à l'eau bouillante.

Admettons cependant la netteté de la séparation ; l'alumine et la glucyne se trouvent en entier dans la dissolution azotique, qui renferme une proportion considérable de sulfate de potasse ; la zirconie est sur le filtre à l'état de sulfate double. Pour obtenir la zirconie on sèche le filtre, on sépare autant que possible le précipité, on brûle le papier ; on réunit ensuite les cendres au sulfate double, et on les fait fondre avec 4 parties de carbonate de soude : on reprend par l'eau bouillante, qui laisse insoluble la zirconie contenant un peu d'alcali, mais ne retenant pas d'acide sulfurique. La zirconie impure est chauffée pendant plusieurs heures dans

l'acide chlorhydrique concentré, qui dissout certainement la totalité des alcalis, et seulement une partie de la zirconie ; on étend de beaucoup d'eau et on sature l'acide par l'ammoniaque. La zirconie est pesée après lavage et calcination.

L'alumine et la glucyne ne peuvent être dosées que très-difficilement, à cause de l'énorme excès de sulfate alcalin qui se trouve en même temps qu'elles dans la dissolution. Il est indispensable de précipiter d'abord l'acide sulfurique, en versant de l'azotate de baryte dans la liqueur préalablement très-étendue. On cherche à n'employer que la quantité de réactif strictement nécessaire pour précipiter l'acide sulfurique, afin de n'avoir dans la liqueur que très-peu de baryte avec l'alumine, la glucyne et la potasse. Le sulfate de baryte est assez impur, même après avoir été lavé longtemps avec de l'eau bouillante ; mais il est peu utile de le purifier parce qu'il retient très-peu d'alumine et de glucyne, les seules bases qui doivent être dosées.

Après filtration on traite la liqueur par l'ammoniaque ; le précipité est lavé longtemps avec de l'eau bouillante, et à deux reprises, c'est-à-dire avant et après dessiccation à la température de 100 degrés. La liqueur dans laquelle on a versé l'ammoniaque contenant beaucoup de potasse et un peu de baryte, l'alumine et la glucyne bien lavées retiennent encore une proportion appréciable de ces bases ; il faut les dissoudre dans un acide, et recommencer la précipitation dans une liqueur étendue.

On arrive ainsi à obtenir les deux terres à peu près pures, et on peut procéder à leur séparation.

Par les deux méthodes que nous venons de décrire on réussit *probablement* à séparer assez exactement la zirconie, mais on n'obtient que des nombres approximatifs pour la glucyne et pour l'alumine ; la seconde méthode donne certainement pour ces bases des résultats moins exacts que la première.

§ 3. — Minéraux de la zirconie.

La zirconie existe dans un certain nombre de minéraux rares et de composition très-complexe ; la seule espèce minérale un peu abondante, et contenant beaucoup de zirconie, est le *zircon*, silicate de zirconie contenant fréquemment une petite quantité d'oxyde de fer.

Le *malakon*, espèce très-rare, trouvée seulement dans les filons d'*Hitteroë*, contient, avec l'acide silicique et la zircon, une proportion très-faible d'yttria, de chaux, de magnésie, d'oxyde de fer et d'eau.

L'*œschynite* a une composition beaucoup plus compliquée ; ce minéral renferme des acides titanique et tantalique, de la zircon, de l'yttria, de la chaux, des oxydes de fer et de cérium.

La *polymignite* est un titanate de zircon, d'yttria et d'oxyde de fer, contenant un peu de chaux, d'oxyde de manganèse et d'oxyde de cérium.

La *polyklase* ne diffère de la précédente, au moins pour la nature des corps contenus, que par la présence de l'acide tantalique ; sous ce rapport elle se rapproche de l'*œschynite*.

La *wohlerite* et l'*ærstedtite* renferment des acides silicique, tantalique ou titanique, de la zircon, de la chaux, de la magnésie, de la soude, des oxydes de fer et de manganèse.

Nous ne pouvons nous occuper maintenant que du zircon.

ZIRCON.

Le zircon se trouve en cristaux plus ou moins nets dans des roches granitiques, syénitiques ou volcaniques, ou dans les sables qui proviennent de la destruction de ces roches, en France, en Norvège, dans l'Oural, à Ceylan, etc. ; l'*hyacinthe* de Ceylan est quelquefois employée par les bijoutiers.

La forme primitive des cristaux est le prisme à base carrée, dont la hauteur est un peu moins grande que le côté de la base ; mais les cristaux présentent ordinairement des pointements sur les deux bases, ou des modifications qui les rapprochent du dodécaèdre. Quelques-uns sont complètement hyalins, et doués d'un éclat presque aussi vif que celui du diamant. On connaît des zircons gris, jaunes, verts ; mais le plus souvent ils sont d'un rouge plus ou moins foncé. Ils sont toujours très-durs, et rayent facilement le quartz ; leur densité varie de 4.50 à 4.68 ; ils sont tout à fait inattaquables par les acides azotique et chlorhydrique, et même par l'acide sulfurique.

Les analyses qui ont été faites sur des zircons de diverses localités ont donné des nombres très-concordants, la proportion

d'oxyde de fer seule est un peu variable ; nous citerons quelques exemples numériques :

	(1)	(2)	(3)	(4)
Silice	52,60.....	52,60.....	53,25.....	53,00
Zircone.....	64,50.....	64,75.....	65,80.....	66,55
Oxyde de fer.....	2,00.....	1,35.....	traces.....	traces
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,10.....	98,70.....	99,05.....	99,55

(1) *Hyacinthe* provenant de Ceylan, nettement cristallisée en dodécèdres, et d'une très-belle couleur rouge ; la couleur disparaît en partie par calcination, et par conséquent ne doit pas être exclusivement attribuée au peroxyde de fer. La même observation s'applique du reste à tous les zircons colorés ; leur couleur paraît due à des matières organiques, dont on n'a déterminé jusqu'ici ni la nature ni la proportion.

(2) Zircons octaédriques, provenant de l'Oural, d'une couleur assez foncée.

(3) Zircons à peine colorés, provenant du *Puy* (France).

(4) Zircons incolores, presque transparents, de Norvège.

ANALYSE. — L'analyse des zircons peut être faite avec une assez grande exactitude par la méthode suivante. Le minéral doit être porphyrisé ; cette première opération présente quelques difficultés, à cause de la grande dureté des cristaux. Il faut commencer par les chauffer au rouge vif dans un creuset, et les projeter dans une grande masse d'eau froide ; par ce traitement ils deviennent fragiles, et ils peuvent ensuite être assez aisément pulvérisés et porphyrisés.

On fait un mélange intime de 2 grammes de zircons, réduits en poudre impalpable, avec 8 ou 9 grammes de carbonate de soude pur et sec ; le mélange est chauffé progressivement jusqu'au rouge très-vif, dans un creuset de platine, et maintenu en fusion à cette température pendant environ une demi-heure. Il faut avoir soin d'agiter constamment avec la spatule, afin de maintenir en suspension le zircon, qui tend toujours à tomber au fond du creuset.

On laisse refroidir jusqu'au rouge sombre, puis on plonge brusquement dans l'eau froide, ce qui permet de séparer facilement la matière fondue du creuset. Lorsque ce dernier a été enlevé et bien lavé, on traite la matière par l'acide chlorhydrique,

et on laisse l'acide agir à la température de 50 ou 60 degrés, jusqu'à ce que les silicates paraissent entièrement décomposés. On peut alors évaporer à sec et chauffer le résidu à 97 ou 98 degrés, dans le but d'enlever entièrement à la silice sa solubilité dans l'eau et dans les acides. La matière desséchée est ensuite traitée par l'acide chlorhydrique concentré. Il est nécessaire de prolonger beaucoup l'action de cet acide, parce que la zircone longtemps chauffée à 98 degrés ne se dissout plus que très-lentement dans l'acide. On ne peut être certain de l'avoir redissoute en totalité qu'après avoir vérifié l'entière solubilité de la silice dans une dissolution faible de potasse. Cette vérification n'est faite, bien entendu, que lorsqu'on a lavé, séché, calciné et pesé la silice avec les précautions ordinaires.

La liqueur chlorhydrique contient la zircone, l'oxyde de fer et une forte proportion de soude ; on la traite par l'ammoniaque en excès, on porte à l'ébullition, et on lave le précipité de zircone et d'oxyde de fer avec les précautions que nous avons indiquées précédemment (au second paragraphe). On pèse ensemble la zircone et l'oxyde de fer fortement calcinés.

Pour séparer ces deux oxydes il faut les soumettre à l'action de l'hydrogène pur et sec, à la température rouge, laisser refroidir dans l'hydrogène, et traiter par l'acide chlorhydrique faible la matière qui contient la zircone et le fer métallique ; ce dernier seul se dissout, la zircone fortement et longtemps calcinée est tout à fait insoluble dans l'acide. Le procédé de séparation réussit beaucoup mieux et plus aisément que pour l'alumine et la glucyne, parce que par calcination ces deux bases ne perdent pas au même degré que la zircone leur solubilité dans les acides.

La partie insoluble est lavée à l'eau bouillante, reçue sur un filtre, séchée, calcinée et pesée ; son poids donne le dosage assez exact de la zircone, car cette base n'est pas entraînée d'une manière notable par le courant d'hydrogène pendant la réduction. On détermine enfin le fer qui a été dissous par l'acide chlorhydrique ; on le fait passer à l'état de peroxyde, et on le précipite par l'ammoniaque ; on pèse le peroxyde calciné. Comme vérification de ces dernières opérations, on compare les poids séparés de l'oxyde de fer et de la zircone à la somme des poids de ces deux oxydes, que l'on ne doit pas négliger de prendre avant de faire la réduction par l'hydrogène.

Dans l'analyse ainsi conduite la partie difficile et délicate est la séparation de la silice et de la zirconie. On a toujours à craindre de ne pas redissoudre la totalité de la zirconie après l'évaporation à sec, lorsqu'on a chauffé longtemps le résidu à peu près à 100 degrés; et, d'un autre côté, si l'on n'approche pas beaucoup de ce degré de chaleur, on ne rend pas la silice complètement insoluble. On parvient cependant à surmonter ces difficultés, et les autres opérations n'exigent plus alors que les précautions habituelles de l'analyse minérale.

CHAPITRE XI.

THORIUM. $Th = 743,86$.

Les propriétés du thorium métallique et celles de ses composés ont été fort peu étudiées jusqu'à présent, à cause de la rareté des minéraux qui contiennent ce métal. Il ne se trouve en proportion un peu notable que dans la *thorite*, silicate de thorine contenant un grand nombre d'autres oxydes, et ce minéral n'a encore été signalé que dans une seule localité, à l'île de *Löwen*, en Norvège.

Le thorium est remarquable par la vive lumière qu'il produit en brûlant dans l'air, et par la difficulté avec laquelle il est attaqué par la plupart des acides. Il ne forme, avec l'oxygène, qu'un seul composé, la *thorine*, à laquelle on attribue la formule ThO .—

§ 1. — Thorine. ThO .

La thorine anhydre et fortement calcinée est parfaitement blanche, pulvérulente; sa densité est de 9.402. Elle est insoluble dans l'eau, inattaquable par les acides azotique et chlorhydrique étendus; l'acide chlorhydrique concentré ne l'attaque lui-même que très-difficilement et très-incomplètement.

Elle ne peut être dissoute que par l'acide sulfurique concentré (l'acide monohydraté étendu d'environ son volume d'eau), et encore faut-il chauffer assez longtemps pour obtenir la dissolution complète.

Elle est insoluble dans les dissolutions alcalines, et ne paraît pas se combiner avec les alcalis par voie sèche; on ne peut pas la traiter comme les autres terres pour lui rendre sa solubilité dans les acides, en la fondant avec des alcalis caustiques ou avec les carbonates alcalins. Elle est complètement et facilement attaquée par voie sèche par le bisulfate d'ammoniaque et par le bisulfate de potasse; avec ce dernier il se produit du sulfate double de thorine et de potasse, lentement soluble dans l'eau.

Misc à l'état naissant en présence de l'eau la thorine forme un hydrate, dont on représente la composition par la formule $T\text{hO} + \text{HO}$; il est blanc, très-volumineux, gélatineux, insoluble dans l'eau, très-aisément soluble dans les acides, dans le carbonate d'ammoniaque, et même dans les carbonates alcalins. Il ne se dissout ni dans l'ammoniaque, ni dans les alcalis caustiques, ni dans la plupart des sels neutres.

Exposé encore humide au contact de l'air, il attire assez lentement l'acide carbonique, ce qui lui assigne une énergie basique plus forte que celle de l'alumine et de la zircone. Par dessiccation l'hydrate se contracte beaucoup, se fendille dans tous les sens, et se divise en petites masses transparentes, d'une grande dureté. Lorsqu'on le chauffe sous cet état il décrépite vivement ; la décrépitation n'a plus lieu lorsque l'hydrate est porphyrisé avant d'être soumis à l'action de la chaleur. La thorine ne retient plus d'eau combinée quand elle a été chauffée au rouge vif ; mais la thorine calcinée est très-hygrométrique ; lorsqu'on doit la peser avec exactitude il faut la faire refroidir dans l'air desséché, avec les mêmes précautions que nous avons recommandées pour la silice et pour l'alumine.

L'hydrate de thorine desséché à 100 degrés n'attire plus l'acide carbonique de l'air ; il n'est plus sensiblement soluble dans le carbonate d'ammoniaque et dans les carbonates alcalins ; il n'est attaqué que lentement par les acides azotique et chlorhydrique concentrés.

La thorine anhydre contient :

Thorium.....	88,15
Oxygène.....	11,85
	<hr/>
	100,00

L'hydrate $T\text{hO} + \text{HO}$ renferme :

Thorine.....	88,24
Eau.....	11,76
	<hr/>
	100,00

SELS DE THORINE.

La thorine est une base un peu moins forte que la glucyne ; elle forme des sels solubles avec les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique, et des sels insolubles avec les acides oxalique, phos-

phorique, arsénique, etc. La plupart d'entre eux sont décomposés par la chaleur.

Azotate. — On peut évaporer lentement à sec la dissolution d'azotate de thorine, pourvu que cette évaporation soit faite à une température très-modérée; à 100 degrés la thorine abandonne déjà une partie de l'acide; la décomposition du sel est complète bien au-dessous du rouge sombre. La thorine obtenue par la décomposition de l'azotate à 180 ou 200 degrés au plus, pulvérisée et traitée à l'ébullition par une dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque, se dissout lentement en expulsant l'ammoniaque. Cette action n'est pas assez nette pour être utilisée dans les analyses: on ne peut jamais être certain de redissoudre la totalité de la thorine par l'action de l'azotate d'ammoniaque, principalement {quand la thorine est mélangée avec des sesquioxides qui n'ont pas la faculté de décomposer le sel ammoniacal.

Chlorure. — Le chlorure de thorium est volatil et distillable comme celui d'aluminium; lorsqu'on évapore à sec sa dissolution dans l'eau, il y a toujours une petite quantité de chlorure volatilisé, ou bien entraînée par les vapeurs d'eau et d'acide. Il y a, de plus, décomposition partielle du chlorure; la matière desséchée contient un mélange en proportions variables de thorine et de chlorure non décomposé. Chauffée dans un courant de vapeur d'eau, cette matière perd entièrement le chlore, qui se dégage à l'état d'acide chlorhydrique; il ne reste dans la nacelle que de la thorine pure. Dans cette décomposition du chlorure par la vapeur d'eau il y a une perte appréciable; on ne retrouve pas dans la nacelle la totalité de la thorine qui correspond au chlorure mis en expérience.

Sulfates. — Nous devons considérer séparément le sulfate simple et le sulfate double de thorine et de potasse; leurs propriétés peuvent être utilisées dans les analyses.

Le sulfate simple, chauffé progressivement, commence à perdre de l'acide sulfurique seulement au-dessus du rouge sombre; il n'est entièrement décomposé qu'au rouge très-vif; il est même indispensable de chauffer très-longtemps à cette température pour enlever à la thorine les dernières traces d'acide sulfurique. Le sulfate est lentement soluble dans l'eau froide, et bien moins soluble dans l'eau bouillante; la dissolution faite à froid se trouble

quand on la chauffe jusque vers 100 degrés ; elle laisse déposer la majeure partie du sel, qui se redissout lentement à mesure que la liqueur se refroidit. Dans une liqueur contenant un excès d'acide sulfurique on n'observe pas généralement cette précipitation du sulfate à la température de l'ébullition.

Le sulfate double de thorine et de potasse se décompose plus difficilement que le sulfate simple sous l'influence de la chaleur. Lorsqu'après l'avoir chauffé pendant très-longtemps au rouge vif on traite par l'eau, on dissout la majeure partie du sulfate de potasse ; mais la partie insoluble n'est pas de la thorine pure, elle retient une proportion appréciable d'alcali et d'acide sulfurique.

Le sulfate double est très-peu soluble, et surtout très-lentement soluble dans l'eau ; il se dissout un peu plus aisément dans les liqueurs acides, principalement dans l'acide sulfurique ; il est à peu près nettement insoluble dans une dissolution saturée de sulfate de potasse. Cette insolubilité peut être utilisée comme moyen de séparation, mais le précipité ne pouvant être lavé qu'avec une dissolution saturée de sulfate de potasse, le poids du sel double ne peut pas servir au dosage de la thorine. Ce sel double est décomposé par les alcalis caustiques, partiellement par voie humide, complètement par voie sèche ; en traitant par l'eau bouillante on laisse insoluble la thorine à peu près pure.

Hydrocarbonate. — On n'a pas encore réussi à préparer le carbonate neutre de thorine ; on obtient de diverses manières de la thorine hydratée, retenant une petite proportion d'acide carbonique. Cette matière est probablement un mélange en proportions variables d'hydrate et d'hydrocarbonate ; elle est blanche, gélatineuse, se contracte beaucoup par dessiccation à 100 degrés ; elle perd en même temps son acide carbonique, car elle ne fait plus effervescence par les acides.

Lorsqu'elle est encore humide, elle est insoluble dans l'eau, mais elle se dissout assez aisément dans le carbonate d'ammoniaque ; la dissolution est stable à froid ; elle se trouble quand on la chauffe modérément, et laisse déposer une partie de l'hydrate de thorine ; le précipité se redissout par refroidissement, pourvu qu'on n'ait pas dépassé la température de 60 degrés, et qu'on n'ait pas chauffé longtemps.

La dissolution dans le carbonate d'ammoniaque n'est pas trou-

blée par l'ammoniaque ; elle paraît au contraire acquérir une plus grande stabilité par la présence de ce réactif. Les carbonates alcalins exercent une action dissolvante analogue à celle du carbonate d'ammoniaque ; mais ils ne redissolvent pas aussi complètement, par refroidissement de la liqueur l'hydrate de thorine précipité sous l'influence de l'ébullition.

Oxalate. — L'oxalate de thorine est blanc, très-lourd, relativement facile à laver : chauffé jusqu'au rouge sombre sous le moufle il se décompose aisément, et laisse comme résidu fixe de la thorine très-pure. Il est nettement insoluble dans l'eau, dans les oxalates alcalins, dans l'acide oxalique étendu, et même dans les acides azotique et chlorhydrique faibles ; il n'est que partiellement dissous par ces mêmes acides un peu concentrés. L'acide sulfurique faible le décompose au moins en partie : la précipitation de la thorine à l'état d'oxalate doit toujours être faite dans des liqueurs azotique ou chlorhydrique à peine acides.

Phosphate. — *Arséniat.* Les précipités qu'on produit en versant du phosphate ou de l'arséniat de soude dans une dissolution neutre de thorine sont du phosphate ou de l'arséniat hydraté de cette terre. Ils sont blancs, volumineux et gélatineux, très-difficiles à laver ; ils sont insolubles dans l'eau et dans la plupart des sels alcalins et des sels ammoniacaux ; mais ils se dissolvent avec facilité dans les acides azotique et chlorhydrique faibles. Ils sont de nouveau précipités de ces dissolutions quand on sature les acides libres par l'ammoniaque. Une forte calcination leur enlève l'eau, mais ne paraît pas déterminer la séparation de la base et des acides.

Acides organiques. Presque tous les acides organiques dissolvent aisément l'hydrate de thorine lorsqu'il n'a pas été desséché ; les dissolutions sont assez stables, mais elles ne donnent pas lieu aux réactions que nous allons exposer pour le chlorure et pour l'azotate. Ainsi, on n'obtient pas de précipité quand on les traite par les alcalis, par l'ammoniaque, par les carbonates, par les phosphates : il n'est même pas certain qu'en présence des acides tartrique, citrique, etc., l'oxalate de thorine et le sulfate double de thorine et de potasse conservent leur insolubilité absolue.

Un grand nombre de matières organiques se comportent comme ces acides, et troublent considérablement toutes les

réactions auxquelles donnent lieu les sels de thorine dans des dissolutions minérales.

CARACTÈRES GÉNÉRAUX. — Nous exposerons brièvement les caractères principaux des dissolutions de thorine, en prenant pour exemple le chlorure ou l'azotate.

Les alcalis fixes produisent un précipité blanc d'hydrate de thorine, insoluble dans un excès de réactif : l'hydrate est trop gélatineux pour être lavé complètement à l'eau bouillante pendant qu'il est humide; il retient encore une quantité appréciable d'alcalis et de sels alcalins, après avoir été lavé à plusieurs reprises par décantation. Lorsqu'on le traite de nouveau par l'eau bouillante, après l'avoir séché à 100 degrés et pulvérisé, on parvient à lui enlever la totalité des alcalis et des sels alcalins; après ce second lavage on peut considérer la thorine comme suffisamment pure.

L'ammoniaque précipite également toute la thorine à l'état d'hydrate, insoluble dans un état de réactif. Le précipité lavé longtemps par décantation, tant qu'il est encore humide, retient une certaine quantité de sels ammoniacaux; ils ne peuvent lui être enlevés que par un second lavage à l'eau bouillante, fait après dessiccation et pulvérisation.

Les carbonates alcalins produisent d'abord un précipité blanc, gélatineux, se contractant beaucoup par dessiccation; il fait une effervescence assez vive quand on le traite par un acide étendu, même après des lavages très-prolongés. Cette action des acides n'est pas suffisante pour prouver que le précipité contient de l'acide carbonique réellement combiné avec la thorine; car il est impossible de laver complètement une matière aussi gélatineuse, on n'est jamais certain de lui enlever la totalité du carbonate alcalin dont elle est imprégnée. On doit cependant admettre que le précipité contient une certaine proportion d'hydro-carbonate de thorine; en voici les raisons.

L'effervescence est notablement plus vive que celle observée avec l'alumine, avec le peroxyde de fer, également précipités par les carbonates alcalins, et lavés avec le même soin; elle est trop forte pour être exclusivement attribuée à une petite quantité de carbonate de potasse ou de soude, retenu par simple adhérence; l'hydrate de thorine, précipité par l'ammoniaque, absorbe

l'acide carbonique de l'air, et il est difficile d'admettre que cette absorption soit due seulement à l'ammoniaque, que retient encore l'hydrate après des lavages prolongés.

Nous insistons un peu longuement sur cette question théorique, afin de mieux faire comprendre que la thorine se trouve placée, par son énergie basique, à la limite des oxydes qui se combinent certainement avec l'acide carbonique ; on doit étudier avec attention tous les caractères de la thorine pour se convaincre qu'elle *peut se combiner* avec l'acide carbonique.

Le précipité produit par les carbonates alcalins se dissout dans un grand excès de réactif, mais la dissolution est peu stable; elle laisse déposer la plus grande partie de la thorine à la température de l'ébullition; le dépôt se dissout partiellement par le refroidissement de la liqueur. Lorsqu'on le sépare de la liqueur bouillante, et qu'on le lave longtemps par décantations, il fait à peine effervescence par l'acide chlorhydrique, et par conséquent il ne contient plus de carbonate de thorine.

On n'arrive jamais à précipiter complètement la thorine par les carbonates alcalins, soit en cherchant à n'employer que la proportion la plus petite possible de réactif, soit en ajoutant un faible excès de carbonate alcalin, en faisant chauffer longtemps à l'ébullition, soit même en évaporant à sec et en reprenant par l'eau. Il n'est possible d'obtenir toute la thorine insoluble qu'en se servant d'un grand excès de carbonate alcalin, en évaporant à sec, et en chauffant jusqu'à fusion le résidu de l'évaporation. En reprenant par l'eau on dissout seulement les sels alcalins, la thorine reste entièrement insoluble, retenant une faible proportion d'alcali.

Le carbonate d'ammoniaque se comporte à peu près comme les carbonates alcalins, il produit d'abord un précipité blanc, qui paraît renfermer de l'hydrocarbonate, et qui se dissout avec assez de facilité dans un excès de réactif. Lorsqu'on chauffe à 60 degrés la dissolution dans le carbonate d'ammoniaque, la liqueur se trouble, et le précipité se redissout par refroidissement; mais si l'on évapore à sec, ou même si l'on chauffe à 100 degrés assez longtemps pour expulser la majeure partie du carbonate d'ammoniaque, la thorine devient presque complètement, ou même tout à fait insoluble dans le carbonate d'ammoniaque.

L'ammoniaque ne produit aucun précipité dans les liqueurs qui contiennent la thorine dissoute dans un excès suffisant de

carbonates alcalins ou de carbonate d'ammoniaque ; de même aussi les alcalis fixes ne troublent pas ces dissolutions, au moins lorsqu'ils sont employés en petite quantité.

L'oxalate d'ammoniaque, les oxalates alcalins, l'acide oxalique, précipitent complètement la thorine à l'état d'oxalate, blanc, assez lourd, se rassemblant promptement quand on opère dans des liqueurs chaudes. La précipitation est complète et bien nette lorsque la dissolution de thorine n'est que faiblement acide : le précipité ne se redissout même que partiellement dans l'acide chlorhydrique un peu concentré.

Le phosphate de soude produit un précipité blanc de phosphate de thorine, mais seulement dans les liqueurs neutres ; dans les dissolutions-un peu acides il ne se produit un précipité qu'après saturation de l'acide libre par l'ammoniaque. La présence des sels ammoniacaux ne paraît exercer aucune influence sur la précipitation.

Le sulfate de potasse en dissolution concentrée précipite à peu près complètement la thorine à l'état de sulfate double, lentement soluble dans l'eau, plus facilement soluble dans l'acide sulfurique étendu, nettement insoluble seulement en présence d'une liqueur saturée de sulfate alcalin. La précipitation de la thorine est alors complète, même dans les dissolutions qui contiennent un peu d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique libre ; elle l'est beaucoup moins, même alors que la liqueur est saturée de sulfate de potasse, lorsqu'elle contient une proportion un peu forte d'acide sulfurique libre.

Le sulfhydrate d'ammoniaque agit seulement par l'ammoniaque qu'il renferme ; il y a dégagement d'hydrogène sulfuré, dépôt de soufre, et précipitation d'hydrate de thorine. Cette réaction est assez importante, parce que le sulfure de thorium se prépare par voie sèche plus facilement que les sulfures des autres métaux terreux, et qu'il ne se décompose pas au contact de l'eau ; mais on n'a pas réussi jusqu'à présent à le produire par voie humide.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — Parmi les réactions que nous venons d'exposer, les plus caractéristiques de la thorine sont les précipitations par l'ammoniaque, par l'oxalate d'ammoniaque, et par le sulfate de potasse. Le précipité donné par l'ammoniaque

peut faire confondre la thorine avec l'alumine, avec la glucyne, avec la zirconie; sa solubilité dans le carbonate d'ammoniaque le distingue de l'alumine, mais non pas de la glucyne, et n'est pas d'ailleurs un caractère suffisamment net lorsque le précipité est peu abondant. La précipitation par un oxalate dans une liqueur un peu acide ne permet pas de confondre la thorine avec la glucyne et l'alumine, mais ne distingue pas la thorine de la zirconie; entre ces deux bases la distinction ne peut être fondée que sur les propriétés des sulfates doubles de potasse et de zirconie, de potasse et de thorine. Ce dernier est soluble dans l'eau, même après avoir été chauffé à l'ébullition, tandis que le premier est tout à fait insoluble quand il a été porté à la température de 100 degrés.

CHALUMEAU. — La thorine ne présente aucune réaction caractéristique au chalumeau; elle ne donne aucune coloration particulière à la flamme; avec le borax, et avec le sel de phosphore elle fond aisément en une perle transparente, qui ne devient laiteuse que quand la thorine est en excès assez grand.

§ 2. — Dosage de la thorine.

Le cas le plus simple qui puisse se présenter pour le dosage de la thorine est celui d'une liqueur azotique ou chlorhydrique, contenant seulement des sels alcalins et des sels ammoniacaux. On peut alors obtenir une détermination à peu près exacte en précipitant la thorine par l'ammoniaque en grand excès, et en chauffant à l'ébullition pendant plusieurs heures. Le précipité doit être lavé à l'eau bouillante, d'abord par décantations et ensuite sur un filtre; ainsi lavé, il retient encore une certaine proportion de tous les sels contenus dans la liqueur, peut-être même un peu d'alcali combiné avec la terre hydratée.

Thorine.
Alcalis.

Il faut le purifier de la manière suivante: on le sèche à 100 degrés, on sépare autant que possible du papier, et on brûle ce dernier séparément; on pulvérise la thorine, on la réunit aux cendres du filtre, et on la traite une seconde fois par l'eau bouillante. Après ce second lavage elle peut être considérée comme pure; il reste à la sécher de nouveau, à la calciner et à la peser, après l'avoir laissée refroidir à l'abri du contact de l'air humide.

Thorine.
Terres
alcalines.

Lorsque la dissolution qui contient la thorine renferme en outre des terres alcalines, il faut encore précipiter par l'ammoniaque en excès, en évitant autant que possible le contact de l'air, afin de rendre très-faible la proportion des carbonates de chaux, de baryte, de strontiane, que produirait l'absorption de l'acide carbonique de l'atmosphère. Le précipité contient cependant toujours une certaine quantité des terres alcalines, même après des lavages prolongés, faits à deux reprises, avant et après dessiccation à 100 degrés. Il est indispensable de purifier la thorine en la dissolvant de nouveau dans l'acide chlorhydrique, et en recommençant la précipitation par l'ammoniaque dans une liqueur un peu étendue. La thorine ainsi obtenue, et lavée longtemps, peut être considérée comme pure ; on la pèse après l'avoir calcinée fortement.

La thorine ne paraissant pas se comporter comme acide, par voie sèche, avec les protoxydes, et perdant d'ailleurs complètement sa solubilité dans les acides faibles par une forte calcination, on peut effectuer par une autre méthode la purification de la thorine, précipitée par l'ammoniaque, lavée à l'eau bouillante avant et après dessiccation. On la calcine fortement au rouge, puis on la met en suspension dans l'eau, à laquelle on ajoute de temps en temps quelques gouttes d'acide azotique. Les terres alcalines se dissolvent à peu près complètement; la thorine reste assez nettement insoluble; il faut la laver, la sécher, la calciner et enfin la peser.

Thorine.
Alumine.
Glucyne.

La séparation de ces trois terres n'a pas encore été convenablement étudiée; il est vrai que la thorine ne se présente pas ordinairement dans les minéraux qui contiennent de l'alumine et de la glucyne; la thorine est trop rare pour qu'on la soumette à des recherches analytiques d'un intérêt purement théorique.

La séparation peut être basée sur deux propriétés qui sont spéciales à la thorine, et qui donnent lieu à des réactions très-nettes lorsqu'on opère sur des dissolutions ne renfermant pas d'autres terres: sur l'insolubilité de l'oxalate dans des liqueurs légèrement acides; sur l'insolubilité du sulfate double de thorine et de potasse en présence d'une dissolution faiblement acide, saturée de sulfate de potasse. D'après les caractères de l'oxalate et du sulfate doublé, on peut présumer que la séparation de la thorine doit se faire plus nettement par l'acide oxalique que par le sulfate de potasse. L'oxalate se rassemble mieux et se lave

plus facilement que le sulfate double. Examinons du reste, dans les deux cas, les difficultés que présentent la séparation et les dosages.

EMPLOI DE L'ACIDE OXALIQUE. — Les trois terres étant contenues dans une liqueur azotique ou chlorhydrique, un peu étendue et faiblement acide, on ajoute de l'acide oxalique tant qu'il paraît se former un précipité ; on chauffe jusqu'à l'ébullition ; et, lorsque la liqueur est devenue claire, on vérifie que la précipitation de la thorine est complète, en ajoutant une petite quantité d'acide oxalique. Le précipité est ensuite lavé par décantations.

On obtient ainsi, d'un côté la thorine à l'état d'oxalate, de l'autre l'alumine et la glucyne dans une liqueur qui renferme une certaine quantité d'acide oxalique. Nous observerons d'abord que la séparation est nette en ce qui concerne la formation et même le lavage du précipité ; mais on n'a pas encore démontré, par des expériences directes, si la totalité de la thorine se dépose en réalité à l'état d'oxalate dans une dissolution qui contient de l'alumine et de la glucyne. Il ne faut pas oublier que ces deux bases empêchent la précipitation complète de la chaux à l'état d'oxalate ; et qu'elles peuvent exercer une action analogue sur l'insolubilité de l'oxalate de thorine.

Laissons de côté cette première question, que des expériences directes pourront seules résoudre ; supposons la séparation parfaitement nette, et considérons les difficultés que présentent les dosages.

Pour doser la thorine il suffit de calciner le précipité d'oxalate, après l'avoir lavé et séché à 100 degrés. En opérant sous le moufle, ou dans une atmosphère oxydante, on obtient certainement la thorine parfaitement pure. Pour l'alumine et pour la glucyne, on se trouve au contraire en présence d'une difficulté grave ; la liqueur contient de l'acide oxalique, lequel s'oppose à la précipitation directe des deux terres par l'ammoniacque : il faut décomposer l'acide oxalique et expulser les sels ammoniacaux, par évaporation à sec et par calcination du résidu. Ces deux opérations ne donnent lieu à aucune perte lorsque l'acide de la dissolution proposée est l'acide azotique ; on perd au contraire une proportion notable des deux bases lorsque la dissolution renferme de l'acide chlorhydrique. Il est donc essentiel

que la liqueur proposée ne contienne pas d'acide chlorhydrique, au moins lorsqu'il est nécessaire de doser la glucyne et l'alumine.

Supposons donc qu'on ait opéré seulement en présence de l'acide azotique; le résidu de la calcination ne contient que l'alumine et la glucyne, mais ces deux bases sont devenues à peu près insolubles dans les acides, par le fait même de la calcination. Avant de chercher à les séparer il faut les fondre avec un peu de potasse, puis traiter par l'acide chlorhydrique, après avoir enlevé et lavé le creuset; on opère enfin dans la liqueur acide la précipitation par l'ammoniaque. Ayant ainsi obtenu de nouveau les deux terres à l'état d'hydrates, on les dissout dans l'acide sulfurique, et on procède à leur séparation et à leurs dosages.

On perd un peu d'alumine dans la précipitation par l'ammoniaque, et la détermination de la glucyne est un peu plus exacte que celle de l'alumine.

EMPLOI DU SULFATE DE POTASSE. — Dans la dissolution faiblement acide qui contient la thorine, l'alumine et la glucyne, on verse une dissolution concentrée de sulfate de potasse, puis on ajoute des cristaux du même sel en excès suffisant pour saturer certainement la totalité de la liqueur. On chauffe à 100 degrés pendant quelques heures, et on laisse refroidir jusque vers 35 degrés. Toute la thorine est précipitée à l'état de sulfate double, la glucyne reste entièrement dissoute, mais l'alumine se partage très-probablement entre la liqueur et le précipité, en raison de la faible solubilité de l'alun de potasse à la température ordinaire.

Le refroidissement de la liqueur paraît donc peu rationnel; il est cependant nécessaire, d'abord pour démontrer à l'opérateur, par la formation de cristaux de sulfate de potasse, que le réactif a été employé en excès suffisant, ensuite pour laisser le précipité se rassembler nettement.

Dès que la liqueur est devenue parfaitement claire on la décante, et on la remplace par une dissolution chaude et saturée de sulfate de potasse. On porte de nouveau à l'ébullition; on laisse refroidir seulement au point suffisant pour que la partie insoluble soit nettement rassemblée; on décante, et on continue ainsi à laver le sulfate double de thorine avec une dissolution saturée de sulfate de potasse, en maintenant la liqueur, dans les décantations

successives, aussi près que possible de 100 degrés. On arrive ainsi à dissoudre certainement la totalité de l'alumine, et à n'avoir dans la matière insoluble que le sulfate double de thorine et de potasse, en présence d'un petit volume d'une dissolution saturée de sulfate de potasse.

On fait alors passer le précipité et le liquide dans une capsule d'argent, on ajoute de la potasse pure en excès, on évapore lentement à sec, on chauffe jusqu'à fusion, et on reprend par l'eau bouillante. La thorine est, après des lavages très-prolongés faits à l'eau bouillante, la seule matière insoluble; on la reçoit sur un filtre, on sèche, on calcine très-fortement, et on pèse.

Les opérations sont bien plus longues que celles de la première méthode, dans laquelle on emploie l'acide oxalique; il est impossible d'éviter quelques pertes de la thorine; mais au moins la réaction sur laquelle on fonde la précipitation est encore nette en présence de l'alumine et de la glucyne, tandis que l'insolubilité absolue de l'oxalate dans une liqueur qui contient les deux terres n'a pas encore été démontrée.

Les dosages de la glucyne et de l'alumine sont à peu près impossibles : les bases sont contenues dans des liqueurs qui renferment une énorme proportion de sulfate de potasse; on ne peut pas précipiter par l'ammoniaque, car l'alumine resterait toujours en grande partie dissoute; on ne doit pas penser à précipiter d'abord l'acide sulfurique par un sel de baryte, le précipité serait trop volumineux pour être lavé et purifié, et il ne resterait en dissolution qu'une partie de l'alumine et de la glucyne.

On ne doit donc employer le sulfate de potasse pour précipiter la thorine que dans le cas où cette base seule doit être dosée. D'après ces observations, lorsqu'il s'agira d'analyser un minéral contenant les trois terres, il ne sera possible d'utiliser pour leur séparation que l'insolubilité de l'oxalate de thorine; il sera nécessaire de faire au préalable des expériences précises pour vérifier jusqu'à quel point cette insolubilité conserve sa netteté en présence de l'alumine et de la glucyne¹.

¹ La séparation de la thorine d'avec la glucyne et l'alumine ne réussit pas bien par la potasse en excès : ce réactif ne dissout pas la thorine et redissout assez facilement la majeure partie, mais non pas la totalité de l'alumine et de la glucyne; une partie fort appréciable de ces deux terres reste insoluble avec la thorine. Pour obtenir une séparation approchée, il faut redissoudre dans un acide le précipité donné par l'alcali, après l'avoir lavé longtemps à l'eau bouillante, et recommencer la précipitation par la potasse.

Thorine.
Zircone.

La séparation des deux terres ne peut être faite qu'approximativement; elle est basée sur l'insolubilité dans l'eau et dans les acides très-faibles du sulfate double de zircone et de potasse, précipité à une température voisine de l'ébullition.

Supposons la zircone et la thorine contenues dans une dissolution azotique ou chlorhydrique, un peu étendue et faiblement acide, ne renfermant d'ailleurs aucune autre base fixe. On ajoute à la liqueur un petit excès de sulfate de potasse, et on chauffe pendant plusieurs heures presque à l'ébullition. La zircone précipite en totalité à l'état de sulfate double, la thorine reste en grande partie dissoute; une portion se trouve cependant précipitée, le sel double de thorine et de potasse n'étant pas très-soluble, même à l'ébullition, dans une liqueur qui renferme une certaine quantité de sulfate alcalin. En lavant le précipité avec de l'eau bouillante, et par décantations, on finit par dissoudre presque complètement la thorine, tandis que le sulfate double de zircone et de potasse reste à peu près nettement insoluble. La séparation n'est qu'approximative, car elle est faite d'après une simple différence d'insolubilité des sulfates doubles.

Pour doser la zircone, il faut fondre le sulfate avec 4 parties de potasse, traiter la matière fondue par l'eau pour enlever l'alcali en excès et le sulfate alcalin, dissoudre dans l'acide chlorhydrique la zircone restée insoluble dans l'eau, précipiter par l'ammoniaque, laver, sécher, calciner et peser le précipité avec les précautions précédemment exposées.

Quant à la thorine qui se trouve dans la dissolution avec le sulfate alcalin, on doit la précipiter par la potasse en excès, en chauffant pendant plusieurs heures à l'ébullition. Le précipité retient un peu d'alcali et d'acide sulfurique, même après des lavages prolongés: il est nécessaire de le dissoudre dans l'acide chlorhydrique, et de précipiter de nouveau la thorine par l'ammoniaque; il reste enfin à laver l'hydrate, à le sécher, et à le calciner fortement; on pèse ainsi la thorine à peu près pure.

§ 3. — Minéral de la thorine.

La thorine n'a encore été signalée que dans la *thorite*, et dans une seule localité, à l'île de Løwen, en Norvège. Ce minéral est amorphe, noir; sa cassure conchoïde possède un éclat résineux

qui rappelle celui de l'obsidienne ; sa densité est de 4,60. C'est un silicate hydraté, dont la composition se rapproche de celle que représente la formule $\text{SiO}_3 + 3\text{TlO} + 3\text{HO}$; mais il renferme, outre l'acide silicique, la thorine et l'eau, une petite quantité de chaux, de magnésie, d'alcalis, d'oxydes divers de fer, de manganèse, de plomb, d'étain, d'urane. Leur présence ne permet pas toujours de reconnaître si la composition de la thorite se rapporte réellement à la formule précédemment écrite. La thorite porphyrisée est assez facilement attaquable par les acides ; cependant son analyse est tellement compliquée, qu'on doit considérer seulement comme approximatifs les nombres obtenus pour la plupart des oxydes.

L'analyse d'un échantillon a donné les résultats suivants :

Silice.....	19,00
Thorine.....	57,55
Chaux.....	2,60
Magnésie.....	0,25
Alcalis.....	0,25
Alumine.....	traces douteuses.
Oxyde de fer.....	3,55
Oxyde de manganèse.....	2,40
Oxyde d'étain.....	traces douteuses.
Oxyde de plomb.....	0,95
Oxyde d'urane.....	1,75
Eau.....	11,25
	<hr/>
	99,55

Ces nombres diffèrent très-peu de ceux qui sont portés dans une analyse plus ancienne, dans laquelle l'oxyde d'étain et l'alumine ont pu être dosés.

ANALYSE. — Le minéral parfaitement porphyrisé est attaqué par l'acide chlorhydrique concentré, auquel on ajoute de temps en temps un peu d'acide azotique. La liqueur est évaporée à siccité, et le résidu chauffé à 97 ou 98 degrés seulement. On reprend par l'acide chlorhydrique un peu concentré, qui laisse insoluble la silice et l'oxyde d'étain : il y a certainement perte notable pendant l'évaporation à sec, la plupart des chlorures, d'étain, de fer, de manganèse, etc., étant notablement volatils, et facilement entraînés par les vapeurs d'eau et d'acide. La perte est relativement très-grande pour l'étain, en sorte que l'analyse indiquant seulement des traces de l'oxyde, on doit admettre que

le minéral en renferme très-probablement une proportion dosable.

La partie insoluble dans l'acide chlorhydrique est lavée, séchée, calcinée et pesée, absolument comme si elle ne renfermait que de la silice. On cherche ensuite à reconnaître la présence de l'oxyde d'étain, en soumettant la matière à l'action d'un courant d'hydrogène sec, ce qui ramène l'étain à l'état métallique. Après refroidissement dans l'hydrogène, on traite par l'eau régale chlorhydrique, et on cherche l'étain dans la liqueur. Nous indiquerons plus tard les précautions minutieuses qu'il faut prendre pour doser de très-petites quantités d'étain dissous dans l'eau régale.

Dans la liqueur chlorhydrique on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré, dans le but de précipiter le plomb, dont le sulfure est le seul qui puisse se produire en présence de l'acide libre ; nous ferons connaître plus tard les difficultés que présente cette précipitation ; nous dirons seulement ici qu'elle ne peut réussir que dans une liqueur froide et faiblement acide. Le sulfure de plomb étant séparé par filtration est transformé en sulfate, et ce dernier est pesé ; d'après son poids on calcule la proportion d'oxyde de plomb que renferme le minéral proposé.

La liqueur, de laquelle le sulfure de plomb a été séparé, est portée à l'ébullition : on chasse ainsi l'hydrogène sulfuré, et on rassemble le soufre qui provient de la décomposition partielle du réactif ; on filtre de nouveau, et on fait chauffer pendant plusieurs heures avec un peu d'acide azotique, afin de peroxyder le fer. On précipite ensuite par l'ammoniaque, en évitant, autant que possible, le contact de l'air. Le précipité, lavé longtemps à l'eau bouillante, contient la thorine, l'alumine, les oxydes de fer, de manganèse et d'urane ; il retient une proportion assez faible des autres oxydes qui se trouvent dans la dissolution, chaux, magnésie, alcalis. On ne cherche à le purifier que par un second lavage, fait après dessiccation à 100 degrés et pulvérisation du précipité.

Le précipité, fortement calciné après ces lavages, est soumis à l'action de l'hydrogène pur et sec, au rouge très-vif ; le gaz amène le peroxyde de fer à l'état de fer métallique, il ramène à l'état de protoxydes les oxydes de manganèse et d'urane. La matière refroidie dans l'hydrogène est mise en suspension dans un

volume considérable d'eau, à laquelle on ajoute de temps en temps quelques gouttes d'acide chlorhydrique. L'acide, extrêmement étendu et froid, dissout le fer, le protoxyde de manganèse, la chaux, la magnésie, et laisse insolubles la thorine, l'alumine et le protoxyde d'urane.

La liqueur chlorhydrique est traitée successivement par l'hydrogène sulfuré et par l'ammoniaque; ce qui précipite le fer et le manganèse à l'état de sulfures. On sépare les sulfures par filtration, on les dissout dans l'acide chlorhydrique, et on procède au dosage des deux métaux par les méthodes que nous ferons connaître plus tard. Dans la liqueur filtrée, on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique, on rassemble le soufre en faisant bouillir, on filtre de nouveau, et on réunit la liqueur à la dissolution ammoniacale qui renferme les alcalis avec le reste des terres alcalines.

La thorine, l'alumine, le protoxyde d'urane, demeurés insolubles dans l'acide chlorhydrique très-étendu et froid, sont traités par l'acide azotique, également très-étendu, et toujours à la température ordinaire; cet acide dissout seulement l'urane, et laisse assez nettement insolubles la thorine et l'alumine. On reçoit les deux terres sur un filtre, et on les pèse après les avoir lavées, séchées et calcinées. Dans la liqueur filtrée on procède au dosage de l'urane.

Après avoir pesé la thorine et l'alumine ensemble, on doit chercher à constater si l'alumine se trouve en proportion appréciable : à cet effet, on fait chauffer les deux terres au creuset d'argent avec 3 parties de potasse pure; puis, après avoir enlevé et lavé le creuset, on traite la matière fondue par l'acide chlorhydrique faible, en évitant d'employer un trop grand excès d'acide.

La liqueur acide contient certainement l'alumine, mais il n'est pas facile de mettre cette terre en évidence : il faut d'abord filtrer pour séparer la partie de la thorine que l'acide faible n'a pas dissoute, puis précipiter par l'ammoniaque, laver longtemps le précipité, afin de lui enlever à peu près la totalité de l'alcali, et, enfin, dissoudre de nouveau le précipité dans l'acide azotique, précipiter la thorine par l'oxalate d'ammoniaque, et filtrer de nouveau.

L'alumine doit être alors la seule base fixe contenue dans la liqueur, qui renferme de l'ammoniaque et des acides azotique et oxalique. On évapore la liqueur à sec, et on calcine le résidu ;

on considère comme de l'alumine la matière fixe qui reste dans la capsule, et on la pèse si elle est en proportion appréciable. Ainsi que nous l'avons exposé précédemment, le procédé de séparation de l'alumine et de la thorine n'est pas très-certain, mais c'est le seul qui puisse être employé. Il est, en outre, utile d'observer que, même en admettant que la séparation soit très-nette, on perd une certaine quantité d'alumine dans les opérations; le minéral doit contenir cette terre en proportion plus forte que celle donnée par l'analyse.

Quant à la thorine, on déduit son poids de la somme des poids de l'alumine et de la thorine, en retranchant la proportion de l'alumine; on doit donc trouver pour elle un nombre un peu trop fort, lorsque la thorine contient de l'alumine.

Il reste, enfin, à faire les séparations et les dosages des terres alcalines, et des alcalis, contenus dans les liqueurs ammoniacale et chlorhydrique, qui doivent être réunies; nous devons renvoyer les lecteurs aux chapitres précédents pour tout ce qui concerne cette partie de l'analyse.

L'eau que renferme le minéral est évaluée par calcination, avec les précautions précédemment indiquées; nous n'avons rien à ajouter à ce qui a été dit à ce sujet.

CHAPITRE XII.

YTRIUM. $Yt. = 402.545.$

L'yttrium est à peu près inconnu à l'état métallique ; on n'a étudié que le composé formé avec l'oxygène, l'*yttria*, et encore n'est-il pas certain qu'on ait obtenu cette terre à l'état de pureté. L'*yttria* se trouve dans un petit nombre de minéraux assez rares, d'une composition assez complexe ; ils paraissent être des mélanges de diverses espèces minérales, et leurs analyses présentent des difficultés à peu près insurmontables.

Lorsqu'on traite ces minéraux dans le but spécial de préparer une certaine quantité d'*yttria* pour des études scientifiques, on se trouve en présence des mêmes difficultés, et les chimistes éminents qui se sont occupés successivement de cette question ont retiré des oxydes différents de l'*yttria* précédemment considérée comme pure. L'examen de l'*yttria* a conduit à la découverte de deux métaux nouveaux, l'*erbium* et le *terbium* ; mais les deux oxydes de ces métaux n'ont pas encore été nettement séparés de l'*yttria* : leurs propriétés spéciales sont encore peu connues, et, par conséquent, nous ne devons pas nous en occuper dans un traité d'analyse. Nous considérerons seulement l'*yttria* débarrassée de tous les oxydes étrangers, autant que cela est possible dans l'état actuel de la science.

§ 1. — *Yttria*. $Yt.O.$

L'*yttria* fortement calcinée se présente sous forme d'une poudre blanche un peu jaunâtre, presque aussi hygrométrique que l'alumine, insoluble dans l'eau, et ne se combinant pas avec elle, même par un contact longtemps prolongé. Elle se dissout lentement, mais complètement dans les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique, et diffère beaucoup, par cette propriété, des terres que nous avons déjà étudiées. Elle n'est même pas complètement insoluble dans les acides faibles et très-étendus, par exemple dans

l'acide citrique, dans l'acide acétique. L'yttria ne paraît pas se combiner par voie sèche avec les alcalis caustiques : du moins, lorsque l'on fait chauffer cette base avec les alcalis, ou bien avec les carbonates alcalins, on distingue les grains d'yttria suspendus dans la matière en fusion, et lorsqu'on reprend par l'eau, la terre reste en entier insoluble.

L'yttria se combine avec l'eau lorsqu'elle est à l'état naissant en contact avec elle, par exemple, lors de la décomposition des sels d'yttria par l'ammoniaque ; la composition de l'hydrate est représentée par la formule $YtO + HO$. Il est très-volumineux, gélatineux, et, par conséquent, très-difficile à laver ; il est insoluble dans l'eau, et se dissout avec la plus grande facilité dans les acides, même les plus faibles ; il attire l'acide carbonique de l'atmosphère à peu près avec la même rapidité que l'hydrate de magnésie. Il est insoluble dans les liqueurs alcalines, mais il se dissout partiellement dans les dissolutions des carbonates neutres alcalins ; il est plus aisément soluble dans le carbonate d'ammoniaque et dans les bicarbonates alcalins.

L'hydrate d'yttria se contracte beaucoup par dessiccation, et se rassemble en petites masses irrégulières, qui décrépitent vivement lorsqu'on les chauffe un peu brusquement. L'hydrate desséché et pulvérisé attire encore sensiblement l'acide carbonique de l'air : il ne se dissout plus que difficilement dans les carbonates alcalins et dans le carbonate ammoniaque ; mais il est toujours aisément soluble dans les acides faibles. Il perd entièrement l'eau combinée au-dessous du rouge vif.

L'yttria décompose les sels ammoniacaux à la température de l'ébullition, et s'empare des acides en expulsant l'ammoniaque : la réaction est bien plus facile pour l'hydrate simplement desséché que pour l'yttria calcinée ; cependant, cette dernière agit encore d'une manière sensible sur les dissolutions concentrées d'azotate, de chlorhydrate et de sulfate d'ammoniaque.

La composition de l'yttria est la suivante :

Yttrium.....	80,01
Oxygène.....	19,99
	<u>100,00</u>

L'hydrate contient :

Yttria.....	81,71
Eau.....	18,29
	<u>100,00</u>

CARACTÈRES DES SELS D'YTRIA.

L'yttria est une base à peu près aussi énergique que la magnésie; les dissolutions des sels neutres rougissent très-faiblement la teinture de tournesol. L'yttria forme des sels solubles avec les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique, acétique, et des sels insolubles avec les acides carbonique, oxalique, tartrique, phosphorique, arsénique, etc.

Azotate. — L'azotate d'yttria est relativement assez stable; on peut évaporer à sec sa dissolution, et chauffer le résidu au-dessus de 100 degrés, sans volatiliser une partie de l'acide: à une température bien inférieure au rouge sombre, l'azotate commence à perdre de l'acide, mais la décomposition n'est complète que si on chauffe assez longtemps au-dessus de 300 degrés. La décomposition de l'azotate d'yttria est facilitée, comme celle de tous autres azotates, par la présence de l'oxyde de fer, de l'alumine, de divers corps poreux, du sable quartzeux en grains fins. Ainsi, lorsqu'on évapore à sec une dissolution d'azotates d'alumine, d'oxyde de fer, d'yttria, et lorsqu'on chauffe le résidu à 180 degrés environ la majeure partie, quelquefois même la totalité du sel d'yttria est décomposée. Mais, à cette température, l'yttria ne perd pas la faculté de chasser aisément l'ammoniaque des sels ammoniacaux; on peut la dissoudre en entier en chauffant un peu longtemps le résidu dans une dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque, portée à l'ébullition.

Chlorure. — Le chlorure d'yttrium n'est pas notablement volatil, et n'éprouve aucune décomposition quand on le chauffe dans l'air sec; il est, au contraire, partiellement décomposé quand on le soumet au rouge sombre à l'action de la vapeur d'eau. La dissolution dans l'eau se comporte à peu près comme celle du chlorure de magnésium; le chlorure se décompose en partie par l'évaporation à sec; le résidu contient un mélange en proportions variables d'yttria et de chlorure non altéré. Pendant l'évaporation à sec, il ne se perd qu'une proportion très-faible d'yttria, le chlorure n'étant pas notablement entraîné par les vapeurs d'eau et d'acide.

Sulfates. — Le sulfate d'yttria est très-stable, il ne commence à perdre de l'acide qu'au rouge sombre, et sa décomposition ne peut être obtenue complète que si on le chauffe très-longtemps

au rouge presque blanc ; l'yttria retient les dernières traces d'acide sulfurique avec plus d'énergie encore que l'alumine.

Il est soluble dans l'eau, difficilement décomposé par les alcalis caustiques et par l'ammoniaque ; ces réactifs précipitent complètement l'yttria, mais le précipité retient une forte proportion d'acide sulfurique, même après des lavages très-prolongés, faits avec de l'eau bouillante.

L'yttria forme avec la potasse un sulfate double qui est encore plus stable que le sulfate simple ; il est presque insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante ; il se dissout lentement dans une dissolution concentrée ou saturée de sulfate de potasse ; il se dissout plus facilement encore dans les sels ammoniacaux, principalement dans le chlorhydrate d'ammoniaque. Il est partiellement décomposé par les alcalis caustiques, par voie humide ; les alcalis ont une action plus énergique par voie sèche ; cependant on n'arrive que très-difficilement à enlever à l'yttria la totalité de l'acide sulfurique, en employant un grand excès de potasse ou de soude, et en faisant chauffer très-longtemps.

Carbonates. — On n'a pas encore réussi à préparer le carbonate neutre d'yttria, mais on a obtenu l'hydrocarbonate par double décomposition, et le carbonate double d'yttria et d'ammoniaque.

L'hydrocarbonate possède à peu près les mêmes propriétés que l'hydrate ; il est volumineux et gélatineux au moment de sa formation ; il se contracte beaucoup par la chaleur, et ne perd pas encore d'acide carbonique à la température de 100 degrés. Il peut être lavé avec assez de facilité après avoir été desséché et pulvérisé ; après ce lavage seulement il peut être soumis à l'analyse, car l'hydrocarbonate non desséché est trop gélatineux pour être purifié par des lavages prolongés, et retient toujours une proportion appréciable de tous les sels que contient la liqueur dans laquelle il a été précipité. On n'a pas indiqué jusqu'à présent la composition exacte de ce composé ; peut-être est-elle variable avec les circonstances dans lesquelles il est produit. L'hydrocarbonate desséché, soumis à l'action de la chaleur, commence à perdre une partie de son acide carbonique à une température inférieure, au rouge sombre, plus basse certainement que celle qui est nécessaire pour expulser l'eau de l'hydrate. Mais l'yttria calcinée seulement au rouge paraît retenir encore un

peu d'acide carbonique, car elle fait une effervescence sensible quand on la traite par l'acide azotique.

L'hydrocarbonate encore humide se dissout partiellement dans les carbonates neutres alcalins, et complètement dans les bicarbonates et dans le carbonate d'ammoniaque.

Les dissolutions dans les carbonates alcalins se troublent, et laissent déposer une partie de l'yttria, quand on les porte à l'ébullition ; cependant on n'arrive pas à rendre insoluble la totalité de l'yttria par une ébullition très-prolongée, et même par une évaporation à sec. Les carbonates des alcalis fixes ne doivent jamais être employés pour la précipitation de l'yttria.

La dissolution de l'hydrocarbonate d'yttria dans le carbonate d'ammoniaque est assez stable à la température ordinaire ; par l'évaporation lente elle laisse déposer des cristaux dont la composition exacte n'est pas encore bien connue ; ils contiennent de l'ammoniaque, de l'yttria et de l'acide carbonique, et sont considérés comme du carbonate double. Cette dissolution laisse déposer une partie de l'yttria lorsqu'on la chauffe jusqu'à l'ébullition ; le précipité se redissout lentement, si, l'action de la chaleur étant un peu prolongée, la dissolution contient des sels ammoniacaux, tels que l'azotate, le chlorhydrate, le sulfate. La dissolution du précipité d'abord formé s'explique dans ce cas par la décomposition des sels ammoniacaux ; il se dégage de l'ammoniaque déplacée par l'yttria de ses combinaisons avec les acides. Lorsque la dissolution renferme seulement du carbonate d'ammoniaque en excès, elle laisse déposer à l'ébullition une partie de l'yttria, qui se redissout par le refroidissement, pourvu que la liqueur contienne encore un excès suffisant de carbonate d'ammoniaque ; par l'évaporation à sec on rend l'yttria complètement insoluble dans l'eau, parce que la totalité du carbonate d'ammoniaque est expulsée par l'évaporation.

Oxalate. — L'oxalate d'yttria est blanc, un peu lourd, et se rassemble assez facilement quand il est produit par double décomposition, surtout dans les liqueurs très-faiblement acidulées par l'acide azotique. Il est nettement insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'acide oxalique, et dans l'acide azotique très-étendu ; mais il se dissout complètement dans les acides azotique et chlorhydrique concentrés ; il n'est pas tout à fait insoluble dans l'acide chlorhydrique faible. Les sels ammoniacaux, les sels

alcalins, la plupart des dissolutions métalliques neutres, exercent presque tous sur lui une action dissolvante assez notable. Dans une liqueur ammoniacale contenant beaucoup de carbonate et d'oxalate d'ammoniaque, l'oxalate d'yttria récemment précipité se redissout en totalité. Il est précipité de nouveau, à peu près complètement, lorsqu'on acidifie légèrement la liqueur par l'acide azotique.

Phosphate. — *Arséniate.* — Les composés obtenus par doubles décompositions sont blancs, très-volumineux et gélatineux, insolubles dans l'eau, un peu solubles dans un certain nombre de dissolutions salines, principalement dans les sels alcalins et dans le sel ammoniac, très-solubles dans les acides azotique et chlorhydrique étendus. Ces dissolutions dans les acides se troublent lorsqu'on les fait chauffer à l'ébullition, le dépôt se redissout par le refroidissement.

Les alcalis caustiques et les carbonates alcalins enlèvent seulement à l'yttria une partie des acides phosphorique et arsénique, par voie sèche comme par voie humide.

D'après l'ensemble des propriétés que nous venons d'exposer, il est extrêmement difficile de séparer avec netteté l'yttria de l'acide phosphorique, et même de l'acide arsénique, bien que pour ce dernier on puisse réussir à peu près la séparation en précipitant l'arsenic à l'état de sulfure.

Tartrate. — Le tartrate d'yttria est insoluble dans l'eau, dans la plupart des dissolutions salines, mais il se dissout dans les liqueurs faiblement acides. En raison de cette insolubilité, l'acide tartrique n'agit pas sur les sels d'yttria comme sur la plupart des dissolutions salines, pour empêcher la précipitation par l'ammoniaque, par les alcalis caustiques, et par les carbonates alcalins ; il produit lui-même un précipité de tartrate.

CHARACTÈRES GÉNÉRAUX. — Nous supposerons l'yttria contenue dans une dissolution azotique ou chlorhydrique, et nous considérerons seulement les actions des réactifs qui sont le plus ordinairement employés dans les analyses.

Les alcalis caustiques produisent un précipité blanc, gélatineux, difficile à laver, d'hydrate d'yttria, insoluble dans un excès de réactif. Le précipité ne peut être lavé que très-incomplètement avec de l'eau bouillante, tant qu'il n'a pas été desséché à

100 degrés et pulvérisé. Après des lavages très-prolongés, faits avant et après dessiccation, il ne retient qu'une quantité très-faible d'alcali ; de là on peut conclure qu'il n'y a pas une grande affinité entre l'yttria, la potasse et la soude. Mais la purification à peu près complète de l'yttria, par ces lavages, n'est pas une preuve qu'au moment de la précipitation il n'y a pas combinaison chimique entre la terre et les alcalis ; une combinaison peu stable peut très-bien être détruite par l'action exercée sur les alcalis par une masse d'eau considérable.

L'ammoniaque en petite quantité produit un précipité de sous-sel, très-gélatineux, et seulement à peu près insoluble dans l'eau ; il faut employer un grand excès d'ammoniaque, et chauffer pendant très-longtemps, pour obtenir un précipité d'yttria hydratée qui ne retienne pas une proportion appréciable de l'acide contenu dans la dissolution. Le précipité ne peut d'ailleurs être complètement lavé qu'après avoir été desséché à 100 degrés et pulvérisé. Il faut toujours être en garde, dans les analyses, contre cette tendance de l'yttria à précipiter à l'état de sous-sels par l'action de l'ammoniaque.

Les carbonates neutres alcalins produisent des précipités blancs, gélatineux, volumineux, d'hydrocarbonate d'yttria ; la précipitation est toujours incomplète, surtout lorsqu'on emploie un grand excès de réactif, alors même qu'on fait chauffer longtemps à l'ébullition. On ne sépare pas non plus l'yttria d'une manière complète en évaporant à sec la liqueur qui renferme l'excès de carbonate alcalin, en chauffant longtemps à 100 degrés le résidu de l'évaporation, et en le reprenant par l'eau bouillante. On ne peut obtenir l'insolubilité de l'yttria qu'en faisant fondre au rouge le résidu de l'évaporation à sec, et en reprenant par l'eau.

Les bicarbonates alcalins se comportent à peu près comme les carbonates neutres, avec cette seule différence que le précipité, d'abord formé, se redissout entièrement dans un grand excès de réactif ; une partie de l'yttria précipite quand on soumet la liqueur à une ébullition prolongée. Mais, pour rendre l'yttria nettement insoluble dans l'eau il faut toujours évaporer à sec et chauffer le résidu jusqu'au rouge.

Le carbonate d'ammoniaque produit d'abord un précipité qui se dissout assez aisément dans un excès suffisant du réactif. La dissolution laisse déposer lentement, par concentration à une

douce chaleur, des cristaux de carbonate double d'yttria et d'ammoniaque. Chauffée à l'ébullition, elle laisse déposer l'yttria, en totalité ou seulement en partie, suivant que l'action de la chaleur est plus ou moins prolongée. L'yttria n'est rendue complètement insoluble que si le carbonate d'ammoniaque est entièrement volatilisé. Dans le cas contraire, une partie de la terre reste dissoute, une autre partie est précipitée, et se redissout par le refroidissement.

L'acide oxalique et l'oxalate d'ammoniaque, versés dans les dissolutions neutres ou très-faiblement acides, donnent un précipité blanc d'oxalate d'yttria, un peu soluble dans un excès d'acide oxalique, mais insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique très-étendu, entièrement et rapidement soluble dans le carbonate d'ammoniaque, surtout en présence de l'oxalate d'ammoniaque et de l'ammoniaque libre en excès. Le précipité ne se forme pas dans des liqueurs fortement acides, mais dans les dissolutions neutres et dans celles qui ne contiennent qu'une très-faible proportion d'acide libre, la précipitation est à très-peu près complète.

Le sulfate de potasse produit d'abord un précipité blanc dans les dissolutions concentrées ; ce précipité, sulfate double d'yttria et de potasse, se forme lentement et se redissout peu à peu lorsqu'on le lave avec de l'eau froide ; il se dissout un peu plus rapidement quand on le traite par l'eau bouillante ; il est plus soluble encore dans le sulfate de potasse, et surtout dans une dissolution concentrée de sel ammoniac. Il se dissout avec assez de facilité dans les acides libres ; il est peu soluble dans l'alcool. Cependant cette insolubilité dans l'alcool est relative ; elle n'est à peu près nette que si la liqueur alcoolique ne contient qu'une proportion extrêmement faible d'acides libres ; les acides azotique et chlorhydrique exercent sur cette insolubilité une influence notablement plus grande que celle de l'acide sulfurique. En résumé, le sulfate double de potasse et d'yttria se comporte, en présence de l'alcool, à peu près comme le sulfate double de magnésie et d'ammoniaque.

Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite complètement l'yttria à l'état d'hydrate ; le précipité se trouve mélangé d'une proportion de soufre plus ou moins considérable lorsqu'on opère dans des liqueurs acides.

Le phosphate et l'arséniate de soude produisent des précipités blancs, volumineux et gélatineux, de phosphate et d'arséniate d'yttria. Ces précipités sont aisément solubles dans les acides, et par conséquent ne peuvent se former que dans les liqueurs neutres. En saturant par l'ammoniaque une dissolution acide qui contient de l'acide phosphorique ou de l'acide arsénique et de l'yttria, on obtient un précipité de phosphate ou d'arséniate d'yttria, très-peu soluble dans un excès d'ammoniaque et dans les sels ammoniacaux. Cependant, on n'arrive à la précipitation complète de l'yttria, aussi bien que des acides phosphorique et arsénique, que si la terre est en excès relativement à ces acides.

En outre, les liqueurs acides qui contiennent de l'yttria, de l'acide phosphorique ou de l'acide arsénique, se troublent lorsqu'on les fait chauffer à l'ébullition, et laissent déposer une partie de l'yttria, à l'état de phosphate ou d'arséniate; la précipitation n'est pas complète, et le dépôt formé sous l'influence de la chaleur se redissout par le refroidissement.

L'acide tartrique produit un précipité blanc de tartrate d'yttria dans les dissolutions neutres; le précipité se dissout avec assez de facilité dans les acides azotique et chlorhydrique; il reparait quand on sature les acides libres par l'ammoniaque, par un alcali caustique, ou par un carbonate.

L'acide tartrique ne peut donc pas être employé pour prévenir la précipitation de l'yttria par ces réactifs. La plupart des acides et des autres matières organiques, ne formant pas des composés insolubles avec cette base, troublent beaucoup les réactions que nous avons indiquées; ils peuvent même empêcher complètement la formation d'un précipité par l'ammoniaque, par les alcalis, etc. La précipitation de l'yttria par l'acide oxalique ou par l'oxalate d'ammoniaque, dans une liqueur neutre ou rendue légèrement acide par l'acide azotique, paraît cependant très-peu influencée par la présence des substances organiques.

CARACTÈRES DISTINCTIFS. — L'yttria, étant complètement précipitée par l'ammoniaque, par les alcalis caustiques et par l'oxalate d'ammoniaque, ne peut être confondue qu'avec la zirconite et la thorine, il est donc seulement utile d'exposer les réactions qui permettent de distinguer l'yttria de ces deux terres.

Nous devons dire d'abord qu'on n'a pas encore rencontré des

minéraux qui contiennent en même temps de l'yttria, de la thorine et de la zirconne, et par conséquent qu'il n'y a pas lieu de considérer le mélange de ces trois oxydes. Dans un pareil mélange, les propriétés différentes des sulfates simples et doubles donneraient des indications peut-être suffisamment nettes.

Il s'agit seulement de reconnaître si une liqueur légèrement acide, qui donne des précipités blancs par l'ammoniaque, par les alcalis caustiques et par l'oxalate d'ammoniaque, contient réellement de l'yttria. Le précipité donné par l'oxalate d'ammoniaque, parfaitement lavé, est calciné jusqu'au rouge vif sous le moufle d'un four de coupelle, puis traité par l'acide azotique un peu étendu ; l'yttria se dissout assez rapidement dans cet acide, même lorsqu'elle a été fortement calcinée, tandis que la thorine et la zirconne restent insolubles. D'après les observations précédentes la dissolution ou la non-dissolution suffit pour démontrer la présence ou l'absence de l'yttria. Du reste, dans le cas d'une dissolution incomplète, il est facile de constater l'yttria dans la liqueur azotique, en la traitant par l'oxalate d'ammoniaque, et de chercher si la partie non dissoute contient de la thorine ou de la zirconne.

CHALUMEAU. — L'yttria ne présente aucun caractère spécial au chalumeau ; elle fond aisément en une perle incolore avec le borax et avec le sel de phosphore ; la perle devient laiteuse par le refroidissement, lorsque la proportion d'yttria est un peu considérable ; l'yttria ne donne d'ailleurs aucune coloration particulière à la flamme.

Observation. — Nous n'avons pas indiqué jusqu'ici les précipités que produit le prussiate jaune dans les dissolutions qui contiennent des terres ou des terres alcalines ; ce réactif donne des précipités blancs dans les liqueurs faiblement acides qui renferment l'yttria, la thorine, la zirconne, la glucyne, l'alumine, et même dans celles qui contiennent de la magnésie, de la chaux, etc. ; mais ces caractères ne peuvent avoir aucune utilité dans les recherches qualitatives, et encore bien moins dans les dosages. Le prussiate rouge ne donne jamais de précipité.

§ 2. — Dosage de l'yttria.

Le dosage de l'yttria présente d'assez grandes difficultés, même dans les cas les plus simples, et malheureusement on a presque toujours à déterminer cette base dans des minéraux assez complexes, contenant de l'acide tantalique, de l'acide titanique, de l'acide phosphorique, de l'oxyde de cérium, etc., qui ne peuvent être exactement séparés de l'yttria. Nous ne considérerons dans le présent paragraphe qu'un petit nombre de cas particuliers.

Supposons d'abord l'yttria contenue dans une liqueur azotique qui ne renferme en outre que de l'ammoniaque et des alcalis ; on peut précipiter l'yttria, soit par l'ammoniaque, soit par la potasse, soit par l'oxalate d'ammoniaque.

Yttria.
Acide
azotique.

EMPLOI DE L'AMMONIAQUE. — On verse un grand excès d'ammoniaque dans la liqueur étendue ; on chauffe ensuite très-longtemps à l'ébullition, en ajoutant de temps en temps une nouvelle quantité d'ammoniaque à mesure que ce réactif est volatilisé. Toute l'yttria est précipitée, en grande partie à l'état d'hydrate, en partie à l'état de sous-azotate ; de plus, le précipité, étant très-gélatineux, entraîne une certaine quantité de tous les sels qui se trouvent dans la liqueur ammoniacale, peut-être même une petite proportion d'alcalis combinés avec l'yttria.

La présence du sous-azotate n'a pas d'inconvénients sérieux pour le dosage, parce que le sel est assez aisément décomposé par calcination ; mais il ne faudrait pas employer l'ammoniaque dans une liqueur contenant d'autres acides que l'acide azotique, par exemple, des acides chlorhydrique et sulfurique ; le précipité contiendrait du sous-chlorure et du sous-sulfate d'yttria, ou même du sulfate double d'yttria ou de potasse, et on ne pourrait arriver à une détermination exacte.

Le précipité est lavé à plusieurs reprises par décantation avec de l'eau ammoniacale, et chaque fois on a soin de chauffer jusqu'à l'ébullition ; on reçoit ensuite le précipité sur un filtre, on sèche à 100 degrés, on détache du papier, et on brûle ce dernier. Les cendres et le précipité pulvérisé sont traités encore une fois par l'eau ammoniacale ; ce second lavage est utile seulement lorsque la dissolution proposée renferme des alcalis fixes ; dans

le cas contraire, il n'y a aucune nécessité à chercher à enlever à l'yttria les dernières traces de l'azotate d'ammoniaque, qu'elle retient encore après les premiers lavages.

Dans les deux cas, le précipité bien lavé, séché à 100 degrés et pulvérisé, est chauffé progressivement jusqu'au rouge très-vif, ce qui donne l'yttria suffisamment pure et anhydre; on doit la peser dès qu'elle est refroidie, car elle est notablement hygrométrique. Après avoir pesé l'yttria fortement calcinée il est utile de vérifier que la terre ne fait plus d'effervescence quand on la traite par l'acide sulfurique étendu. Lorsque cet acide produit une effervescence notable il faut transformer l'yttria en sulfate, en opérant absolument comme nous l'avons indiqué pour le dosage de la chaux. Le sulfate, calciné au rouge sombre, contient 50,01 pour 100 d'yttria.

EMPLOI DE LA POTASSE. — L'yttria étant encore contenue dans une liqueur azotique, on ajoute un faible excès de potasse pure, et on fait chauffer à l'ébullition; le précipité est de l'yttria hydratée, retenant peut-être une petite quantité d'alcalis en combinaison chimique, et de plus une proportion assez forte de tous les sels contenus dans la liqueur. Lorsque la potasse est en excès suffisant, et si l'ébullition est prolongée pendant plusieurs heures, la décomposition du sel d'yttria est complète. La précipitation par la potasse s'applique aussi bien à une dissolution chlorhydrique qu'à une liqueur azotique, le chlorure étant décomposé tout aussi complètement que l'azotate.

Le précipité doit être lavé longtemps avec de l'eau bouillante, et à deux reprises, c'est-à-dire avant et après dessiccation à 100 degrés et porphyrisation; les lavages faits sur la matière pulvérulente et bien desséchée lui enlèvent à très-peu près la totalité des sels alcalins et des alcalis. Le poids de l'yttria, ainsi lavée et fortement calcinée, conduit à une détermination assez exacte. Il convient encore de vérifier l'absence de l'acide carbonique en traitant l'yttria par l'acide sulfurique; s'il y a une effervescence notable on doit peser l'yttria à l'état de sulfate calciné au rouge sombre seulement.

EMPLOI DE L'OXALATE D'AMMONIAQUE. — On peut employer l'oxalate d'ammoniaque pour précipiter l'yttria dans une liqueur con-

tenant de l'acide chlorhydrique, cependant la réaction paraît plus nette dans une dissolution qui renferme seulement de l'acide azotique ; elle manque tout à fait de netteté en présence de l'acide sulfurique. Supposons donc toujours l'yttria contenue dans une dissolution azotique, faiblement acide, ne pouvant renfermer avec l'yttria que de l'ammoniaque et des alcalis fixes.

Dans cette liqueur on verse un très-faible excès d'oxalate d'ammoniaque, on chauffe à l'ébullition pendant quelques heures, et on laisse refroidir. L'yttria est entièrement précipitée à l'état d'oxalate ; ce composé peut être assez bien lavé avec de l'eau chargée d'un peu d'oxalate d'ammoniaque et d'acide azotique, par décantations et sur un filtre ; des lavages un peu prolongés lui enlèvent la totalité des sels alcalins dont il est imprégné au moment de sa précipitation. On le calcine au rouge très-vif, sous le moufle, ou tout au moins dans une atmosphère oxydante, ce qui donne l'yttria suffisamment pure et anhydre. Il faut cependant encore constater l'absence de l'acide carbonique, et peser, s'il y a lieu, l'yttria à l'état de sulfate.

La cause principale d'inexactitude dans cette méthode de dosage est la faible solubilité de l'oxalate d'yttria dans l'acide azotique étendu ; on doit toujours craindre que la liqueur dans laquelle on opère contienne un peu trop d'acide libre, et que par suite la précipitation de l'yttria ne soit pas complète. Il faut chercher à se rendre compte du degré d'acidité à l'aide d'un papier tournesol, et saturer partiellement l'acide libre par l'ammoniaque ; mais il est essentiel d'éviter de rendre la liqueur tout à fait neutre, ou très-légèrement ammoniacale, surtout après avoir ajouté l'oxalate d'ammoniaque en excès. Le précipité est d'ailleurs plus pur et plus facile à laver en présence d'une très-petite proportion d'acide azotique libre.

Ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, la présence de l'acide sulfurique introduit quelques difficultés dans la précipitation de l'yttria par l'ammoniaque et par les alcalis caustiques. Le précipité produit par l'ammoniaque retient une forte proportion d'acide sulfurique ; le lavage est difficile, et de plus il est à peu près impossible d'expulser entièrement l'acide même par une calcination très-prolongée. On doit donc éviter d'employer l'ammoniaque pour précipiter l'yttria dans une liqueur qui contient de l'acide sulfurique ; avec la potasse caustique on peut arriver à

Yttria.
Acide
sulfurique.

un résultat suffisamment exact, mais en prenant quelques précautions spéciales.

La liqueur est nécessairement très-étendue, puisque le sulfate n'est pas très-soluble dans l'eau ; on lui ajoute un excès assez grand de potasse pure, on chauffe très-longtemps à l'ébullition, en laissant la liqueur se concentrer presque jusqu'à consistance sirupeuse. On l'étend alors d'un volume considérable d'eau bouillante, et on laisse le précipité se rassembler par refroidissement : on le lave à plusieurs reprises par décantations, en faisant chauffer chaque fois pendant plusieurs heures jusqu'à près de 100 degrés. L'yttria se trouve entièrement précipitée, mais elle n'est pas pure ; elle retient un peu d'alcalis, une petite quantité de tous les sels qui se trouvent dans la liqueur, et de plus une proportion variable de sous-sulfate d'yttria. On peut quelquefois négliger la présence de ce sous-sel, qui perdra plus tard une portion de son acide sulfurique par calcination ; mais en général il est nécessaire de chercher à obtenir sa décomposition, ce qui exige les opérations suivantes :

Le précipité, lavé par décantations, est reçu sur un filtre, séché à 100 degrés, détaché du papier et porphyrisé, le filtre est brûlé séparément ; les cendres et l'yttria porphyrisée sont traitées à l'ébullition par une dissolution concentrée de potasse. La partie insoluble est ensuite lavée très-longtemps avec de l'eau bouillante, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre. On peut admettre qu'après ces lavages prolongés l'yttria est suffisamment pure ; il reste à la calciner et à la peser à l'état caustique, ou bien à la transformer en sulfate.

On peut à la rigueur se servir d'oxalate d'ammoniaque pour précipiter l'yttria dans une liqueur faiblement acidulée par l'acide azotique, et contenant de l'acide sulfurique ; mais le précipité est très-impur, et contient une assez forte proportion d'acide sulfurique. Il faut le laver deux ou trois fois par décantation, puis le faire chauffer à l'ébullition avec une dissolution concentrée de potasse pure, afin de lui enlever l'acide sulfurique. Il n'y a donc aucun intérêt à se servir d'oxalate, il vaut mieux employer de suite la potasse, qui donne un précipité plus facile à purifier.

Yttria.
Acide
phospho-
rique.

La séparation de l'acide phosphorique et de l'yttria se présente dans l'analyse d'une espèce minérale très-rare, inattaquable aux acides, et contenant, outre l'yttria et l'acide phosphorique, un

peu de fluor et d'oxyde de fer. Nous donnerons plus loin la composition de ce minéral, mais nous devons décrire maintenant le mode d'analyse, car c'est là le seul cas dans lequel on ait à effectuer la séparation de l'yttria et de l'acide phosphorique.

Nous ne nous occuperons ici que de la détermination de l'yttria et de l'acide phosphorique; pour évaluer le fluor, il faut une opération spéciale, pour laquelle on peut suivre la marche indiquée précédemment pour l'analyse du phosphate de chaux.

Le minéral bien porphyrisé est d'abord traité par l'acide sulfurique concentré; la liqueur est évaporée à sec, et le résidu calciné un peu au-dessus du rouge sombre. On se débarrasse ainsi du fluor, et de plus les phosphates de fer et d'yttria sont au moins partiellement attaqués par l'acide sulfurique.

La matière calcinée est ensuite fondue au creuset d'argent avec 4 parties de potasse pure; après refroidissement on traite par l'eau, qui dissout l'alcali en excès, la majeure partie de l'acide phosphorique, et l'acide sulfurique des sulfates d'yttria et d'oxyde de fer, formés dans le traitement par l'acide sulfurique. La partie insoluble contient l'yttria, l'oxyde de fer, et une partie de l'acide phosphorique.

On fait fondre de nouveau cette partie insoluble avec de la potasse pure, et on traite la matière fondue par l'eau bouillante. Cette seconde série d'opérations enlève encore une partie de l'acide phosphorique, mais non pas la totalité, en sorte qu'il est encore nécessaire de soumettre la partie insoluble à une troisième fusion avec de la potasse, et ensuite à l'action de l'eau bouillante.

On arrive ainsi à obtenir les deux oxydes, yttria, oxyde de fer, à peu près exempts d'acide phosphorique, et ce dernier se trouve presque en entier dans des liqueurs très-étendues, qui contiennent une énorme proportion de potasse, et seulement très-peu d'acide sulfurique.

Pour doser l'acide phosphorique, on acidifie toutes ces liqueurs par l'acide azotique, et on précipite l'acide par l'azotate de bismuth: ce réactif doit être préféré à tous les autres, dans le cas spécial dont nous nous occupons, parce que le précipité de phosphate de bismuth est comparativement assez facile à laver, ce qui est d'une importance très-grande en présence des sels alcalins que contient la liqueur. Cependant la présence de l'acide sulfurique enlève un peu de netteté à la précipitation.

L'yttria et l'oxyde de fer sont dissous dans l'acide azotique un peu concentré ; la majeure partie de l'acide est saturée par l'ammoniaque, et dans la liqueur faiblement acide l'yttria est précipitée par l'oxalate d'ammoniaque. Le précipité est lavé, séché à 100 degrés et calciné sous le moufle ; son poids donne l'yttria avec un approximation suffisante. Il est utile d'observer qu'en précipitant l'yttria par l'oxalate d'ammoniaque, on achève la séparation de l'acide phosphorique ; la petite quantité de cet acide, que les fusions répétées avec la potasse n'ont pas enlevée, reste avec l'oxyde de fer dans la liqueur acide.

En traitant cette liqueur par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque on précipite le fer à l'état de sulfure, et on peut vérifier si la liqueur ammoniacale retient une proportion appréciable d'acide phosphorique. On a de cette manière la possibilité de rectifier le dosage de l'acide phosphorique pesé à l'état de phosphate de bismuth.

Observation. — La séparation de l'acide phosphorique par la potasse est longue, pénible, et toujours incomplète ; il reste toujours une petite quantité de cet acide avec l'yttria et l'oxyde de fer : de plus on doit précipiter cet acide dans une liqueur très-chargée de sels alcalins. Nous avons indiqué l'azotate de bismuth comme le réactif le moins incommode pour la précipitation de l'acide phosphorique ; mais, ainsi que nous l'avons déjà dit, la présence d'un peu d'acide sulfurique dans cette liqueur peut troubler jusqu'à un certain point la netteté de la réaction. Il est donc utile de chercher un autre procédé de séparation, nous pensons que la méthode suivante pourra donner d'assez bons résultats ; nous prévenons les lecteurs qu'elle n'a pas encore été expérimentée avec assez de soins pour être considérée comme étant d'une application réellement pratique.

Le minéral est d'abord traité par l'acide sulfurique, absolument comme dans la méthode précédente : la matière calcinée est ensuite fondue avec 2 parties seulement de carbonate de potasse ; cette fusion a pour but de rendre le minéral attaquable par les acides. On traite par l'eau, qui dissout le carbonate alcalin et une certaine proportion de l'acide phosphorique ; on conserve cette liqueur jusqu'à ce qu'on ait achevé la séparation de l'acide phosphorique et des oxydes.

La partie insoluble est traitée par l'acide sulfurique étendu ; à

la liqueur acide on ajoute un peu de sulfate de potasse, et de la potasse, en quantité suffisante pour que toute l'yttria puisse passer à l'état de sulfate double, et pour que le liquide ne contienne plus que très-peu d'acide sulfurique libre. On chasse alors la majeure partie de l'eau par évaporation, et on la remplace, après refroidissement, par de l'alcool. Après vingt-quatre heures de repos, on filtre et on lave avec de l'alcool la partie insoluble.

La dissolution alcoolique contient l'acide phosphorique avec un peu d'oxyde de fer; on la réunit à la première liqueur alcaline qui renferme le reste de l'acide phosphorique, et on opère, comme nous l'avons exposé déjà plusieurs fois, l'expulsion de l'alcool, la séparation du fer à l'état de sulfure, et enfin la précipitation de l'acide phosphorique par le sulfate de magnésic ammoniacal.

La matière insoluble dans l'alcool contient l'yttria à l'état de sulfate double, du sulfate de potasse, un peu de sulfate de fer; on la fait fondre au creuset d'argent avec de la potasse pure, employée en assez grand excès; en suivant la marche que nous avons indiquée pour le dosage de l'yttria en présence de l'acide sulfurique. On pèse ensemble l'yttria et l'oxyde de fer; on cherche ensuite à faire la séparation des deux bases, lorsque la coloration rougeâtre de l'yttria fait reconnaître que l'oxyde de fer se trouve en proportion appréciable.

La séparation peut se faire avec assez de facilité par la méthode qui sert pour séparer l'alumine de la magnésic. On traite le mélange des deux bases par l'acide azotique un peu concentré; on évapore à sec; on chauffe le résidu jusque vers 180 degrés, de manière à décomposer entièrement l'azotate de peroxyde de fer; on fait ensuite chauffer pendant plusieurs heures, et à peu près à 100 degrés, dans une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque. L'yttria se dissout en totalité; le peroxyde de fer reste insoluble; on le pèse après l'avoir lavé, séché et calciné; on calcule l'yttria par différence, d'après la somme des poids des deux oxydes.

Lorsqu'on a dans une liqueur, azotique ou chlorhydrique, l'yttria avec des terres alcalines, ordinairement de la chaux et de la magnésic, on peut effectuer la séparation en précipitant l'yttria par l'ammoniaque, en dissolvant le précipité dans un acide après l'avoir lavé longtemps, et en répétant la précipitation

Yttria.
Terres
alcalines.

par l'ammoniaque. Il est essentiel d'employer un grand excès d'ammoniaque, et de faire chauffer longtemps, afin d'éviter autant que possible la présence d'un sous-sel d'yttria dans le précipité. Il importe également d'opérer à l'abri du contact de l'air, dont l'acide carbonique, absorbé par l'ammoniaque, donnerait naissance à du carbonate de chaux. L'yttria ne paraît pas avoir autant d'affinité que l'alumine pour la chaux et pour la magnésie, et généralement il suffit de deux précipitations pour effectuer une séparation suffisamment nette. Les deux difficultés principales résultent de la tendance de l'yttria à former des sous-sels, et de la facilité avec laquelle se produit le carbonate de chaux en présence d'une liqueur ammoniacale, qu'il est impossible de soustraire complètement au contact de l'air.

On rend à peu près indifférente la formation d'un sous-sel d'yttria en opérant dans une liqueur azotique; quant à la production du carbonate de chaux, elle ne peut être rendue négligeable que par l'emploi d'ammoniaque parfaitement exempte de carbonate, et par des précautions minutieuses pour empêcher l'air d'entrer dans la fiole dans laquelle on a versé l'ammoniaque.

Lorsqu'on a opéré avec les soins convenables on obtient le dosage assez exact de l'yttria, en pesant le second précipité donné par l'ammoniaque, après l'avoir lavé, séché à 100 degrés, et calciné au rouge vif. Les deux terres alcalines sont ensuite précipitées de la liqueur ammoniacale, la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et la magnésie par le phosphate de soude.

La séparation de l'yttria et de la chaux peut encore être faite par une autre méthode, en utilisant l'insolubilité de l'oxalate de chaux dans le carbonate et l'oxalate d'ammoniaque, et l'insolubilité de l'oxalate d'yttria dans une liqueur acidulée par l'acide azotique.

Les deux bases étant contenues dans une dissolution azotique, étendue et faiblement acide, on précipite l'yttria par l'oxalate d'ammoniaque : le précipité contient la totalité de l'yttria, et, de plus, une petite quantité de chaux. Après l'avoir lavé par décantation, on le traite par une liqueur contenant un grand excès de carbonate et d'oxalate d'ammoniaque : ces réactifs dissolvent aisément l'oxalate d'yttria, et laissent insoluble l'oxalate de chaux. La séparation des deux bases par ces opérations est peut-être plus nette que celle obtenue par l'ammoniaque.

Dans le cas où la dissolution proposée contient seulement de la magnésie, la séparation de l'yttria se fait plus facilement encore par l'oxalate d'ammoniaque, la magnésie reste entièrement dissoute, pourvu qu'on ait soin d'ajouter de temps en temps à la liqueur une certaine quantité de sel ammoniac. L'emploi de l'oxalate d'ammoniaque dans une liqueur acide est commode et très-simple, la seule difficulté est de régler convenablement le degré d'acidité de la liqueur.

Quelques-unes des espèces minérales de l'yttria contiennent de l'alumine et de la glucyne. La séparation des trois terres peut être faite avec assez de netteté, mais les dosages de l'alumine et de la glucyne laissent à désirer sous le rapport de l'exactitude.

Yttria.
Alumine.
Glucyne.

Il faut obtenir les trois terres dans une liqueur azotique, faiblement acide, et ne contenant pas d'autre base fixe. Dans cette liqueur étendue on précipite l'yttria par l'oxalate d'ammoniaque. L'alumine et la glucyne restent entièrement dissoutes. Le précipité, bien lavé, contient seulement l'yttria à l'état d'oxalate; on obtient un dosage très-exact en pesant l'yttria à l'état caustique, ou à l'état de sulfate.

Pour doser l'alumine et la glucyne on éprouve quelques difficultés, car les deux terres ne peuvent pas être précipitées complètement par l'ammoniaque dans une liqueur qui renferme de l'acide oxalique. Il faut évaporer à sec, chauffer le résidu jusqu'au rouge sombre, et chercher ensuite à dissoudre l'alumine et la glucyne par l'acide chlorhydrique. Lorsque, après avoir laissé l'acide agir pendant vingt-quatre heures, on n'obtient pas une dissolution complète, on peut admettre que la partie insoluble est seulement de l'alumine : on filtre, et on procède à la séparation des deux terres contenues dans la dissolution chlorhydrique.

Nous ne conseillons pas d'employer la potasse pour séparer l'yttria de l'alumine et de la glucyne; l'yttria est bien complètement précipitée, mais les deux autres terres ne sont pas entièrement dissoutes, alors même qu'on emploie un très-grand excès de réactif.

Les minéraux de l'yttria ne contenant que très-rarement un peu de zircon, la séparation des deux terres ne présente pas un grand intérêt, nous indiquerons très-brièvement sur quelles

Yttria.
Zircon.

propriétés on peut s'appuyer pour séparer et doser la zirconc et l'yttria. Nous supposerons les deux bases contenues dans une dissolution azotique, faiblement acide, ne contenant outre les deux terres que des alcalis fixes.

On verse dans la liqueur une dissolution un peu concentrée de sulfate de potasse, en quantité suffisante pour faire passer la zirconc et l'yttria à l'état de sulfates doubles, et on chauffe pendant plusieurs heures à 100 degrés. La zirconc précipite entièrement à l'état de sulfate double de potasse et de zirconc, tandis que la majeure partie de l'yttria reste en dissolution. Toutefois, il n'y a qu'une simple différence de solubilité entre les deux sels doubles; on ne parvient à dissoudre à peu près complètement celui d'yttria qu'en lavant pendant très-longtemps le précipité à l'eau bouillante, et en achevant le lavage avec de l'eau contenant du sel ammoniac. La séparation des deux terres n'est évidemment qu'approchée, et il faut même, pour la réussir, une assez grande habitude de ce genre d'opérations: l'yttria étant très-rare, bien peu de chimistes ont eu l'occasion d'acquérir cette habitude.

Admettons cependant que la séparation soit effectuée avec une approximation suffisante. Pour doser la zirconc on fait fondre le précipité avec 4 parties de potasse pure, on reprend par l'eau, et on traite la zirconc, demeurée insoluble, comme nous l'avons indiqué précédemment. Dans la liqueur qui contient l'yttria on ajoute un excès de potasse pure, on évapore à sec et on chauffe au rouge sombre: en reprenant par l'eau on laisse l'yttria insoluble, assez nettement séparée de l'acide sulfurique. Les poids des deux bases, lavées longtemps à l'eau bouillante, séchées et fortement calcinées, conduisent à des dosages à peu près exacts.

Autre procédé. — La méthode que nous venons d'exposer exige des opérations assez longues; peut-être réussirait-on plus facilement la séparation des deux terres par le procédé suivant:

L'yttria et la zirconc étant contenues dans une liqueur azotique, on évapore à sec, et on chauffe le résidu jusqu'à 180 degrés environ, en le maintenant à cette température tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes. On laisse alors refroidir; on pulvérise la matière dans la capsule, et on la fait chauffer pendant plusieurs heures à l'ébullition dans une dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque. L'yttria se dissout entièrement en expulsant l'ammoniaque de sa combinaison avec l'acide azotique; la zirconc reste

nettement insoluble. On pèse la zircone après avoir lavé longtemps la partie insoluble dans le sel ammoniacal, et après l'avoir séchée et calcinée. Dans la liqueur on précipite l'yttria par l'ammoniaque ou par la potasse, et on procède au dosage avec les précautions que nous avons précédemment indiquées.

Cette méthode est simple et réussirait très-probablement pour la séparation de l'alumine et de l'yttria.

L'yttria et la thorine ne se trouvent pas ensemble dans les minéraux, et nous insisterons très-peu sur leur séparation : on la réussit approximativement en s'appuyant sur l'insolubilité du sulfate double de thorine et de potasse dans une dissolution saturée de sulfate de potasse, dissolution dans laquelle le sel double d'yttria est assez facilement soluble.

Les deux bases étant contenues dans une liqueur azotique, on ajoute du sulfate de potasse, d'abord en dissolution concentrée, ensuite en cristaux; on fait chauffer presque à l'ébullition, et on décante la liqueur dès que le précipité est nettement rassemblé. On lave avec une dissolution saturée de sulfate de potasse, qui enlève au sulfate double de thorine les dernières parties du sel double de l'yttria. Il faut ensuite, pour doser les deux bases, décomposer les sulfates par fusion avec de la potasse caustique.

Yttria.
Thorine.

§ 3. — Minéraux de Yttria.

L'yttria entre dans la composition d'un certain nombre d'espèces minérales, qui toutes sont assez rares, et ne se rencontrent que dans un petit nombre de localités, en Suède, en Norvège et au Groënland. Ce sont : le phosphate, le fluorure, le tantalate, le titanate et le silicate. Les analyses de ces minéraux présentent des difficultés à peu près insurmontables : nous exposerons seulement quelques-unes des méthodes proposées jusqu'à présent ; nous devons prévenir nos lecteurs qu'aucune d'elles ne nous paraît pouvoir conduire à des résultats exacts.

PHOSPHATE D'YTTRIA.

Le phosphate d'yttria existe en Norvège et en Suède, en cristaux mal définis, disséminés dans un granite à grains fins. La forme primitive des cristaux paraît être un prisme à base car-

rée, dans lequel le rapport du côté de la base à la hauteur est d'environ 5 : 4; les cristaux prismatiques sont ordinairement surmontés d'un octaèdre; la couleur est le jaune plus ou moins foncé; la dureté est à peine égale à celle du spath fluor; la densité est comprise entre 4,54 et 4,60.

Le phosphate d'yttria n'est pas sensiblement attaqué par les acides azotique et chlorhydrique; il dégage un peu d'acide fluorhydrique lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique concentré après l'avoir réduit en poudre impalpable, mais l'action de l'acide sulfurique n'est pas complète, le fluorure seul est entièrement décomposé.

L'analyse d'un échantillon de phosphate d'yttria a donné les nombres suivants :

Yttria.....	62,25
Oxyde de fer.....	2,50
Acide phosphorique.....	33,60
Fluor.....	0,65
	<hr/>
	99,00

Ces nombres ne conduisent à aucune formule suffisamment simple; cependant, en réfléchissant aux difficultés que présente l'analyse du minéral, on est tenté de représenter sa composition par la formule $PbO^3 + 3YtO$, qui se traduit par les nombres suivants :

Yttria.....	62,80
Acide phosphorique.....	37,20
	<hr/>
	100,00

En comparant cette composition aux résultats donnés par l'analyse du phosphate naturel, on voit que la principale différence est dans la proportion de l'acide phosphorique : cette différence n'est pas tellement grande, qu'elle ne puisse être attribuée aux erreurs commises dans la séparation de l'yttria et de l'acide.

Nous n'avons pas à insister de nouveau sur l'analyse du phosphate; nous avons donné précédemment le détail de toutes les opérations (page 492).

FLUORURE D'YTTRIUM. — YTTROCÉRITE.

Ce minéral existe en Norvège, en petites masses compactes disséminées dans la pegmatite. On n'a pas encore trouvé de cristaux un peu nets, mais on distingue quelquefois dans le minéral des clivages parallèles aux faces d'un dodécaèdre rhomboïdal, ce qui porte à penser que la forme primitive est le cube. La couleur est assez variable, depuis le bleu presque blanc jusqu'au bleu violacé; la densité est comprise entre les nombres 3,45 et 4,00; la dureté est seulement un peu supérieure à celle du spath fluor. L'yttrrocérite est partiellement attaquée par les acides azotique et chlorhydrique; elle l'est facilement et complètement par l'acide sulfurique concentré.

L'yttrrocérite contient des silicates et des fluorures d'yttrium, de cérium, de calcium et de fer. L'analyse ne permet pas de reconnaître quels métaux et quels oxydes se trouvent à l'état de fluorures et à l'état de silicates : il est impossible de représenter par une formule simple la composition de ce minéral complexe.

Les diverses analyses qui ont été faites ont donné des nombres trop différents pour qu'il soit possible d'expliquer les divergences par des erreurs commises dans les séparations et dans les dosages. On doit admettre que l'yttrrocérite est un mélange en proportions très-variables de divers fluorures d'yttrium, de cérium, de calcium, avec un silicate qui est probablement le feldspath de la pegmatite. Dans cette hypothèse les analyses devraient indiquer encore la présence de l'alumine et des alcalis. Ces oxydes n'ont pas encore été signalés, mais peut-être n'ont-ils pas été cherchés avec attention.

Nous ne citerons aucun des résultats numériques donnés pour la composition de l'yttrrocérite; nous indiquerons seulement la marche qu'il convient de suivre pour l'analyse, en supposant que le minéral est un mélange de fluorures, d'yttrium, de cérium, de calcium, et d'un silicate contenant de l'alumine, de la potasse et de l'oxyde de fer.

L'analyse exige au moins deux opérations : l'une est consacrée principalement au dosage du fluor, à l'évaluation approchée de la silice et de l'alumine, à la détermination de l'yttria, de l'oxyde de cérium, de l'oxyde de fer et de la chaux : dans la seconde on cherche à doser l'alcali, l'alumine et la silice.

PREMIÈRE OPÉRATION. — On mélange aussi intimement que possible 2 grammes du minéral, parfaitement porphyrisé, avec 2 grammes de silice, et 15 ou 16 grammes de carbonate de soude pur. On chauffe le mélange jusqu'au rouge dans un creuset de platine; on maintient les matières en fusion pendant au moins une demi-heure, en ayant soin d'agiter presque constamment avec la spatule. On détache ensuite la matière du creuset, on la concasse en petits fragments, on la traite par l'eau bouillante, et on lave longtemps la partie insoluble.

On a dans la liqueur : le carbonate alcalin en excès; le fluor à l'état de fluorure de sodium; une partie de la silice et de l'alumine à l'état de silicate et d'aluminate de soude. La partie insoluble renferme : le reste de la silice et de l'alumine, combinées avec une certaine proportion d'alcali; les oxydes de fer et de cérium, l'yttria, et enfin la chaux, qui se trouve à l'état de carbonate.

Traitement de la dissolution. — On ajoute d'abord à la liqueur, et très-progressivement, assez d'acide azotique pour saturer à peu près exactement le carbonate alcalin, et on laisse en repos pendant plusieurs jours; on verse ensuite une dissolution étendue de carbonate d'ammoniaque, et on laisse de nouveau en repos pendant deux ou trois jours. En opérant ainsi, on a pour but de séparer le plus possible la silice et l'alumine que contient la dissolution (voir vol. I, chap. x). On n'atteint pas exactement le résultat désiré, et on est obligé de négliger la petite quantité d'alumine et de silice qui restent dissoutes : on opère comme si la liqueur ne renfermait plus que du fluorure de sodium, des azotates et des carbonates de soude et d'ammoniaque. On sépare le dépôt de silice et d'alumine après l'avoir lavé par décantation; on évalue les deux corps par les procédés ordinaires, c'est-à-dire en traitant par l'acide chlorhydrique, évaporant à sec, reprenant par le même acide, et précipitant l'alumine par l'ammoniaque.

Dans la dissolution ammoniacale on précipite le fluor par un sel de chaux, et on pèse le fluorure de calcium; on vérifie le dosage du fluor en transformant le fluorure de calcium en sulfate de chaux. Pour les détails de ces opérations, nous renvoyons au chapitre du fluor.

Traitement de la partie insoluble. — La partie insoluble dans l'eau est d'abord attaquée par l'acide azotique; la liqueur est évaporée à siccité, le résidu desséché à 97 ou 98 degrés, et repris

par l'acide azotique. On sépare ainsi la silice; on la pèse après l'avoir lavée, séchée et calcinée. En ajoutant son poids à celui de la silice qui a été séparée de la dissolution par l'acide azotique et par le carbonate d'ammoniaque, en tenant compte des deux grammes de silice qui ont été mélangés avec le minéral avant la fusion avec le carbonate alcalin, on obtient une approximation douteuse pour l'acide silicique contenu dans la matière mise en expérience. Le nombre obtenu est trop faible, car les causes de perte sont nombreuses, ainsi que nous l'avons déjà exposé dans notre premier volume.

La liqueur azotique contient : l'yttria, l'oxyde de cérium, la chaux, l'oxyde de fer, l'alumine, et de plus une petite quantité d'alcalis. On l'évapore à une douce chaleur, dans le but d'expulser la plus grande partie de l'acide azotique libre; puis on étend d'eau, et on verse un petit excès d'oxalate d'ammoniaque dans la liqueur faiblement acide. Il se forme un précipité qui contient la totalité de l'oxyde de cérium et de l'yttria, et seulement une partie de la chaux; l'alumine, l'oxyde de fer, et une portion de la chaux restent en dissolution. Il est inutile de tenir compte des alcalis, qui sont en proportion trop faible pour influencer sur les opérations.

Pour séparer et doser l'alumine, l'oxyde de fer et la chaux, qui se trouvent en dissolution, il faut commencer par décomposer l'acide oxalique par évaporation à sec et calcination modérée. On traite ensuite le mélange d'oxydes et de carbonate de chaux par l'acide azotique, on évapore à sec, on chauffe le résidu à 180 degrés, et on reprend par l'azotate d'ammoniaque; la chaux seule se dissout. On conserve la liqueur pour la réunir à celle qui sera obtenue plus tard, et qui contiendra le reste de la chaux.

L'alumine et l'oxyde de fer, restés insolubles dans l'azotate d'ammoniaque, sont calcinés et pesés. On procède ensuite à leur séparation en suivant la méthode que nous avons déjà indiquée : réduction par l'hydrogène, traitement par l'eau froide très-faiblement acidulée, peroxydation du fer, précipitation par l'ammoniaque, pesée du peroxyde de fer, et enfin calcul de l'alumine par différence.

La détermination de l'oxyde de fer est assez exacte, celle de l'alumine est assez incertaine; l'alumine est d'ailleurs, comme la silice, divisée en deux parties, et on n'est pas du tout certain de précipiter la totalité de l'alumine par le carbonate d'ammoniaque

dans la première dissolution, dans laquelle on cherche à doser le fluor.

Les oxalates d'yttria, d'oxyde de cerium et de chaux, sont d'abord calcinés assez fortement pour que l'acide oxalique soit entièrement décomposé ; les oxydes sont dissous dans l'acide azotique, et la liqueur traitée par l'ammoniaque : l'oxyde de cerium et l'yttria précipitent complètement, en entraînant un peu de chaux. Il faut les laver, les redissoudre dans l'acide azotique, et recommencer la précipitation par l'ammoniaque. Il serait même prudent de faire encore une troisième dissolution dans l'acide azotique, et une troisième précipitation par l'ammoniaque. On réunit toutes les liqueurs ammoniacales qui contiennent la chaux, on les traite par l'oxalate d'ammoniaque, et on dose la chaux à l'état caustique.

Il reste à séparer l'yttria et l'oxyde de cérium, obtenus à peu près purs à la suite des précipitations successives par l'ammoniaque : on les dissout dans l'acide azotique, en employant le moindre excès possible d'acide, puis on précipite le cérium par le sulfate de potasse, employé en dissolution très-concentrée, et en grand excès. Par des lavages un peu prolongés avec le sulfate de potasse on arrive à dissoudre à peu près entièrement l'yttria, en laissant assez nettement insoluble le sulfate double de cérium et de potasse. Nous indiquerons dans le troisième volume de quelle manière on peut arriver à doser l'oxyde de cerium dans le sel double ; nous nous occuperons seulement de l'yttria.

On traite les liqueurs par la potasse en grand excès, et on fait chauffer longtemps à l'ébullition ; le précipité, lavé longtemps à l'eau bouillante, retient encore un peu d'acide sulfurique ; il faut le purifier par fusion avec la potasse caustique, et par de nouveaux lavages à l'eau bouillante, répétés avant et après dessiccation à 100 degrés et pulvérisation.

Après toutes ces opérations on peut enfin sécher l'yttria, la calciner et la peser. Quant à l'exactitude de son dosage, elle dépend exclusivement de l'habileté du chimiste et des soins qu'il apporte à toutes ces opérations longues et délicates.

SECONDE OPÉRATION. — Dans la série des opérations que nous venons d'exposer, on n'obtient qu'une approximation douteuse pour la silice et pour l'alumine ; il est impossible de déterminer la po-

tasse ; il est donc nécessaire de consacrer une autre partie du minéral au dosage de l'alcali, et de chercher dans ces opérations à obtenir des nombres plus exacts pour la silice et pour l'alumine.

On fait un mélange parfaitement intime de 2 grammes du minéral porphyrisé avec 4 grammes de carbonate de baryte pur, ou bien avec la quantité correspondante de chaux caustique, lorsqu'on ne peut pas se procurer du carbonate de baryte d'une pureté absolue. On chauffe le mélange au rouge très-vif pendant une heure environ, dans un creuset de platine ; on sépare la matière du creuset ; lorsqu'elle est refroidie on la pulvérise, si elle est un peu agglomérée, puis on la traite par l'acide azotique très-étendu. Lorsque l'attaque paraît terminée, on évapore lentement à sec, on chauffe le résidu à 98 degrés environ, et on reprend par l'acide azotique.

Le silicate et les fluorures sont rendus attaquables par l'acide azotique à la suite de la calcination prolongée avec la baryte ou la chaux en excès ; la matière retirée du creuset de platine se dissout en entier dans l'acide, ou bien elle laisse déposer une partie de la silice. Il est utile d'étendre de beaucoup d'eau, et de laisser la dissolution en repos pendant plusieurs jours, afin de séparer le plus possible de la silice : on doit recevoir la silice sur un filtre, et ne soumettre à l'évaporation que la liqueur claire.

Il est facile de comprendre l'utilité de cette précaution en réfléchissant aux actions qui ont lieu pendant l'évaporation. Lorsqu'on évapore à sec la liqueur acide il y a toujours décomposition partielle des fluorures, avec production d'acide fluorhydrique : cet acide agit énergiquement sur la silice contenue en dissolution, ou en suspension. Il y a donc nécessairement perte de silice pendant l'évaporation, et la perte est certainement plus forte lorsque la liqueur contient beaucoup de silice, c'est-à-dire quand on n'a pas eu soin de séparer, avant l'évaporation, la silice qui s'est déposée.

On réunit pour la pesée la silice séparée de la liqueur azotique très-étendue, et celle qui est restée insoluble dans l'acide azotique après l'évaporation à sec. Le nombre obtenu est probablement moins inexact que celui de la première série d'opérations ; mais il est encore certainement trop faible, puisqu'il est impossible d'éviter la formation d'une certaine quantité d'acide hydrofluosilicique.

La liqueur azotique contient toutes les bases du minéral, plus une portion considérable de baryte ou de chaux ; elle renferme la plus grande partie du fluor. On évapore cette liqueur dans une capsule de platine, après lui avoir ajouté une quantité d'acide sulfurique suffisante pour décomposer tous les sels qu'elle contient : on chauffe le résidu au rouge sombre, tant qu'il se dégage des vapeurs d'acide sulfurique ; on laisse refroidir, et on traite par l'eau. On a dans la liqueur l'alcali, l'alumine, avec un peu de chaux, d'yttria, d'oxyde de cérium et d'oxyde de fer : toutes les bases dissoutes se trouvent à l'état de sulfates.

On acidifie cette liqueur par l'acide azotique, et on précipite l'acide sulfurique par l'azotate de baryte. Après avoir séparé le sulfate de baryte (il est nécessaire de le purifier avec le même soin que s'il s'agissait de doser l'acide sulfurique), on précipite l'alumine, l'yttria, l'oxyde de cérium et l'oxyde de fer par l'ammoniaque. Le précipité entraîne une certaine quantité de chaux, de baryte et d'alcali ; on doit d'abord le laver à l'eau bouillante, puis le dissoudre dans l'acide azotique, et recommencer la précipitation par l'ammoniaque.

On doit admettre alors que la totalité de la potasse se trouve dans les liqueurs ammoniacales avec la chaux et la baryte ; on procède au dosage de l'alcali par l'une des méthodes précédemment indiquées ; la plus simple est la suivante : on précipite la chaux et la baryte par l'oxalate d'ammoniaque, on sépare le précipité par filtration ; on évapore la liqueur à sec, en ajoutant de temps en temps de l'acide oxalique pur ; on chauffe au rouge le résidu de l'évaporation ; on pèse la potasse à l'état de carbonate, en opérant dans une capsule de platine tarée d'avance avec exactitude. Il ne peut rester avec le carbonate de potasse qu'un peu de carbonate de baryte, car cette base n'est pas très-nettement précipitée par l'oxalate d'ammoniaque.

Il est facile d'examiner le carbonate alcalin, après l'avoir pesé, de vérifier s'il contient une quantité dosable de carbonate de baryte, et, dans ce cas, de corriger le poids obtenu. Cette correction n'est cependant pas utile, car on perd certainement une proportion très-notable de l'alcali dans les nombreuses opérations qui précèdent la pesée du carbonate, et la perte n'est pas compensée par le carbonate de baryte qui peut rester avec le carbonate de potasse.

Il faut, enfin, déterminer l'alumine dans le précipité produit par l'ammoniaque ; on le dissout dans l'acide azotique, en n'employant que la quantité d'acide strictement nécessaire pour obtenir la dissolution ; dans cette liqueur on précipite l'yttria et l'oxyde de cérium par l'oxalate d'ammoniaque. Il ne reste dans la dissolution que l'alumine, l'oxyde de fer et l'ammoniaque. On évapore à sec, on calcine et on pèse le résidu, qui contient l'alumine et l'oxyde de fer ; on sépare les deux oxydes par la méthode déjà indiquée, réduction par l'hydrogène, etc. On pèse le peroxyde de fer, et par différence on obtient l'alumine. Cette détermination n'est pas encore très-exacte en raison du grand nombre d'opérations qu'on est obligé de faire avant de peser les deux oxydes, mais elle donne pour l'alumine une approximation plus certaine que celle qui peut être obtenue dans la première série d'opérations.

On voit d'après ce qui précède combien l'analyse de l'yttrrocérite est compliquée par le mélange intime du feldspath ; on déterminerait avec bien plus de facilité, et surtout avec plus d'exactitude, la composition de l'espèce minérale pure, contenant seulement des fluorures d'yttrium, de cérium et de calcium.

TANTALATES ET TITANATES D'YTTRIA.

On distingue plusieurs variétés de minéraux contenant de l'yttria et des acides titanique et tantalique ; l'*yttrrotantalite* et la *fe-gusonite* ne contiennent pas ou ne renferment que très-peu d'acide titanique ; l'*euxenite* contient les deux acides.

YTTRROTANTALITE. — Cette espèce minérale n'a encore été signalée que dans un très-petit nombre de localités ; elle a été trouvée pour la première fois à *Ytterby*, en grains, en noyaux ou en veinules, dans une roche feldspathique et micacée. Sa couleur est assez variable, du jaune brunâtre ou légèrement verdâtre au brun presque noir ; sa texture est faiblement lamellaire, et on n'a pas rencontré de cristaux un peu nets : sa dureté est un peu plus grande que celle du spathfluor ; sa densité est comprise entre 5.40 et 5.88.

L'yttrrotantalite n'est pas sensiblement attaquée par les acides, elle ne l'est pas non plus par les dissolutions alcalines. Après fu-

sion avec les alcalis caustiques et les carbonates alcalins elle devient attaquable par les acides. Le bisulfate d'ammoniaque l'attaque difficilement. L'action du bisulfate de potasse est plus complète et plus facile : il faut cependant que le minéral soit parfaitement porphyrisé pour que tous les corps contenus passent à l'état de sulfates, même par une fusion prolongée avec un grand excès de bisulfate de potasse.

Les analyses faites jusqu'à présent ont signalé dans l'yttritan-talite les acides tantalique et tungstique, l'oxyde d'étain, l'oxyde de fer, l'oxyde d'urane, la chaux et l'yttria.

FERGUSONITE. — Ce minéral a été trouvé près du cap *Farewell*. au Groënland ; il se présente en cristaux ou en petites masses à texture cristalline, d'un brun presque noir ; la forme primitive est le prisme droit à base carrée, dans lequel la hauteur est à peu près double du côté de la base ; les cristaux offrent tous d'assez nombreuses modifications. La fergusonite raye difficilement le verre ; sa densité est de 5,84.

Elle est inattaquable par les acides et par les dissolutions alcalines ; mais elle est attaquée par voie sèche (après porphyrisation) par les alcalis caustiques, par les carbonates et par les bisulfates alcalins, et par le bisulfate d'ammoniaque. Elle contient : de l'acide tantalique et de l'yttria ; quelques centièmes d'oxyde de cérium et de zircon ; puis des traces ou de très-petites quantités d'oxydes d'étain, de fer et d'urane.

EUXÉNITE. — Ce minéral provient de Norvège ; il se trouve en petites masses amorphes, de couleur brune très-foncée, à cassure conchoïde ; sa densité est 4,60. Il est, comme les précédents, inattaquable par les acides et par les dissolutions alcalines, et complètement attaqué par voie sèche par les alcalis, par les carbonates alcalins et par les bisulfates. Sa composition est très-complexe ; les résultats des analyses qui ont été faites jusqu'à présent portent à considérer l'euxénite comme un mélange de tantalate et de titanate d'yttria, contenant des oxydes d'urane et de cérium, un peu de chaux et de magnésie.

Nous citerons quelques exemples numériques de la composition de ces trois espèces minérales :

	Yttrotantalite noir.	Fergusonite.	Ruxénite.
Acide tantalique.....	57,60.....	47,75.....	49,55
Acide titanique.....	»	»	8,00
Yttria.....	25,25.....	42,25.....	25,15
Oxyde d'urane.....	0,75.....	0,65.....	6,25
Oxyde de cérium.....	»	4,65.....	3,05
Oxyde de fer.....	5,50.....	0,55.....	traces.
Oxyde d'étain.....	0,15.....	1,10.....	»
Zircone.....	»	3,00.....	»
Acide tungstique.....	8,50.....	»	»
Chaux.....	5,25.....	»	2,50
Magnésie.....	»	»	0,25
Eau.....	»	»	4,00
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,00.....	99,85.....	98,75

ANALYSE. — L'analyse de ces minéraux est très-longue et difficile ; on ne doit pas s'attendre à obtenir des résultats exacts, mais tout au plus une indication approximative sur la proportion des différents corps. L'analyse doit du reste être conduite de la même manière pour les trois espèces minérales ; il faut toujours chercher à séparer et à doser : les acides tantalique, titanique et tungstique ; l'oxyde d'étain, les oxydes de fer¹, de cérium et d'urane ; l'yttria, la zircone, la chaux et la magnésie. Il faut toujours, s'assurer par calcination dans un tube, si le minéral contient de l'eau, et dans ce cas l'évaluer approximativement par calcination dans un creuset de platine. Laissons de côté la détermination de l'eau, pour laquelle on obtient une exactitude à peu près suffisante par la perte de poids que subit le minéral chauffé au rouge vif ; occupons-nous seulement des séparations et des dosages des bases et des acides.

Le minéral est d'abord porphyrisé, il est même prudent de chercher à obtenir par lévigation une poudre tout à fait impalpable. Comme il s'agit de séparer un assez grand nombre de corps, parmi lesquels plusieurs sont en proportion assez faible, on doit prendre pour l'analyse au moins 3 grammes de matière.

On la fait fondre au creuset de platine avec 5 ou 6 parties de bisulfate de potasse, et on chauffe jusqu'à ce que toutes les matières soient en fusion parfaite ; on doit distinguer le fond du creuset absolument comme s'il ne contenait que de l'eau. On laisse alors refroidir au rouge sombre, et on plonge brusquement le creuset dans un volume un peu considérable d'eau froide. Ainsi

¹ Ces trois espèces minérales contiennent, en outre, un peu d'oxyde de manganèse.

que nous l'avons déjà dit, cet artifice a simplement pour but de permettre la séparation facile de la matière et du creuset; on enlève ce dernier et on le lave avec soin. On fait ensuite chauffer le liquide à l'ébullition jusqu'à ce que le culot soit complètement désagrégé; il faut alors ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique à la liqueur, et chauffer de nouveau pendant plusieurs heures à l'ébullition.

On laisse ensuite refroidir jusqu'à ce que la partie insoluble soit parfaitement rassemblée; on décante et on lave à plusieurs reprises par décantations la matière qui n'est pas dissoute; on doit employer chaque fois de l'eau légèrement acidulée par l'acide sulfurique, et chauffer pendant quelque temps à l'ébullition. Les liqueurs sulfuriques décantées contiennent les oxydes de fer, de cérium et d'urane; l'yttria; la chaux; la magnésie; la plus grande partie de la zirconie. La partie insoluble renferme la totalité des acides tantalique, titanique, tungstique et stannique, combinés, au moins en partie, avec l'acide sulfurique, et retenant une proportion plus ou moins faible de toutes les bases qui ont été dissoutes.

Pour obtenir plus de netteté dans la séparation des bases et des acides, on doit faire fondre de nouveau la partie insoluble avec 2 ou 3 fois son volume de bisulfate de potasse, traiter la matière fondue par l'eau, chauffer longtemps à l'ébullition, et laver plusieurs fois par décantation la nouvelle partie insoluble; il faut encore employer pour les lavages de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et chauffer chaque fois pendant plusieurs heures jusqu'à l'ébullition.

Partie insoluble. — Nous passerons très-rapidement sur l'analyse de cette partie insoluble. Nous exposerons plus tard les difficultés que présentent les séparations des acides et de l'oxyde d'étain. On met cette matière en suspension dans l'eau, on ajoute de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque; on laisse ces réactifs agir pendant plusieurs heures, en ayant soin d'agiter presque constamment. L'ammoniaque et le sulfhydrate dissolvent l'oxyde d'étain et l'acide tungstique; les acides tantalique et titanique restent insolubles.

C'est à ce moment qu'on peut reconnaître si les attaques par le bisulfate, et les lavages par décantation, ont conduit à une séparation à peu près nette des bases et des acides; si, en effet, les

acides retiennent une partie des oxydes contenus dans le minéral, l'oxyde de fer qui reste avec les acides passe à l'état de sulfure au contact du sulfhydrate ; les acides titanique et tantalique sont colorés en noir ou en gris plus ou moins foncé. Lorsque ces acides sont à peu près blancs, on peut admettre que l'action du bisulfate a été suffisamment complète ; dans le cas contraire, l'analyse est manquée, l'examen de la liqueur et celui de la partie insoluble ne peuvent servir qu'à des recherches qualitatives. Admettons que les deux acides ne se colorent pas notablement dans le sulfhydrate ; on reçoit les acides sur un filtre, on les lave avec de l'eau chargée de sulfhydrate, puis on sèche, on calcine très-fortement, et on pèse ensemble l'acide titanique et l'acide tantalique.

On cherche ensuite à séparer l'acide titanique par fusion avec du bisulfate de potasse, et par traitement à l'eau froide ; la séparation n'est pas nette, et on n'obtient pour l'acide tantalique qu'une approximation douteuse.

On décompose le sulfhydrate d'ammoniaque par l'acide sulfurique très-faible, ce qui précipite l'étain et le tungstène à l'état de sulfures, en même temps que du soufre libre. La précipitation complète des deux métaux réussit difficilement, principalement pour le tungstène, dont le sulfure n'est pas très-nettement insoluble dans l'eau et dans les liqueurs acides. Les deux sulfures, mélangés de soufre, sont ensuite transformés en oxydes par grillage ; l'oxyde d'étain est réduit par l'hydrogène, et l'étain métallique est séparé de l'oxyde de tungstène par un acide faible.

Toutes ces opérations sont très-déliçates, mais leur discussion nous entraînerait dans des détails qui seront mieux à leur place dans la quatrième partie.

Traitement de la dissolution sulfurique. — Avant de chercher à séparer les oxydes que renferme cette dissolution, il importe de se débarrasser de l'acide sulfurique. On ajoute à la liqueur, dont le volume est nécessairement considérable, un excès assez grand de carbonate de potasse pur, on évapore lentement à sec, en terminant l'évaporation dans une capsule de platine, et on chauffe le résidu au rouge vif pendant au moins une demi-heure. On laisse refroidir et on traite par l'eau ; on dissout l'excès de carbonate alcalin, l'acide sulfurique à l'état de sulfate de potasse, et de plus une partie de l'oxyde d'urane. La matière insoluble renferme l'yttria, la zircone, la magnésie, la chaux à l'état de

carbonate, l'oxyde de fer, l'oxyde de cérium, et le reste de l'oxyde d'urane.

On acidifie la dissolution par l'acide azotique, et dans la liqueur acide on verse de l'ammoniaque en excès ; s'il se produit un précipité d'uranate d'ammoniaque, on le lave par décantation et on le réunit à la partie insoluble.

La partie insoluble dans l'eau, après la fusion avec le carbonate alcalin, est dissoute dans l'acide azotique concentré, et la liqueur est traitée par l'ammoniaque en grand excès. On chauffe à l'ébullition jusqu'à ce que le précipité soit bien rassemblé ; on le lave par décantations, puis on le redissout dans l'acide azotique et on répète la précipitation par l'ammoniaque et le lavage du précipité par décantations.

On sépare ainsi à peu près nettement la chaux et la magnésie, qui restent en dissolution ; l'yttria, la zirconne, l'oxyde de cérium, l'oxyde de fer, l'oxyde d'urane, sont insolubles dans l'ammoniaque, et ne retiennent qu'une proportion presque négligeable de chaux et de magnésie ; on peut du reste obtenir une séparation encore plus nette des terres alcalines en recommençant une troisième fois la dissolution dans l'acide azotique et la précipitation par l'ammoniaque.

Dans la liqueur ammoniacale on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et ensuite la magnésie par le phosphate de soude : on dose la chaux à l'état caustique, et la magnésie à l'état de phosphate $\text{PO}^5 + 2\text{MgO}$.

Le précipité produit par l'ammoniaque est calciné très-fortement, et soumis ensuite à l'action réductrice d'un courant d'hydrogène sec et pur ; l'action de l'hydrogène ramène le fer à l'état métallique, l'oxyde d'urane à l'état de protoxyde ; il est sans action sur l'yttria et sur la zirconne.

Après refroidissement dans l'hydrogène, on traite la matière par l'eau et par l'acide chlorhydrique. Cet acide dissout le fer métallique, et les traces de chaux et de magnésie, qui n'ont pas été séparées par les précipitations successives par l'ammoniaque ; il dissout également l'oxyde de cérium et l'yttria. Il laisse insolubles la totalité de la zirconne et le protoxyde d'urane.

En traitant la partie insoluble par l'acide azotique, on dissout aisément l'urane, dont le dosage ne présente pas de difficultés, puisqu'il est seul en dissolution. La zirconne insoluble est séchée,

calcinée et pesée ; son dosage n'est cependant pas très-exact, mais l'incertitude provient de la difficulté qu'on éprouve à séparer la zircone des acides tantalique, titanique et tungstique ; la séparation de la zircone et des autres bases est très-nette, car la zircone devient tout à fait insoluble dans les acides azotique et chlorhydrique après une calcination prolongée.

La liqueur chlorhydrique contenant l'oxyde de fer, l'oxyde de cérium et l'yttria, avec des traces de chaux et de magnésie, est traitée comme nous l'avons indiqué précédemment au sujet de l'analyse de l'ytrocérite.

GADOLINITE.

Ce minéral a été trouvé pour la première fois à *Ytterby*, en Suède, dans une carrière de feldspath ; on l'a signalé depuis dans un petit nombre de localités.

Il se présente en masses compactes, presque noires, d'un éclat un peu résineux ; il est assez dur pour rayer le verre ; sa densité est un peu variable, de 4,150 à 4,240 ; il est très-rarement cristallisé ; les cristaux imparfaits qui ont été examinés dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique.

La gadolinite est un silicate anhydre dont les bases sont l'yttria, l'oxyde de cérium, la glucyne et l'oxyde de fer. Il est inattaquable par les acides azotique et chlorhydrique, mais il est complètement attaqué par eux après avoir été chauffé au rouge avec les alcalis caustiques, les carbonates alcalins, la chaux, la baryte, etc. Les nombres obtenus dans les diverses analyses qui ont été faites jusqu'à présent ne sont pas très-concordants ; dans plusieurs d'entre elles la présence de la glucyne n'est pas signalée. Nous donnons dans le tableau suivant quelques résultats numériques des analyses faites sur la gadolinite de *Brodbo*, de *Fimbo* et d'*Ytterby*.

Silice.	25,50.....	24,00.....	24,50
Yttria.....	45,00.....	45,50.....	45,60
Protoxyde de cérium.....	17,60.....	18,00.....	4,70
Protoxyde de fer.....	11,40.....	12,50.....	13,00
Glucyne.....	»	»	10,60
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,50.....	100,00.....	98,20

ANALYSE. — L'analyse de la gadolinite offre moins de difficultés

que celle des minéraux de l'yttria que nous venons d'examiner. Après l'avoir porphyrisée, on en pèse exactement 2 grammes ; on les mélange intimement avec 8 grammes de carbonate de potasse pur, et on fait fondre ce mélange au creuset de platine. On sépare le creuset, puis on traite la matière par l'acide azotique, on évapore à sec, et on reprend par le même acide. On pèse avec les précautions ordinaires la silice restée insoluble. Dans la liqueur azotique, dans laquelle on sature la plus grande partie de l'acide libre par l'ammoniaque, on verse une dissolution concentrée d'oxalate d'ammoniaque ; on fait chauffer à l'ébullition jusqu'à ce que le précipité soit parfaitement rassemblé ; on laisse refroidir, et on lave le précipité par décantations.

La liqueur faiblement acide contient la glucyne et l'oxyde de fer ; le précipité renferme l'yttria et l'oxyde de cérium.

Pour doser la glucyne et l'oxyde de fer on évapore à sec la liqueur azotique, on calcine très-fortement le résidu, et on le pèse ; on soumet ensuite la matière calcinée à l'action de l'hydrogène. On dissout le fer métallique dans l'eau acidulée par quelques gouttes d'acide azotique, et dans cette liqueur acide, préalablement chauffée avec l'acide azotique dans le but de peroxyder le fer, on précipite le peroxyde de fer par l'ammoniaque. On pèse le peroxyde de fer calciné, et on évalue la glucyne par différence, en comparant le poids du peroxyde de fer à la somme des poids de la glucyne et de l'oxyde de fer.

Le précipité d'oxalates de cérium et d'yttria est d'abord calciné fortement ; les oxydes sont ensuite dissous dans l'acide azotique ; la majeure partie de l'acide libre est saturée par la potasse ; puis l'oxyde de cérium est précipité par le sulfate de potasse, employé en dissolution saturée. On dose ensuite l'oxyde de cérium et l'yttria, dans le précipité et dans la liqueur, après avoir séparé l'acide sulfurique par la potasse caustique.

La principale incertitude que laisse l'analyse, ainsi conduite, résulte de la difficulté qu'offre la séparation de l'yttria et de l'oxyde de cérium par le sulfate de potasse.

FIN DE LA DEUXIÈME PARTIE.

TROISIÈME PARTIE.

APPLICATIONS.

ANALYSE DES GAZ ET DES EAUX MINÉRALES.

CONSIDÉRATIONS

SUR LES MATÉRIAUX EMPLOYÉS DANS LES CONSTRUCTIONS.

EXAMEN DES TERRES VÉGÉTALES,

DES AMENDEMENTS ET DES ENGRAIS.

TROISIÈME PARTIE.

APPLICATIONS,

CHAPITRE I.

ANALYSE DES GAZ.

L'examen des gaz est une des applications les plus importantes de l'analyse chimique, et cependant on ne peut citer qu'un bien petit nombre de savants qui se soient livrés, sur ce sujet, à des recherches sérieuses et suffisamment prolongées. On possède des appareils ingénieux, des méthodes rapides et sûres, pour déterminer la composition de l'air atmosphérique, et celle de quelques mélanges gazeux très-simples. On n'a, au contraire, que des expériences assez discutables pour les analyses qui présentent l'intérêt le plus grand aux ingénieurs, par exemple, celles de l'air des mines, celles des gaz qui se dégagent du sel gemme, de certaines couches de houille, de terrains divers, celles des produits gazeux des appareils métallurgiques.

Il est vrai que ces questions présentent des difficultés à peu près insurmontables ; les difficultés proviennent en partie de l'imperfection des méthodes proposées jusqu'à présent pour reconnaître, pour séparer, et pour évaluer les gaz mélangés ; mais la principale difficulté est certainement l'hétérogénéité des mélanges gazeux. Elle est telle, que souvent on ne sait pas comment il faut opérer pour prélever une *prise d'essai*, dont l'analyse, exacte ou seulement approchée, puisse donner des résultats utiles ; et même dans la plupart des cas on n'arrive pas à compenser le défaut d'homogénéité des mélanges gazeux en multipliant les prises d'essais et les analyses, dans le but de prendre la moyenne des résultats.

Citons quelques exemples des difficultés qu'offre la prise d'essai des gaz.

Premier exemple. — Air des mines de houille. — Dans toutes les mines de houille, activement exploitées, le renouvellement de l'air est l'objet de l'attention spéciale des ingénieurs : pour l'airage, la mine est divisée en plusieurs quartiers ; dans chacun d'eux l'air extérieur arrive par un puits, ou par une galerie, parcourt une étendue souvent considérable de chantiers et de galeries, et sort avec une vitesse assez grande, déterminée par l'appel d'un foyer ou d'un ventilateur. Dans son trajet l'air perd une partie de son oxygène, il se charge de divers gaz étrangers, qui sont produits par la respiration des hommes et des chevaux, par la combustion des lampes, quelquefois par l'explosion des coups de mines ; il entraîne les gaz divers, hydrogènes carbonés, acide carbonique, etc., qui se dégagent irrégulièrement du charbon, du terrain lui-même, ou des vieux travaux. Il contient de la vapeur d'eau quelquefois à saturation, mais presque toujours en proportion très-variable avec l'état des chantiers et des galeries, variable surtout avec la température, qui est souvent fort élevée dans le voisinage des quartiers en feu.

La production de l'acide carbonique présente beaucoup d'irrégularité, car la position des hommes avec leurs lampes, et celle des chevaux, changent presque à chaque instant. Le même gaz, lorsqu'il se dégage du terrain lui-même, arrive dans les travaux par des fissures dont la place et les dimensions varient continuellement, à mesure que les ouvriers poussent avec plus ou moins d'activité l'abatage de la houille ou l'avancement des galeries. Une irrégularité plus grande encore se manifeste par le dégagement des hydrogènes carbonés, infiniment plus dangereux que l'acide carbonique. Ces gaz sont produits très-souvent par la fermentation de la houille elle-même, laissée dans les remblais ; mais ils existent aussi, emprisonnés à une forte pression, dans les fissures de la houille, ou bien accumulés dans des travaux anciens ; et dans ce cas, ils font irruption brusque ou lente dans les chantiers, lorsque l'abatage du charbon établit la communication avec ces fissures remplies de gaz condensés, ou bien avec les vieux travaux. Des observations analogues peuvent être faites pour les gaz provenant des quartiers incendiés ; ils ne pénètrent dans les chantiers que par les fissures des maçonneries et des

terrains ; leur arrivée est nécessairement irrégulière et très-variable.

Tous les gaz de densités différentes, qui sont produits dans les travaux, ou qui viennent se réunir au courant d'air, ne se mélangent pas rapidement avec l'air atmosphérique : les plus légers, l'hydrogène carboné et l'oxyde de carbone, ont une grande tendance à se rassembler dans les parties les plus élevées des galeries et des chantiers, tandis que l'acide carbonique tend toujours à tomber et à rester dans les parties les plus basses. Ils ne peuvent être entraînés que par des dispositions spéciales, et par une grande activité donnée au courant d'air arrivant de l'extérieur. Les précautions que prennent les ingénieurs pour assurer l'entraînement rapide et complet de tous les gaz nuisibles sont insuffisantes pour produire le mélange à peu près homogène de ces gaz avec l'air : en présence de l'irrégularité avec laquelle les hydrogènes carbonés, l'acide carbonique, etc., qui proviennent du terrain, de la houille, ou des vieux travaux, font parfois irruption dans les chantiers, les précautions les plus minutieuses sont trop fréquemment mises en défaut.

Dans certaines parties de la mine, les hydrogènes carbonés se trouvent en proportion assez grande pour donner lieu à des explosions violentes, à la moindre imprudence des ouvriers, ou bien l'acide carbonique expose les hommes au danger d'être asphyxiés.

Dans cet état des choses, comment peut-on parvenir à prélever en un point de la mine une *prise d'essai*, d'un volume nécessairement très-restreint, qui représente approximativement la masse des gaz en mouvement ? Pour prendre quelques décimètres cubes de gaz, on doit, en général, porter dans la galerie ou dans le chantier des tubes vides d'air scellés à la lampe, dont on brise la pointe dans la mine, ou bien un flacon rempli d'eau, que l'on vide au point où on veut prélever la prise d'essai ; on ferme hermétiquement les récipients ainsi remplis et on les envoie au laboratoire. Les résultats de l'analyse se rapportent exclusivement au gaz qui est entré dans les vases employés : ils seraient ordinairement très-différents, quant à la proportion et même quant à la nature des divers gaz, si l'air de la mine avait été recueilli par le même procédé à une très-faible distance du point où on a opéré, ou bien dans un autre moment.

Il faudrait pouvoir recueillir tous les gaz qui passent pendant un certain temps dans une galerie ou dans un chantier, rendre leur mélange homogène par des moyens mécaniques, et prélever alors sur cette masse considérable de gaz les quelques décimètres cubes qui sont nécessaires pour l'analyse. Or, cette prise d'essai sur une vaste échelle est presque toujours impossible ; et d'ailleurs elle ne conduirait à des résultats utiles que si elle pouvait être répétée très-fréquemment.

L'étude des gaz en mouvement dans les mines présente donc des difficultés insurmontables, et c'est tout au plus, si en multipliant les expériences, les ingénieurs parviennent à se rendre compte de l'état de la ventilation, de la proportion d'oxygène, de celle des gaz dangereux, dans les diverses parties de l'exploitation.

Second exemple. — Gaz des hauts fourneaux. — On se trouve en présence de difficultés du même ordre, quand on cherche à étudier les gaz des foyers et des appareils métallurgiques : prenons pour exemple l'examen des gaz en mouvement dans un haut fourneau. On lance, par des tuyères disposées à la partie supérieure du creuset, de l'air, chaud ou froid, plus ou moins chargé d'humidité, et toujours à une pression assez élevée. Par le gueulard on charge, à des intervalles à peu près réguliers, le minerai, le fondant et le combustible, coke ou charbon de bois. Ces matières sont en morceaux de diverses dimensions et sont étalées en couches, dont la régularité ne se maintient pas dans la descente des charges vers le creuset.

On coule par le creuset la fonte et les laitiers ; par le gueulard sortent des gaz, entraînant une certaine quantité de poussières : les gaz sont encore à une température assez élevée, et contiennent une forte proportion de composés susceptibles de brûler. On les recueille dans un grand nombre d'usines, et on les utilise comme combustibles.

A mesure que les matières chargées par le gueulard descendent dans le fourneau, il se produit des réactions assez complexes, dont nous n'avons pas à nous occuper ici ; elles sont produites par les gaz qui s'élèvent des tuyères vers le gueulard, et qui, cédant aux substances solides une grande partie de leur chaleur, préparent en même temps la fusion de la fonte et des laitiers, fusion qui ne s'achève, ainsi que les réactions chimiques, que devant les tuyères.

La chaleur nécessaire à la fusion et aux réactions est produite seulement devant les tuyères, par la combustion directe du charbon de bois ou du coke : l'acide carbonique qui en résulte est décomposé à une faible distance par le contact du combustible à une température élevée, et transformé en oxyde de carbone. La vapeur d'eau et l'azote, que contient l'air lancé par la machine soufflante, ne restent certainement pas inertes : la vapeur d'eau est décomposée par le carbone avec production d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'hydrogènes carbonés ; l'azote lui-même doit produire une certaine quantité de cyanogène, ou de paracyanogène, et de cyanures divers.

Il y a donc déjà, à une très-petite distance des tuyères, une grande variété de gaz, azote, oxyde de carbone, hydrogènes carbonés, hydrogène, etc. Cette diversité augmente encore à mesure que les gaz s'élèvent au gueulard, en suivant les canaux irréguliers, et à chaque instant variables, que laissent entre eux les morceaux de minerais, de fondant, de combustibles. Les gaz exercent des actions nombreuses, calorifiques et chimiques, dont l'énergie varie nécessairement avec les dimensions, et avec le degré de porosité des morceaux solides avec lesquels ils viennent en contact. Les actions chimiques les plus importantes sont : la réduction des oxydes métalliques et la carburation du fer ; l'expulsion de l'eau et de l'acide carbonique des minerais, de l'argile, des carbonates ; la décomposition des sulfures. Sous l'influence de la chaleur que cèdent les gaz, il se produit des silicates d'alumine, de chaux, de magnésie, quelquefois même d'oxydes de manganèse et de fer.

La condition principale de la bonne marche d'un haut fourneau est que la réduction de l'oxyde de fer soit entièrement achevée avant que les silicates commencent à se former, et à entrer en fusion. Mais ces réactions ne peuvent être exposées avec détails que dans un traité de métallurgie, et nous devons seulement considérer ici les produits gazeux qui en résultent. Ces gaz sont surtout l'acide carbonique, la vapeur d'eau et l'hydrogène sulfuré. D'après les circonstances dans lesquelles ils se produisent, ils ne peuvent se mélanger que très-imparfaitement, soit entre eux, soit avec ceux qui viennent de la partie inférieure du fourneau.

Les gaz qui se meuvent dans cet appareil métallurgique sont donc très-hétérogènes, et cependant il doit y avoir une certaine

constance dans la composition moyenne ainsi que dans la température des gaz, pour chacune des zones horizontales du fourneau, au moins tant que la marche de l'opération reste régulière. La composition et la température des gaz qui traversent une section horizontale déterminée du fourneau, doivent, au contraire, varier entre certaines limites lorsque l'allure vient à changer.

Ce serait précisément ces variations et la composition moyenne des gaz à diverses hauteurs qu'il faudrait déterminer avec exactitude, afin de pouvoir régler convenablement la marche de l'opération métallurgique. Ces études sont rendues impossibles par la difficulté que présente le prélèvement des *prises d'essai*. On peut bien arriver à recueillir à peu près la totalité des gaz qui sortent du gueulard, à rendre le mélange sensiblement homogène, en les faisant passer dans des tuyaux de grandes dimensions ; il est possible de prélever, à tel instant qu'on le juge convenable, des volumes assez petits, dont l'analyse donne approximativement la composition moyenne de la masse des gaz sortant à ce moment du fourneau.

Mais ce n'est là qu'une partie de la question qu'il s'agirait de résoudre ; pour expliquer les réactions diverses qui se passent dans l'intérieur du fourneau, il faudrait pouvoir recueillir à un moment donné tous les gaz et toute la vapeur d'eau qui traversent une zone horizontale déterminée. On n'a proposé jusqu'à présent aucune disposition convenable pour arriver à ce résultat ; les différents chimistes qui se sont occupés de ces études se sont bornés à percer des ouvertures dans la maçonnerie à diverses hauteurs, et à faire l'aspiration des gaz à l'aide de tubes de porcelaine fixés dans ces ouvertures. Mais, avec cette disposition, chaque tube n'aspirant les gaz qu'en un point presque imperceptible de la zone horizontale correspondante, il est impossible d'admettre que les gaz soumis aux analyses représentent la composition moyenne des gaz en mouvement dans le fourneau ; et même, en multipliant les prises d'essai, on ne doit espérer aucun résultat utile de ces expériences. Elles présentent un certain intérêt, mais il faut bien se garder de les prendre pour base d'une explication théorique des réactions.

Nous pourrions citer encore de nombreux exemples des difficultés qu'apporte à la prise d'essai l'hétérogénéité des gaz dans les foyers divers, dans les fours à réverbère, etc., mais il nous paraît

inutile d'insister davantage sur ce sujet. Ce que nous venons de dire suffit pour démontrer combien de précautions il faut généralement prendre pour recueillir, dans les mines et dans les appareils métallurgiques, les gaz qui doivent être soumis à l'analyse.

Les dispositions préliminaires qui peuvent conduire à des prises d'essai convenables prennent une importance capitale dans l'examen des gaz fait au point de vue industriel, et nous devons dire que dans la plupart des cas, on n'est pas encore parvenu à surmonter les difficultés qui résultent de l'hétérogénéité des gaz. De plus, ces difficultés étant écartées, il resterait encore à se mettre à l'abri de diverses causes d'incertitude d'une nature différente ; nous indiquerons particulièrement la condensation partielle de la vapeur d'eau, les réactions qu'exercent les uns sur les autres certains gaz, lorsqu'ils sont intimement mélangés, les actions chimiques exercées sur quelques gaz par l'acide sulfurique, généralement employé comme agent de dessiccation, etc.

Nous ne pourrions nous occuper, dans le présent chapitre, que de la partie purement scientifique de l'analyse des gaz ; notre but principal est de montrer, par un petit nombre d'exemples, quels sont les principaux procédés employés jusqu'à présent pour déterminer la composition de quelques mélanges gazeux. Ces exemples nous permettront de signaler les difficultés et les causes d'erreur, et de mettre en évidence le degré de confiance qui peut être accordé aux diverses déterminations.

Nous supposons que nos lecteurs connaissent parfaitement les propriétés et les caractères distinctifs des gaz simples ou composés, considérés isolément, ainsi que les procédés généraux de l'analyse eudiométrique. On trouve sur ce sujet des détails bien suffisants dans tous les traités de chimie.

Nous prendrons, comme exemples, l'analyse de l'air atmosphérique, celle de l'air des mines, et l'examen des gaz des hauts fourneaux.

§ 1. — Air atmosphérique.

L'air atmosphérique contient principalement de l'oxygène, de l'azote et de la vapeur d'eau ; il renferme, en outre, des quantités très-petites, mais souvent appréciables d'acide carbonique, d'ammoniacque, d'acide azotique ; il tient en suspension des corpuscules et des poussières de nature très-diverse. Il doit contenir,

en outre, au moins des traces de tous les corps gazeux qui sont produits à la surface de la terre, par la vie des êtres organisés, par la décomposition de toutes les matières animales et végétales. L'atmosphère doit même renfermer à certains moments, dans les environs des volcans, une proportion plus ou moins sensible de tous les gaz dont le dégagement accompagne ou suit les éruptions volcaniques.

L'oxygène et l'azote doivent être considérés comme les éléments constitutifs de l'air atmosphérique normal ; on les a trouvés jusqu'à présent dans un rapport invariable, à toutes les hauteurs, dans toutes les régions où des expériences ont été faites sur la composition de l'air.

La proportion de la vapeur d'eau est au contraire extrêmement variable : elle dépend des conditions locales, des circonstances atmosphériques, de la température. L'air est bien rarement saturé d'humidité, c'est-à-dire que la fraction de la pression totale, mesurée par le baromètre, qui est attribuable à la vapeur d'eau, est généralement inférieure à la tension de la vapeur qui correspond à la température à laquelle se fait l'observation.

La proportion de l'acide carbonique, bien que très-peu constante, est ordinairement comprise entre des limites assez rapprochées ; elle diffère d'une localité à une autre, et dans le même point elle éprouve des variations sensibles avec les heures et avec les saisons.

Les expériences faites jusqu'à présent pour constater la présence de l'ammoniaque et de l'acide azotique, et pour évaluer leur proportion, ne sont pas assez nombreuses pour faire connaître si ces deux corps présentent des variations notables, analogues à celles qui ont été mises en évidence pour l'acide carbonique. On ne peut même pas affirmer que l'atmosphère contienne régulièrement des traces sensibles d'ammoniaque et d'acide azotique. Quant aux poussières et aux corpuscules en suspension dans l'air, leur présence est toujours facile à constater, et leur nature est certainement très-variable ; mais nous ne pouvons les considérer ici, car ce n'est que dans ces dernières années que des études sérieuses et suivies ont été commencées sur ce sujet.

Nous considérerons seulement pour l'analyse de l'air l'évaluation de l'oxygène, de l'azote, de la vapeur d'eau, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque.

Indiquons d'abord de quelle manière il convient de procéder à la recherche de l'ammoniaque, car elle se trouve toujours en proportion trop faible pour influer sur l'évaluation des autres corps.

RECHERCHE DE L'AMMONIAQUE. — Pour constater la présence de l'ammoniaque dans l'air atmosphérique, il faut faire passer très-lentement, bulle à bulle, un volume d'air considérable à travers une série de tubes à boules, ou bien de flacons contenant de l'acide chlorhydrique très-étendu. L'appareil doit être disposé de telle manière qu'il soit possible d'évaluer à peu près exactement le volume d'air qui a été mis en contact intime avec l'acide. Ces conditions sont faciles à remplir, et on peut faire varier la disposition de l'appareil suivant les localités.

L'acide chlorhydrique étendu d'eau est placé dans une série de tubes à boules, analogues à ceux dont on se sert dans les analyses organiques ; le premier communique avec l'atmosphère par un tube droit, dont l'orifice est garni de coton ; cette précaution a pour but d'arrêter la plus grande partie des poussières et des corpuscules en suspension dans l'air. Le dernier tube à boules est réuni avec un flacon aspirateur, dont l'eau s'écoule dans des vases de grandes dimensions, jaugés d'avance avec exactitude.

Le tube par lequel l'eau sort du flacon aspirateur est effilé à son extrémité ; en faisant varier le diamètre de l'orifice et l'inclinaison du tube, on peut régler à volonté la rapidité de l'aspiration et, par conséquent, celle du passage de l'air dans l'acide. Il ne reste plus alors qu'à remplir le flacon aspirateur à mesure qu'il se vide, et à mesurer exactement le volume d'eau qui s'est écoulé. Ce volume d'eau représente avec une approximation bien suffisante le volume de l'air extérieur qui a été appelé à traverser l'acide.

L'expérience dure très-longtemps, il convient de la prolonger pendant des heures, et même pendant des journées entières ; le résultat obtenu ne se rapporte pas à un moment unique, mais bien à un intervalle de temps pendant lequel les circonstances atmosphériques ont subi, ordinairement du moins, des variations assez notables. Il convient d'en tenir une note exacte, afin de pouvoir comparer les résultats à ceux obtenus dans la même localité, dans des saisons, ou dans des conditions atmosphériques différentes.

Dans l'expérience ainsi conduite, l'ammoniaque de l'air est absorbée complètement par l'acide chlorhydrique ; pour la mettre

en évidence, il faut des expériences assez longues et délicates ; on retire l'acide des tubes à boules, on lui ajoute un faible excès de chlorure de platine, on concentre la liqueur acide par évaporation à température très-modérée ; on cherche à précipiter le chlorure double par addition d'alcool, et par un repos très-prolongé.

La formation des cristaux de chlorure double est la seule preuve qu'on puisse avoir de la présence réelle de l'ammoniaque dans l'air atmosphérique ; il est donc impossible d'employer un autre acide que l'acide chlorhydrique, et cependant on est certain de ne pas arriver à une détermination exacte de l'ammoniaque. Les causes de perte sont en effet très-nombreuses ; nous citerons seulement les plus importantes.

1° L'ammoniaque est bien complètement absorbée par l'acide et passe, dans les tubes à boules, à l'état de chlorhydrate ; mais l'air qui traverse le liquide acide entraîne à la longue une quantité notable de l'acide et du sel ammoniacal. On diminue la perte, mais sans la rendre tout à fait négligeable, en plaçant plusieurs tubes à boules les uns à la suite des autres ; les derniers retiennent la majeure partie du sel qui a été enlevé par l'air à la liqueur acide contenue dans les premiers. On ne peut d'ailleurs employer qu'un nombre très-limité de tubes, car en les multipliant on augmente le volume du liquide dans lequel on devra précipiter l'ammoniaque à l'état de chlorure double, et par là on donne une plus grande importance aux pertes qui sont faites dans le dosage lui-même.

2° Avant de précipiter le chlorure double par addition d'alcool, il importe de concentrer beaucoup la liqueur acide très-étendue qui contient l'ammoniaque ; on ne commence la concentration qu'après avoir ajouté le chlorure de platine, et après avoir attendu un temps suffisant pour que la totalité du chlorhydrate d'ammoniaque ait pu passer à l'état de sel double. Malgré cette précaution, il y a toujours perte très-appreciable de sel ammoniac, et la perte est d'autant plus grande qu'on est obligé d'évaporer un volume plus considérable d'eau et d'acide.

3° Le chlorure double n'étant pas tout à fait insoluble, même dans une liqueur concentrée, et en présence d'un grand excès d'alcool, le poids du chlorure double est trop faible ; on n'a sur le filtre qu'une partie de l'ammoniaque contenue dans la dissolution alcoolique.

En raison de toutes ces pertes, on ne peut constater que qualitativement l'ammoniaque ; de plus, lorsqu'on n'obtient aucun précipité par le chlorure de platine et l'alcool, après avoir fait passer dans l'acide chlorhydrique plusieurs mètres cubes d'air, on n'est pas en droit d'affirmer que l'air ne contient pas du tout d'ammoniaque.

Nous avons indiqué dans notre premier volume, au sujet du dosage de l'ammoniaque, l'emploi d'un volume déterminé d'acide sulfurique titré ; la diminution du titre de l'acide donne le moyen de calculer l'ammoniaque ; l'acide sulfurique ne peut pas servir dans le cas particulier dont nous nous occupons maintenant. Les poussières diverses qui se trouvent toujours dans l'air ne sont pas complètement arrêtées par le coton placé en avant du tube d'admission ; elles pénètrent jusqu'à l'acide et peuvent en dénaturer une partie. La diminution du titre de l'acide ne pourrait être acceptée comme une preuve suffisante de la présence de l'ammoniaque dans l'atmosphère, et encore moins servir de point de départ pour l'évaluation de l'ammoniaque.

On peut cependant se servir de l'acide sulfurique pour une recherche qualitative : après avoir fait passer un volume considérable d'air dans cet acide très-étendu, en opérant comme nous l'avons indiqué précédemment, on retire l'acide sulfurique des tubes, et on le sature progressivement par une dissolution faible de potasse ; on a soin de mettre l'alcali en petit excès, et de chauffer à 100 degrés. L'ammoniaque est alors mise en liberté ; on constate sa présence par les fumées blanches qui se produisent quand on approche de la surface du liquide une baguette de verre préalablement trempée dans l'acide chlorhydrique. Au point de vue qualitatif, cette méthode est peut-être plus sensible que la précipitation de l'ammoniaque à l'état de chlorure double.

EVALUATION DE L'EAU ET DE L'ACIDE CARBONIQUE. — L'évaluation de l'acide carbonique exige beaucoup de soins, en raison même de la faible proportion de ce gaz contenu dans l'air atmosphérique, au moins dans les circonstances les plus ordinaires. La détermination de la vapeur d'eau est aussi très-délicate, lorsqu'on cherche à l'obtenir avec exactitude.

On doit opérer un peu différemment, lorsqu'on cherche à doser ces deux corps dans l'air à un moment et en un point donnés, ou

bien lorsqu'il s'agit de faire l'analyse d'un volume déterminé d'air, recueilli et transporté au laboratoire avec les soins convenables. Considérons seulement le premier cas. L'appareil représenté planche III, fig. 4, peut servir à la détermination de l'eau et de l'acide carbonique. Il comprend deux séries de tubes à boules et en U, contenant les uns de l'acide sulfurique, les autres de la potasse, disposés de manière à pouvoir être aisément séparés les uns des autres, fermés, transportés, et pesés exactement, et un grand flacon aspirateur, duquel l'eau s'écoule par un tube effilé dans des vases jaugés.

a, tube de Liebig, contenant de l'acide sulfurique concentré : son extrémité est ouverte et placée à l'endroit où l'air doit être examiné.

b, c, tubes en U, contenant de la ponce calcinée, imprégnée d'acide sulfurique.

d, tube de Liebig, renfermant une dissolution très-concentrée de potasse.

e, f, tubes en U, remplis, le premier de pierre ponce imprégnée de la même dissolution alcaline, le second de fragments de potasse : on peut sans inconvénients les remplir tous les deux de fragments de potasse.

g, tube droit, contenant de la potasse en morceaux : il n'est pesé ni avant ni après l'expérience ; il sert seulement à séparer le flacon aspirateur du reste de l'appareil, et à prévenir l'absorption par le dernier tube pesé de la vapeur d'eau provenant du flacon.

A est un aspirateur ordinaire, de grandes dimensions, et à deux tubulures.

Les tubes *a, b, c, d, e, f* étant pesés, l'appareil est monté et l'expérience mise en train. On règle l'écoulement de l'eau du flacon aspirateur de telle manière que l'air extérieur, qui entre par l'orifice *α*, traverse très-lentement tous les tubes ; il doit passer presque bulle à bulle dans l'acide sulfurique et dans la dissolution alcaline.

Chaque fois que l'un des vases jaugés est rempli, on remonte le tube effilé du flacon aspirateur jusqu'à ce que le liquide s'écoule goutte à goutte : on mesure à ce moment la hauteur verticale entre l'orifice effilé du tube et le niveau de l'eau dans le flacon : on note la hauteur barométrique et la température de l'eau

qui vient de s'écouler. On obtient ainsi les éléments nécessaires pour évaluer la température et la pression des gaz qui ont passé dans le flacon aspirateur, et dont le volume est considéré comme étant égal à celui de l'eau reçue dans le vase jaugé.

On remplit ensuite le flacon aspirateur, et on continue l'expérience jusqu'à ce qu'on ait fait passer dans l'appareil un volume d'air assez grand, ou bien jusqu'à ce que des variations trop fortes, survenues dans les conditions atmosphériques, obligent à s'arrêter.

On pèse alors les tubes *a, b, c, d, e, f*, qui contiennent l'acide sulfurique et la potasse : leur augmentation de poids permet de calculer l'eau et l'acide carbonique abandonnés par l'air, dont l'oxygène et l'azote ont passé dans le flacon aspirateur. Dans le calcul du volume de ces deux derniers gaz, il faut avoir égard à ce que, dans le flacon A, ils sont saturés de vapeur d'eau : pour chaque évaluation partielle de volume, faite d'après l'eau écoulée dans les vases jaugés, on doit retrancher de la pression totale des gaz dans le flacon la force élastique de la vapeur d'eau qui correspond à la température, laquelle ne reste pas constante pendant toute la durée de l'expérience.

Observation. — Le volume d'air sur lequel il convient d'opérer, pour évaluer à peu près exactement l'acide carbonique, est considérable, et par suite il est impossible de se servir d'un flacon aspirateur à mercure. On peut employer dans le flacon soit de l'eau seule, soit de l'eau recouverte d'une couche un peu épaisse d'huile.

Avec l'huile à la surface de l'eau, on prévient assez bien toute dissolution des gaz dans l'eau, ainsi que la mise en liberté d'une partie des gaz que l'eau elle-même tient en dissolution, tandis qu'en employant l'eau seule, on doit craindre que les gaz contenus dans le flacon aspirateur au moment des jaugeages partiels ne soient pas en totalité, et seulement, ceux qui proviennent de l'atmosphère. L'eau du flacon laisse dégager une portion des gaz qu'elle tient en dissolution, ou bien absorbe une partie des gaz aspirés. A cet égard, une couche d'huile à la surface de l'eau semble donner plus de garanties pour l'exactitude des résultats. Cependant, l'emploi de l'huile présente un inconvénient assez grave : on ne sait pas à quel état hygrométrique se trouvent les gaz dans le flacon, et par conséquent il devient impossible de corriger

la pression mesurée de la fraction qui appartient à la vapeur d'eau.

Nous conseillons donc de se servir d'un simple aspirateur à eau, et de diminuer autant que possible les causes d'erreur (provenant de la dissolution ou de la mise en liberté des gaz), en ne mettant dans le flacon que de l'eau exposée longtemps au contact de l'air dans les conditions moyennes de l'expérience. On doit employer de l'eau longtemps conservée dans des flacons pareils à l'aspirateur, à moitié remplis d'air atmosphérique : la pression de l'air dans ces flacons étant à peu près égale à la pression de l'air renfermé dans le flacon A vers le milieu de l'un des jauges. Cette précaution n'est certainement pas suffisante, et les résultats obtenus ne doivent être considérés que comme des approximations.

La véritable cause d'incertitude est l'emploi de l'eau pour l'aspiration ; avec le mercure, on peut espérer une exactitude bien suffisante, mais alors il faut opérer sur un volume d'air assez petit, et l'augmentation de poids des tubes à potasse est à peine sensible : la vapeur d'eau seule peut être évaluée d'après les pesées des tubes contenant l'acide sulfurique.

DÉTERMINATION DE L'OXYGÈNE ET DE L'AZOTE. — La détermination de l'oxygène et de l'azote peut être faite de bien des manières différentes ; mais, à part les détails d'opération, les diverses méthodes se réduisent à deux :

Dans l'une, on absorbe l'oxygène à la température ordinaire ou à une température élevée, par une dissolution d'acide pyrogallique dans la potasse, par le phosphore, par le cuivre métallique très-divisé, etc., l'azote est évalué par son poids ou par son volume ;

Dans l'autre, on mélange un volume déterminé d'air, préalablement privé d'acide carbonique, avec un volume convenable d'hydrogène pur, on produit l'inflammation du mélange à l'aide d'une étincelle électrique, et on mesure le volume gazeux qui reste après la détonation. Sachant que l'hydrogène et l'oxygène se combinent dans le rapport de 2 volumes pour 1 volume, on a les éléments nécessaires pour calculer la proportion de l'oxygène : l'azote est évalué par différence.

Nous aurons bientôt l'occasion, au sujet de l'air des mines, de citer une application de la première méthode, et nous pensons

peu utile de la décrire ici. Nous ne parlerons pas non plus des divers appareils qui ont été proposés pour l'analyse de l'air, faite par l'absorption de l'oxygène, et nous nous bornerons à des considérations un peu sommaires sur l'analyse eudiométrique, complètement exposée dans des ouvrages spéciaux, et reproduite dans la plupart des traités de chimie. Nous prendrons comme seul exemple l'eudiomètre de M. Regnault, qui donne avec certitude et rapidité des résultats très-exacts pour l'acide carbonique, pour l'oxygène et pour l'azote : il peut d'ailleurs servir, comme les autres eudiomètres, à l'analyse de mélanges gazeux plus complexes que l'air atmosphérique.

Dans la plupart des procédés eudiométriques, on mesure aussi exactement que possible les volumes des gaz, de l'air desséché et privé d'acide carbonique, de l'hydrogène, du gaz saturé d'humidité qui reste après la détonation ; ces mesures sont faites généralement à des pressions et à des températures différentes. On doit ensuite ramener par le calcul toutes les mesures à la même pression et à la même température, avant de pouvoir déduire des résultats obtenus l'évaluation de l'oxygène et de l'azote. Ces calculs sont un peu longs, et surtout ils exposent à des erreurs lorsqu'ils ne sont pas faits avec la plus grande attention. Dans l'eudiomètre, dont nous allons nous occuper, on ne cherche à mesurer que les pressions, en forçant les gaz à occuper toujours le même volume dans un tube vertical, en opérant à une température constante, et en maintenant les gaz saturés de vapeur d'eau.

Description de l'appareil. — L'appareil est représenté pl. I, fig. 1 et 2.

AA, BB, sont deux grands tubes de verre, disposés l'un à côté de l'autre, et verticalement, dans un grand manchon cylindrique CC, également en verre, fermé à la partie inférieure par une garniture métallique que traversent les deux tubes.

Le manchon contient un volume d'eau assez considérable pour que la température reste constante pendant la durée d'une expérience. Cette température est indiquée par un grand thermomètre *t*. Les deux tubes A, B se réunissent au-dessous de la garniture métallique et se terminent par un ajutage D, muni d'un robinet B'.

Le tube A s'élève bien au-dessus des bords supérieurs du

manchon ; il porte sur l'une de ses arêtes une graduation en millimètres : la fonction de ce tube est de produire sur les gaz contenus dans le tube B, par une colonne de mercure plus ou moins haute, une pression qui les amène à occuper un volume déterminé. Le tube est entouré d'un indicateur mobile *a*, qui facilite la lecture de la division à laquelle correspond le niveau du mercure dans l'intérieur du tube.

Le second tube B, désigné sous le nom de *tube mesureur*, porte également sur l'une de ses arêtes une graduation en millimètres ; il est entouré d'un indicateur mobile. A la partie supérieure, et au-dessous du niveau de l'eau dans le manchon, il se termine par un tube capillaire, recourbé deux fois à angle droit et soudé avec un troisième tube vertical L, qui est nommé le *laboratoire*. Une garniture métallique, munie de deux robinets *b'*, *b''*, permet de réunir ou de séparer à volonté le *mesureur* et le *laboratoire*.

Deux fils métalliques *e*, *e* traversent les parois du *mesureur* et servent à exciter dans l'intérieur du tube une étincelle électrique ; on se sert, pour produire cette étincelle, d'une bouteille de Leyde ou d'un plateau de résine.

Le laboratoire *L* plonge dans une cuve à mercure en fonte MM, qui peut être à volonté montée ou descendue à l'aide d'un engrenage et d'une manivelle *N* ; la position de la cuve peut être fixée par un arrêt, commandé par un levier à boulet *O*.

Toutes ces pièces sont portées par un châssis métallique, fixé sur un trépied en bois ; le haut du trépied forme une cuvette RR, destinée à recevoir les gouttelettes de mercure qu'on peut laisser tomber pendant les expériences.

La lecture des divisions marquées sur les tubes A, B se fait avec une lunette horizontale P, mobile à frottement sur un axe vertical SS. La lunette peut être fixée à volonté sur l'axe par une vis de pression *v*. L'axe est porté par un trépied TT.

L'appareil doit être placé dans une chambre dont la température soit peu variable ; la pression de l'air est indiquée par un baromètre muni d'un vernier.

OPÉRATIONS. — Nous décrirons successivement l'évaluation de l'acide carbonique et celle de l'oxygène, qui peuvent être faites, soit de la même manière, soit par des méthodes différentes.

Acide carbonique. — Le manchon étant rempli d'eau, dont la

température doit rester constante pendant toute la durée des opérations, le robinet B' étant fermé, on emplît de mercure le *mesureur* et le *laboratoire*. On fait passer dans ce dernier un certain volume de l'air qui doit être analysé, mais sans mesurer ce volume. On a soin seulement que le gaz soit certainement saturé de vapeur d'eau. On ouvre alors les deux robinets b' , b'' , puis le robinet inférieur B', et on élève la cuvette M jusqu'à ce que tout le gaz se soit rendu dans le *mesureur*. On ferme alors B' et on marque sur la partie horizontale du tube capillaire le point auquel le mercure s'est arrêté : c'est à ce même point qu'il faudra, dans les opérations suivantes, arrêter le mercure, chaque fois qu'après avoir fait rendre les gaz dans le *laboratoire* on les fera passer de nouveau dans le *mesureur*.

L'habitude de l'eudiomètre fait connaître en peu de temps quel volume il convient de faire occuper à l'air dans le *mesureur* : suivant que le volume occupé paraît trop faible ou trop grand, on l'augmente en faisant écouler peu à peu du mercure par l'ajutage inférieur, ou bien on le diminue en versant du mercure par l'orifice supérieur du tube A.

Le volume étant arrivé au point convenable, on attend pendant quelques minutes, afin de laisser le gaz se mettre en équilibre de température avec l'eau du manchon. Il est essentiel qu'à ce moment le gaz soit saturé d'humidité et qu'il n'y ait pas d'eau liquide, au moins en quantité notable, à la surface du mercure. Il est assez facile de remplir cette condition en amenant le gaz à occuper un volume tel qu'une diminution de ce volume produise la condensation d'un peu de vapeur d'eau. On lit alors à l'aide de la lunette la division n de l'échelle du *mesureur*, à laquelle répond la surface du mercure. On lit également la division n' de l'échelle du tube A, qui répond à la surface du liquide dans ce tube.

Soit h la différence entre ces deux divisions ; elle doit être écrite avec son signe ; on la prend positive quand le mercure est plus élevé dans le tube A que dans le *mesureur*, et négative dans le cas contraire. On observe la hauteur H du baromètre, et la température t du thermomètre plongé dans l'eau du manchon.

La pression du gaz et de la vapeur d'eau contenus dans le *mesureur* est alors égale à $H + h$. La force élastique f de la vapeur d'eau à saturation, à la température t , est donnée par

les tables : on a donc, pour représenter la somme des pressions de l'oxygène, de l'azote et de l'acide carbonique, tous supposés secs, $H + h - f$.

Cette première mesure étant faite, on force les gaz à repasser dans le *laboratoire*, en ouvrant les robinets b' , b'' , en abaissant la cuvette M, et en versant du mercure dans le tube A.

On introduit dans le *laboratoire* une petite quantité d'une dissolution un peu étendue de potasse, dans le but d'absorber l'acide carbonique. On rend l'absorption très-rapide en faisant passer, à deux ou trois reprises, les gaz du *laboratoire* dans le *mesureur*, et de ce dernier dans le premier : la dissolution alcaline mouille les parois du *laboratoire* dans le mouvement ascendant du mercure, et par suite la surface de contact entre le gaz et l'alcali est rendue très-grande. On peut considérer l'absorption comme terminée après trois mouvements alternatifs du gaz. Il est important de se servir d'une dissolution de potasse assez étendue pour ne pas condenser une partie de l'humidité, afin que les gaz soient encore saturés quand on les ramène pour la dernière fois dans le *mesureur*.

Pour évaluer la proportion de l'acide carbonique qui a été absorbé, on fait varier la hauteur du mercure dans le tube A jusqu'à ce que le niveau du liquide dans le *mesureur* vienne encore affleurer à la même division n de l'échelle : l'azote et l'oxygène, saturés de vapeur d'eau, occupent alors, à la même température t , le même volume qu'avaient les mêmes gaz et l'acide carbonique, également saturés d'humidité, au moment des premières mesures. La pression est différente, on la détermine en mesurant la différence du niveau h' du mercure dans les deux tubes A et B, et en lisant la hauteur du baromètre.

Cette dernière hauteur est presque toujours demeurée la même : cependant, pour plus de généralité, supposons qu'elle ait un peu varié, et désignons par H' la pression barométrique au moment de la seconde lecture. On vérifie que le thermomètre du manchon marque toujours la même température t : dans le cas où elle aurait varié, il faudrait recommencer toute l'expérience.

On déduit de ces mesures que la pression du mélange d'oxygène et d'azote, supposés secs, est $H' + h' - f$. Comme ces gaz occupent, à la même température, le même volume que l'azote, l'oxygène et l'acide carbonique, la différence $(H + h - f) - (H' + h' - f)$ re-

présente la pression qu'avait, lors de la première lecture, l'acide carbonique absorbé par la potasse. Par conséquent, le rapport de l'acide carbonique à la somme des volumes de l'azote, de l'oxygène et de l'acide carbonique, tous les gaz étant supposés secs et mesurés à la même température et sous la même pression, est égal à :

$$\frac{H + h - (H' + h')}{H + h - f}.$$

On obtient ainsi, pour ce rapport, très-rapidement et très-simplement, une exactitude très-grande, car dans les conditions de l'expérience on n'a que quatre mesures de hauteurs à faire, et les erreurs de lecture sont très-faibles lorsqu'on a l'habitude de ce genre d'opérations,

Oxygène. — L'évaluation de l'oxygène peut se faire de la même manière, en employant pour absorber le gaz une dissolution d'acide pyrogallique dans la potasse ; il est donc inutile d'insister sur ce mode d'évaluation ; nous observerons seulement que la dissolution alcaline de l'acide pyrogallique n'absorbe pas l'oxygène aussi rapidement que la potasse agit sur l'acide carbonique ; il faut prolonger un peu plus le contact de la liqueur et du gaz. Nous décrirons le mode de détermination de l'oxygène qui est fondé, comme dans l'analyse eudiométrique ordinaire, sur l'emploi de l'hydrogène, et sur l'inflammation du mélange gazeux par une étincelle électrique.

Les gaz oxygène et azote étant dans le *mesureur*, on sépare le *laboratoire*, on le lave avec soin, on le remplit de mercure, et on le remet en place. On introduit alors dans le *laboratoire* un volume d'hydrogène pur, saturé d'humidité, un peu plus que suffisant pour former de l'eau avec l'oxygène que doit renfermer l'air soumis à l'analyse. On doit se servir d'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau par la pile ; le gaz préparé avec le zinc est toujours trop impur pour être employé dans ces opérations délicates.

On fait passer l'hydrogène dans le *mesureur*, et on rend le mélange des gaz parfaitement homogène en les faisant rendre à deux ou trois reprises du *mesureur* dans le *laboratoire*, et de ce dernier dans le *mesureur*. On ferme les robinets *b'*, *b''*, puis on verse du mercure dans le tube A jusqu'à ce que le niveau du métal dans

le *mesureur* répond exactement à la division n , à laquelle ont été faites les premières lectures. On doit encore s'assurer que les gaz sont saturés d'humidité, après avoir attendu qu'ils aient pris la température t de l'eau du manchon. On note la différence de hauteur du mercure dans les deux tubes A, B, ainsi que la pression barométrique.

On excite alors une étincelle électrique entre les deux fils de platine ; il en résulte une explosion par suite de la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène.

Mais, avant d'aller plus loin, nous devons faire une observation. Les parois du tube sont nécessairement assez minces, car il est indispensable que le tube et les gaz contenus puissent prendre rapidement la température de l'eau du manchon ; on doit craindre par suite que le tube soit brisé si la combinaison du gaz se fait avec trop de violence. Le seul moyen simple qui se présente pour éviter ce danger est de diminuer convenablement la pression du gaz dans le *mesureur* au moment où on fait passer l'étincelle. Comme cette diminution de pression n'est pas utile pour l'évaluation de l'acide carbonique, le volume occupé par les gaz oxygène et azote, lors de la dernière lecture qui répond à cette détermination de l'acide carbonique, est quelquefois trop petit. Il faut alors l'augmenter avant de faire le mélange avec l'hydrogène, et ensuite faire une nouvelle lecture de la différence h'' des niveaux du mercure dans les deux tubes A, B, noter la pression barométrique H'' ; on conclut de là que les gaz oxygène et azote, saturés de vapeur d'eau, occupant un nouveau volume qui se termine à la division n_1 de l'échelle du *mesureur*, ont pour pression $H'' + h''$, et que la tension des deux gaz supposés secs est $H'' + h'' - f$.

Lorsqu'on a dû faire ce changement au volume primitif, on ramène le niveau du mercure dans le tube B, après le mélange d'hydrogène, à la même division n_1 , et on mesure de nouveau la différence de hauteur h''' entre les deux niveaux du mercure dans les tubes A, B : soit H''' la hauteur barométrique au moment de cette lecture ; on vérifie que la température de l'eau du manchon est toujours t . Les pressions des gaz oxygène, azote, hydrogène, plus celle de la vapeur d'eau, sont alors $H''' + h'''$. La pression des gaz secs est $H''' + h''' - f$, et par conséquent celle de l'hydrogène ajouté est représentée par la différence $(H''' + h''') - (H'' + h'')$, ou le plus souvent par $h''' - h''$, parce que la pression barométrique

ne varie pas ordinairement d'une manière sensible dans l'intervalle très-court qui sépare les deux lectures.

Après l'explosion, déterminée par l'étincelle, on attend que la température des gaz contenus dans le *mesureur* soit devenue celle du manchon; on fait écouler du mercure par le tube D, jusqu'à ce que le niveau du métal dans le *mesureur* réponde exactement à la division n_1 , et on mesure la différence h^{iv} de niveau du mercure dans les deux tubes A, B. On note la pression barométrique H^{iv} . La tension des gaz qui restent dans le *mesureur*, et qui sont encore saturés de vapeur d'eau, est $H^{iv} + h^{iv}$; celle des gaz secs est par conséquent $H^{iv} + h^{iv} - f$. La différence $(H^{iii} + h^{iii}) - (H^{iv} + h^{iv}) - (H^{iv} + h^{iv} - f)$, dans laquelle f disparaît, représente la pression des gaz oxygène et hydrogène qui se sont combinés: le tiers de cette différence est attribuable à l'oxygène et les deux tiers à l'hydrogène.

La proportion de l'oxygène dans l'air sec, et privé d'acide carbonique, est donc :

$$\frac{1}{3} \frac{(H^{iii} + h^{iii}) - (H^{iv} + h^{iv})}{H^{iv} + h^{iv} - f}.$$

La proportion de l'azote s'en déduit aisément, l'air sec ne contenant plus que de l'azote et de l'oxygène. On peut, du reste, comme vérification, calculer l'azote d'après la dernière lecture; les gaz saturés de vapeur d'eau qui restent dans le *mesureur* après l'explosion, sont l'azote et l'hydrogène, et leur pression totale est $H^{iv} + h^{iv} - f$. La pression de l'hydrogène est égale à

$$(H^{iii} + h^{iii}) - (H^{iv} + h^{iv}) - \frac{2}{3} \left((H^{iii} + h^{iii}) - (H^{iv} + h^{iv}) \right);$$

Celle de l'azote est donc

$$\begin{aligned} & H^{iv} + h^{iv} - f - \left[(H^{iii} + h^{iii}) - (H^{iv} + h^{iv}) - \frac{2}{3} \left((H^{iii} + h^{iii}) - (H^{iv} + h^{iv}) \right) \right] \\ & = H^{iv} + h^{iv} - f - \frac{1}{3} \left[(H^{iii} + h^{iii}) - (H^{iv} + h^{iv}) \right], \end{aligned}$$

ce qui conduit encore, pour la proportion de l'azote dans l'air sec et privé d'acide carbonique, à la proportion

$$1 - \frac{1}{3} \frac{(H^{iii} + h^{iii}) - (H^{iv} + h^{iv})}{H^{iv} + h^{iv} - f},$$

à laquelle on arrive directement en déterminant l'azote par différence.

§ 2. — Air des mines.

La composition de l'air des mines présente les plus grandes variétés ; dans certaines parties il ne contient que l'oxygène, l'azote, un peu d'acide carbonique et de la vapeur d'eau ; dans d'autres, au contraire, et à certains moments, l'air des mines peut contenir des hydrogènes carbonés, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux, de l'hydrogène sulfuré, en même temps que l'azote, l'oxygène et la vapeur d'eau.

Le mélange de ces gaz n'est pas intime ; cette hétérogénéité, ainsi que l'irrégularité de la production ou de l'arrivée des gaz *nuisibles*, opposent les plus grandes difficultés à l'étude analytique de l'airage. Les prises de gaz faites dans une mine ne peuvent se rapporter qu'à un point et à un moment déterminés ; il est à peine utile d'observer que dans la prise d'essai les gaz se mélangent intimement, et par suite qu'on ne doit pas trouver ensemble l'hydrogène sulfuré et l'acide sulfureux, qu'on reconnaît cependant très-nettement à leur odeur en des points très-peu distants, dans les galeries ou dans les chantiers.

Nous ne pouvons considérer ici qu'une partie de la question, et faire connaître, par un seul exemple, de quelle manière on doit procéder à l'examen des gaz recueillis dans une mine dans des conditions déterminées. Nous devons laisser de côté la question générale ; déterminer les modifications que subit la composition de l'air dans les travaux, depuis l'entrée jusqu'à la sortie.

On prélève ordinairement les gaz dans la mine en vidant, au point choisi pour l'expérience, des flacons susceptibles d'être hermétiquement bouchés, apportés remplis d'eau distillée. On les laisse ouverts pendant quelque temps, afin que les gaz qui s'y sont introduits puissent se mettre en équilibre de température et de pression avec les gaz de la mine ; puis on ferme les flacons et on les porte au laboratoire, après avoir noté la température et la pression. Comme il reste toujours un peu d'eau adhérente aux parois des flacons, les gaz contenus sont saturés de vapeur d'eau, tandis que l'air en mouvement dans la mine est quelquefois moins chargé d'humidité. Cette différence dans l'état hygrométrique entre les gaz recueillis et les gaz existant dans les travaux, a généralement très-peu d'importance ; il faut cependant en tenir

compte dans quelques cas spéciaux, et pour cela il est indispensable de descendre dans la mine un vase contenant du mercure, de le remplir de gaz en faisant écouler le métal ; le contenu de ce flacon est alors spécialement consacré à la détermination de la vapeur d'eau.

Il est presque toujours facile de reconnaître dans la mine, et au moment où les gaz sont recueillis dans les flacons, quelle est la nature de ces gaz ; ainsi l'hydrogène sulfuré se constate par son odeur, ou par l'action exercée sur un papier imprégné d'acétate de plomb ; ainsi encore, la présence des hydrogènes carbonés est mise hors de doute par la couleur, la dimension et la forme de la flamme de la lampe de sûreté, dont on se sert toujours dans les mines où le *grisou* est à craindre. Nous supposons que les gaz apportés au laboratoire contiennent de l'oxygène, de l'azote, de l'acide carbonique, de l'hydrogène sulfuré et des hydrogènes carbonés. Nous admettons que les gaz sont saturés de vapeur d'eau, dans la mine comme dans les flacons, et qu'il n'y a pas lieu de s'occuper de leur état hygrométrique.

L'examen des gaz exige trois sortes d'expériences : l'une pour la détermination de l'hydrogène sulfuré ; l'autre pour l'évaluation de l'acide carbonique ; la troisième enfin pour les dosages des hydrogènes carbonés, de l'azote et de l'oxygène.

DÉTERMINATION DE L'ACIDE CARBONIQUE. — Il ne s'agit pas dans le cas actuel, comme dans l'analyse de l'air atmosphérique, d'évaluer avec une très-grande exactitude une faible proportion d'acide carbonique, mais bien de reconnaître si l'acide se trouve dans la mine en assez grande quantité pour être nuisible : on doit donc se servir d'un procédé analogue à celui qui est employé dans les analyses des minéraux pour le dosage de l'acide carbonique. Il faut faire passer très-lentement un volume déterminé des gaz dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium, et peser le carbonate de baryte avec les précautions indiquées dans notre premier volume.

L'appareil servant à ce dosage est représenté pl. III, fig. 2.

A est le flacon à deux tubulures qui a été rempli de gaz dans la mine ; les bouchons sont traversés par des tubes, l'un droit, l'autre recourbé à angle droit : tous les deux sont fermés par des bouts de tubes de caoutchouc, *a*, *b*, serrés par des fils. Au moyen

de ces tubes en caoutchouc on adapte au laboratoire un tube en S, à entonnoir, *c*, plein de mercure, et le tube recourbé *d*, par lequel les gaz devront se rendre dans le flacon B, qui contient une dissolution ammoniacale de chlorure de barium. Il faut nécessairement maintenir le tube en S dans une position verticale par un support. Les fig. 2, 3, pl. III, indiquent la disposition qui nous a paru la plus simple et la plus commode. Le caoutchouc est serré par un bout de tube de verre formant un manchon, appuyé d'abord sur le bouchon, et remonté, quand le tube en S est mis en place, de manière à embrasser toute la hauteur du caoutchouc.

L'appareil étant monté, on coupe les fils qui serrent les tubes de caoutchouc, et on verse peu à peu du mercure dans l'entonnoir, de manière à faire passer les gaz, bulle à bulle, dans la liqueur ammoniacale. Lorsque le flacon A est rempli de mercure, on retire le tube *d*, on bouche le flacon B, et on laisse le carbonate de baryte se rassembler par un repos très-prolongé ; on procède ensuite à son lavage et à la pesée. Le poids d'acide carbonique ainsi obtenu se rapporte au volume de gaz qui a été prélevé dans la mine, à une température et à une pression déterminées ; le volume lui-même est donné par le poids du mercure.

ÉVALUATION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ. — On doit conduire de la même manière la série des opérations dont le but est l'évaluation de l'hydrogène sulfuré ; l'appareil est le même, mais le flacon B contient une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre. Après avoir fait passer très-lentement le gaz dans cette liqueur ammoniacale, on laisse le sulfure de cuivre se rassembler au fond du flacon B, on le lave par décantations, puis on le fait passer dans une fiole, et on l'attaque par l'eau régale bouillante. On dose le soufre à l'état de sulfate de baryte ; d'après son poids on calcule la proportion de l'hydrogène sulfuré.

DÉTERMINATION DES HYDROGÈNES CARBONÉS, DE L'OXYGÈNE ET DE L'AZOTE. — On peut procéder de diverses manières à la détermination de ces gaz ; on peut appliquer l'analyse eudiométrique aux gaz recueillis dans la mine, après avoir enlevé par la potasse l'eau, l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré, ou bien on cherche à faire tous les dosages par des pesées. Nous décrirons

seulement cette dernière méthode, l'analyse eudiométrique étant clairement exposée dans les traités de chimie.

L'appareil représenté pl. II, fig. 1, peut servir à faire les dosages de l'azote, de l'oxygène, du carbone et de l'hydrogène des hydrogènes carbonés.

Les gaz recueillis dans la mine sont contenus dans un grand flacon à une ou à deux tubulures ; la seule partie essentielle de sa disposition est la suivante : il faut qu'on puisse faire arriver lentement dans ce flacon de l'eau contenue dans un réservoir, et que les gaz, chassés par l'eau, se rendent dans les tubes successifs de l'appareil, de A vers le ballon B. Nous avons pensé qu'il était peu utile de compliquer la figure par le dessin de ce flacon ; nous décrirons plus loin la disposition qui peut être adoptée (analyse des gaz qui se dégagent des sources minérales).

Le premier tube A, à cinq boules, contient de l'acide sulfurique concentré ;

Les tubes suivants, en U, *a, a', a''*, renferment de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique ;

Le tube à boules C contient une dissolution concentrée de potasse ;

Les deux tubes en U, *c, c'*, son remplis de ponce imprégnée de la même dissolution alcaline ;

Les deux tubes suivants, *c'', c'''*, renferment de la potasse caustique en morceaux.

Les deux tubes horizontaux D, E sont en verre peu fusible, et entourés de rubans de laiton ; ils sont disposés sur des grilles en tôle, analogues à celles qui servent aux analyses organiques. Le premier D contient de l'oxyde de cuivre, mélange en parties égales de tournure de cuivre grillée et d'oxyde obtenu par voie humide ; le second E contient de la tournure de cuivre. Les tubes de verre de petit diamètre qui servent à relier D, E, entre eux et avec les autres parties de l'appareil, à l'aide de caoutchouc, sont munis de robinets, ce qui rend les pesées plus faciles.

F, *f, f'* ; G, *g, g'*, sont des tubes à acide sulfurique et à potasse, pesés avant et après l'expérience, destinés à absorber l'eau et l'acide carbonique provenant de la combustion des hydrogènes carbonés.

B est un ballon de verre ; de capacité connue, dont l'orifice porte une garniture métallique, munie d'un robinet ; la garniture

est disposée de telle manière qu'il est possible de visser le ballon sur une machine pneumatique, et de le suspendre au-dessous du plateau d'une balance de précision.

Expérience. — L'appareil étant monté, le vide étant fait dans le ballon B, le flacon qui contient les gaz pris dans la mine est réuni avec le tube à boules A ; les tubes horizontaux D, E sont chauffés un peu au-dessus du rouge sombre. On peut alors commencer la première partie de l'expérience, dont le but spécial est de remplir les tubes D, E, F, etc... et le ballon des gaz qu'ils contiendront au moment des pesées définitives. On déplace les gaz du flacon en faisant arriver un courant d'eau, et on aspire en même temps par l'autre extrémité de l'appareil, en ouvrant progressivement le robinet du ballon.

Quand ce dernier est rempli d'azote, on arrête l'expérience, on ferme tous les robinets, on sépare les tubes D, E, F, *f*, *f'*, G, *g*, *g'*, on les pèse aussi exactement que possible, et on les remet en place ; on fait le vide dans le ballon, on le pèse et on l'adapte à l'appareil. Les tubes D, E étant de nouveau portés à une température un peu plus élevée que le rouge sombre, on fait passer les gaz dans l'appareil, en versant de l'eau dans le flacon, et en ouvrant peu à peu le robinet du ballon B.

Lorsqu'il n'y a plus d'aspiration notable, on cesse de faire arriver de l'eau dans le flacon ; on ferme tous les robinets, et on constate à la balance les variations de poids des tubes et du ballon.

Le volume de gaz sur lequel on opère est trop grand pour qu'on puisse employer le mercure pour déplacer les gaz contenus dans le flacon ; il faut nécessairement se servir d'eau ; cette condition introduit déjà une cause d'erreur, qu'il est difficile d'apprécier, et qu'il est impossible de rendre tout à fait négligeable.

Si l'on se sert de l'eau ordinaire du laboratoire, tenant en dissolution de l'air dont la composition est différente de celle des gaz de la mine, cette eau abandonne une partie de l'oxygène et de l'azote qu'elle tient en dissolution, et dissout en même temps une quantité plus ou moins appréciable des gaz contenus dans le flacon. On ne peut limiter cette cause d'erreur qu'en employant, pour déplacer les gaz, de l'eau conservée pendant quelque temps dans des vases de grandes dimensions, remplis à moitié dans la mine des mêmes gaz soumis à l'analyse. On peut alors espérer

que dans le temps assez court pendant lequel cette eau et les gaz du flacon se trouvent en contact, entre le commencement et la fin de l'expérience, la composition des gaz recueillis dans la mine n'est pas modifiée notablement.

Suivons maintenant les gaz à mesure qu'ils passent avec lenteur dans les différentes parties de l'appareil, et discutons les réactions qui se produisent.

Dans les premiers tubes contenant de l'acide sulfurique et de la potasse (A, a, C, c.), les gaz abandonnent entièrement l'eau, l'hydrogène sulfuré, l'acide carbonique; il y a même très-probablement action partielle de l'acide et de l'alcali sur les hydrogènes carbonés; mais il est impossible d'en tenir compte, et l'on est forcé de la négliger. Nous admettrons donc que les gaz sortant du dernier tube à potasse c''' sont un mélange d'oxygène, d'azote et d'hydrogènes carbonés, parfaitement secs, et, de plus, que ces gaz se trouvent entre eux dans les mêmes proportions que lorsqu'ils ont été recueillis dans la mine.

Dans le tube D, rempli d'oxyde de cuivre chauffé au-dessus du rouge sombre, il y a combustion complète des hydrogènes carbonés, avec formation d'eau et d'acide carbonique; il peut même se produire, comme dans l'analyse des matières organiques azotées, une certaine quantité de composés oxygénés de l'azote. La combustion est produite en partie par l'oxygène des gaz, en partie par l'oxyde de cuivre; la diminution de poids du tube D indique dans quelle proportion l'oxyde a contribué à la transformation des hydrogènes carbonés en eau et en acide carbonique.

Le tube E est traversé par un mélange d'oxygène, d'azote, d'acide carbonique, de vapeur d'eau, renfermant peut-être une petite quantité d'azote combiné avec l'oxygène. Le cuivre métallique que contient le tube est sans action sur l'eau, sur l'acide carbonique et sur l'azote; il absorbe l'oxygène libre et l'oxygène combiné avec l'azote. Il est utile d'observer que le cuivre n'agit ainsi sur l'oxygène avec une énergie suffisante que si la surface du métal est très-poreuse; il est indispensable d'employer du cuivre provenant de la réduction à basse température de l'oxyde par l'hydrogène. Il faut, de plus, que le cuivre ne soit pas à l'état pulvérulent; on remplit toutes ces conditions en oxydant de la tournure de cuivre par grillage sous le moufle, et en réduisant ensuite l'oxyde par l'hydrogène.

L'augmentation de poids du tube E ne représente qu'une partie de l'oxygène contenu dans les gaz soumis à l'analyse, car une grande partie de ce gaz a dû servir à la combustion des hydrogènes carbonés.

Les tubes F, *f*, *f'*; G, *g*, *g'*, retiennent l'eau et l'acide carbonique, et laissent passer seulement l'azote, qui se rend dans le ballon B. L'augmentation de poids de ces tubes permet de calculer assez exactement le carbone et l'hydrogène des hydrogènes carbonés, ainsi que l'oxygène qui a été employé à leur combustion. En ajoutant à cet oxygène calculé l'augmentation de poids du tube E, et en retranchant la diminution de poids du tube à oxyde de cuivre, on obtient l'oxygène contenu dans les gaz qui ont passé dans l'appareil.

L'azote seul se rend dans le ballon B; par conséquent, en pesant le ballon à la fin de l'expérience, c'est-à-dire quand on ne voit plus de bulles de gaz traverser les liquides contenus dans les tubes à boules A, C, et en tenant compte du poids du ballon, pesé vide d'air, on a la proportion d'azote qui répond à l'oxygène et aux hydrogènes carbonés, calculés comme nous venons de l'indiquer.

Observations. — Dans l'expérience ainsi conduite, on obtient seulement les rapports dans lesquels se trouvent l'oxygène, l'azote et les hydrogènes carbonés dans les gaz recueillis.

Connaissant la capacité du ballon et le poids de l'azote, ainsi que la température (qui peut, à la rigueur, être évaluée assez exactement), il est possible de calculer la pression de ce gaz dans le ballon, et de la comparer à celle des gaz contenus dans le flacon au moment où l'on termine l'expérience.

En mesurant le volume d'eau qui a été introduit dans le flacon, on a le volume des gaz de la mine qui ont passé dans l'appareil, et ce volume répond à une température et à une pression qu'il est facile de déterminer.

On a donc, en réunissant les résultats de toutes les expériences, les éléments nécessaires pour calculer la composition *en volume* des gaz de la mine. Mais il faut faire une distinction entre les trois séries d'opérations : dans les deux premières, dosages de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré, on mesure exactement les volumes des gaz pris dans la mine à une pression et à une température déterminées ; les pesées du carbonate et du sulfate de baryte sont susceptibles d'une assez grande exactitude ; on a donc des

résultats à peu près satisfaisants en calculant les volumes de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré. Au contraire, dans la dernière expérience, l'emploi de l'eau pour déplacer les gaz laisse toujours un peu d'incertitude sur le volume réel des gaz de la mine, qu'on force à passer dans l'appareil; la pesée de l'azote dans un ballon, comparativement très-lourd, ne saurait être très-rigoureuse; l'oxygène et les hydrogènes carbonés sont calculés d'après les changements de poids de huit tubes différents; les poids obtenus pour ces gaz sont peut-être assez approximatifs pour qu'on puisse les comparer entre eux et avec l'azote; mais en passant par le calcul des poids aux volumes, on ne peut plus espérer une approximation suffisante.

Enfin, pour les hydrogènes carbonés, on obtient seulement le carbone et l'hydrogène des gaz qui ont pu arriver jusqu'au tube D, qui renferme l'oxyde de cuivre. On ne sait pas jusqu'à quel point le contact intime de l'acide sulfurique et de la potasse a pu agir sur les hydrogènes carbonés existant dans la mine; on ne sait même pas si, vers la fin de l'expérience, il ne s'est pas formé un peu de carbure de cuivre dans le tube D. La formation du carbure est surtout à craindre lorsque les gaz contiennent peu d'oxygène, et qu'il y a réduction d'une quantité un peu grande d'oxyde de cuivre; lorsque le tube D a très-peu perdu de son poids, on peut être assuré que cette cause d'erreur a peu d'importance; dans le cas contraire, l'erreur est peut-être notable.

De là résulte une incertitude sur la proportion et sur la composition des hydrogènes carbonés, qui existent dans la mine au moment où les gaz ont été recueillis. Lors même que les rapports trouvés entre le carbone et l'hydrogène répondent assez bien à la composition de l'hydrogène protocarboné, on n'est pas absolument certain de l'absence du gaz bicarboné, qui est généralement considéré comme plus dangereux.

On a proposé, pour reconnaître la présence de ce composé, de faire agir le chlore sur les gaz recueillis dans la mine, et débarrassés par la potasse de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré. Le chlore, dans l'obscurité et à la température ordinaire, est sans action appréciable sur l'hydrogène protocarboné, et forme, au contraire, avec le gaz bicarboné, un composé liquide, d'aspect oléagineux (liqueur des Hollandais). Ce caractère peut être quelquefois utile, en ce sens qu'on est certain de l'existence de l'hy-

drogène bicarboné quand on observe des gouttelettes oléagineuses sur les parois du flacon dans lequel on opère ; mais il manque de sensibilité, et quand on n'observe pas ces gouttelettes, on n'est pas encore en droit de conclure que les gaz de la mine ne contiennent pas de gaz bicarboné.

Les incertitudes que nous venons de signaler pour les composés du carbone et de l'hydrogène sont en partie indépendantes du mode d'analyse. On ne peut soumettre aux recherches eudiométriques que les gaz préalablement privés d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré par un contact intime avec la potasse, et l'alcali agit ou peut agir sur les hydrogènes carbonés. Mais cette action est alors à peu près la seule cause d'incertitude dans les résultats ; car, dans un eudiomètre, et notamment dans celui que nous avons décrit précédemment, on obtient avec une grande exactitude les proportions de l'oxygène, de l'azote et de la portion des hydrogènes carbonés qui n'a pas été altérée par la potasse.

Nous conseillons donc d'employer l'eudiomètre à l'analyse de l'air des mines, comme pour déterminer la composition de l'air atmosphérique : nous n'avons exposé l'appareil précédent, et la méthode par les pesées, que pour faire connaître les principales difficultés et les causes d'erreur.

§ 3. — Gaz des hauts fourneaux.

Plusieurs chimistes distingués se sont occupés de l'examen analytique des gaz des hauts fourneaux, mais sans pouvoir résoudre d'une manière satisfaisante la question principale : quelles variations éprouve la composition des gaz depuis les tuyères jusqu'au gueulard. Cet insuccès provient de deux causes différentes : la première est l'impossibilité de prélever une *prise de gaz* convenable, nous l'avons déjà signalée au commencement de ce chapitre, et nous n'avons plus à y revenir ; la seconde est la difficulté qu'offre l'analyse elle-même des gaz qui ont été retirés du fourneau. Nous décrirons un seul des divers procédés qui ont été proposés ; notre but unique, en nous arrêtant un moment sur cette question, est de mettre en évidence les difficultés que devront

surmonter, les causes d'erreur qu'auront à éviter, ceux qui entreprendront de nouvelles études sur ce sujet.

Nous supposons que les gaz ont été aspirés par un tube de porcelaine traversant la paroi, et recueillis dans un grand flacon aspirateur contenant de l'eau surmontée d'une couche d'huile : il est généralement impossible, dans les usines, de se servir de mercure, et il faut admettre que la couche d'huile, qui nage à la surface de l'eau dans l'aspirateur, s'oppose à la dissolution partielle des gaz par l'eau, aussi bien qu'au dégagement de l'oxygène et de l'azote qui sont tenus en dissolution par l'eau employée. Nous ne pensons pas que l'influence conservatrice de l'huile soit aussi absolue ; mais en l'absence d'expériences précises, nous devons nous borner à signaler cette première cause d'erreur.

VAPEUR D'EAU. — Les gaz retirés du fourneau à une température élevée contiennent une certaine proportion de vapeur d'eau ; elle se condense partiellement par le refroidissement pendant le trajet du tube en porcelaine à l'aspirateur, et dans l'aspirateur lui-même ; la vapeur d'eau qui reste avec les gaz soumis à l'analyse ne représente certainement pas celle qui existe dans le fourneau. Il est très-important d'évaluer approximativement la proportion de la vapeur d'eau dans le fourneau lui-même, parce qu'elle peut exercer sur les minerais des actions utiles ou nuisibles. Ainsi, dans les parties supérieures, la vapeur d'eau agit comme désulfurant énergique ; sa présence est très-utile quand on passe des minerais renfermant des pyrites. Plus bas dans le fourneau, la vapeur d'eau est nuisible, en ce qu'elle retarde notablement la réduction de l'oxyde de fer, réduction qui doit généralement être complète avant que la fusion des silicates soit commencé.

Il faut une expérience spéciale pour déterminer la proportion de la vapeur d'eau. Entre le tube de porcelaine et l'aspirateur à couche d'huile, on place ; 1° un tube de verre à boules, pesé d'avance et refroidi extérieurement ; le verre doit être très-mince pour ne pas casser au contact des gaz chauds ; 2° deux tubes en U, remplis de ponce sulfurique, également pesés avant l'expérience ; 3° un tube contenant des fragments de potasse, et destiné seulement à séparer l'aspirateur des tubes pesés.

L'appareil étant mis en place, on fait couler l'eau du flacon aspirateur, et on la reçoit dans des vases jaugés. Lorsque l'un des

vases est rempli, on note la différence de hauteur entre l'orifice du tube effilé et le niveau de l'huile (bien entendu, après avoir remonté le tube effilé jusqu'à la position à laquelle l'eau ne coule plus que goutte à goutte); on note également la hauteur de la couche d'huile, la température de l'eau et la hauteur barométrique. On connaît ainsi le volume des gaz qui se sont rendus dans l'aspirateur, le volume étant mesuré à une température et à une pression déterminées. On remplit de nouveau l'aspirateur, et on recommence à faire écouler l'eau : on continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait fait passer dans l'appareil un volume de gaz un peu considérable : cette précaution est indispensable pour compenser, au moins en partie, l'hétérogénéité des gaz en mouvement dans le fourneau, et pour permettre d'obtenir une approximation plus probable pour la proportion de la vapeur d'eau. .

L'eau se condense en partie dans le premier tube à boules, par suite du refroidissement : la portion non condensée est arrêtée par l'acide sulfurique ; l'augmentation de poids des tubes donne avec une approximation suffisante la proportion de la vapeur d'eau, qui est contenue dans le volume gazeux mesuré par l'écoulement de l'eau dans les vases jaugés. La détermination n'est pas susceptible d'une très-grande exactitude, parce que les gaz qui sortent des fourneaux ne passent pas tous, sans être altérés, dans les tubes à ponce sulfurique. Ainsi que nous l'avons déjà dit, on est obligé de négliger cette altération, car on n'a aucun moyen d'en tenir compte, et d'estimer quelle influence elle peut avoir sur la détermination de l'eau.

ANALYSE DES GAZ. — Les gaz en mouvement ascensionnel dans le fourneau sont : l'azote, l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'hydrogène, les hydrogènes carbonés, l'acide sulfureux, et probablement le cyanogène ; ils sont accompagnés d'une certaine quantité de vapeur d'eau. Ils sont recueillis dans un aspirateur à couche d'huile, dont la tubulure inférieure reçoit un bouchon plein dès que le volume des gaz contenu dans le flacon paraît être assez grand pour suffire aux opérations.

Appareil. — L'appareil employé pour l'analyse est représenté planche II, fig. 2.

A est l'aspirateur renfermant les gaz : il est placé dans une grande cuve pleine d'eau, et il est mis en communication par un

tube en caoutchouc avec la grande cloche B, qui sert de mesureur ; deux tubes en U, remplis de pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique, sont interposés entre la cloche et le flacon A : ils servent à dessécher à peu près complètement les gaz avant leur admission dans le mesureur.

La cloche B est en verre, cylindrique ; elle porte sur l'une de ses arêtes une échelle, dont les degrés correspondent à des volumes égaux dans l'intérieur ; elle plonge dans une cuve à mercure en fonte, dont le bord supérieur est échancré. La cuve est fermée, à cette échancrure, par une petite plaque de verre, par laquelle on peut observer le niveau du mercure dans la cuve et sous la cloche, et lire la division de l'échelle à laquelle répond la surface du métal. Un châssis en fer supporte une vis à filet rectangulaire *f*, qui sert à monter, à abaisser, et à maintenir la cloche dans la cuve, suivant les convenances de l'expérience.

C', C sont des tubes en U, contenant de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique : ces tubes ne sont pas pesés ; ils servent seulement à absorber les dernières traces d'humidité que les gaz peuvent retenir à leur sortie de la cloche B.

D, D', D'' sont des tubes contenant de la potasse pure, en dissolution concentrée et en morceaux ; ils sont destinés à être pesés avant et après l'expérience, et à donner, par leur augmentation de poids, l'évaluation de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux et du cyanogène. Le premier de ces tubes est à boules, et contient une dissolution concentrée de potasse ; cette disposition est commode pour montrer à l'opérateur si les gaz passent dans l'appareil avec la lenteur convenable.

E est un tube en verre peu fusible, entouré d'un ruban de laiton, contenant de l'oxyde de cuivre, mélange des deux oxydes préparés par voie humide et par voie sèche : le tube est disposé sur une grille en tôle, analogue à celles qui servent dans les analyses organiques. La disposition du support en fer est représentée planche III, fig. 5.

Les parties suivantes de l'appareil sont celles qui doivent recueillir l'eau et l'acide carbonique, produits aux dépens de l'oxyde de cuivre : ce sont d'abord des tubes à chlorure de calcium, ou à ponce sulfurique, F, F', puis des tubes à potasse, G, G'. Ces tubes sont disposés de manière à pouvoir être pesés avec exactitude, avant et après l'expérience.

L'appareil est terminé par un flacon gradué, H, faisant fonction d'aspirateur, et contenant de l'eau surmontée d'une couche d'huile.

Dans le but de rendre les pesées plus exactes, on doit remplir du même gaz, d'azote, tous les tubes, dont on prend les poids avant et après avoir fait passer dans l'appareil les gaz qu'il s'agit d'analyser ; on prépare l'azote en faisant arriver dans la cloche de l'air atmosphérique, qui traverse les tubes M, N, O. Le tube M contient du cuivre métallique ; il est placé sur une grille en tôle, qui permet de le chauffer assez fortement pour que le métal arrête la totalité de l'oxygène de l'air ; les deux autres contiennent de la ponce sulfurique et de la potasse, qui absorbent l'eau et l'acide carbonique.

EXPÉRIENCE. — Avant de procéder à l'analyse, il est important de chasser l'air qui se trouve dans les diverses parties de l'appareil ; il faut pour cela deux opérations préliminaires, l'une pour la partie qui précède la cloche, l'autre pour les tubes qui sont placés au delà,

Première opération préliminaire. — La cloche étant pleine de mercure et mise en communication seulement avec le réservoir des gaz, on la soulève de manière à produire une aspiration ; les gaz, en passant dans la cloche, chassent l'air contenu dans les tubes. On ferme le robinet *r* ; on abaisse la cloche après avoir donné une issue aux gaz dans l'atmosphère par le robinet à trois branches *r'*. Pour plus de sûreté, on recommence deux fois au moins cette opération, lorsqu'on peut disposer d'un volume suffisant des gaz du haut fourneau.

Seconde opération préliminaire. — Pour la seconde partie de l'appareil, on cherche à remplacer par de l'azote l'air contenu dans les tubes.

L'appareil étant monté, la cloche B pleine de mercure et abaissée jusqu'au fond de la cuve, les tubes E, M, sont chauffés un peu au-dessus du rouge sombre, on ferme les robinets *r*, *r'* (entre la cloche et le flacon A, et entre la cloche et les tubes qui seront pesés plus tard) ; on ouvre au contraire le robinet *r''*, afin d'établir la communication entre la cloche et l'atmosphère par les tubes O, N, M. On soulève lentement la cloche et par là on produit l'aspiration de l'air atmosphérique, qui est dépouillé d'oxygène, d'eau, et d'acide carbonique, par son passage sur le cuivre métal

lique, sur l'acide sulfurique et sur la potasse. La cloche se remplit donc d'azote suffisamment pur et sec. On ferme alors le robinet r'' , on ouvre r' , on met l'aspirateur en activité et on abaisse lentement la cloche jusqu'à ce que tout le gaz contenu ait passé dans l'appareil. On ferme tous les robinets, on pèse ceux des tubes dont les poids doivent servir aux déterminations, puis on remonte l'appareil, qui est alors prêt pour l'expérience.

Analyse. — On fait d'abord passer dans la cloche un volume déterminé des gaz contenus dans le premier flacon. Les robinets r' , r'' étant fermés, le robinet r étant ouvert, on soulève lentement la cloche, en même temps qu'on abaisse le flacon dans la cuve contenant de l'eau, après avoir enlevé le bouchon de la tubulure inférieure.

Lorsque la cloche est à peu près pleine, on ferme le robinet r et on mesure le volume des gaz contenus dans la cloche : ces gaz ont été desséchés par leur passage à travers les tubes qui sont placés entre le flacon et la cloche. On mesure leur volume, après avoir abaissé, ou soulevé la cloche, jusqu'à ce que le niveau du mercure à l'intérieur soit exactement dans le même plan horizontal que la surface du liquide métallique dans la cuve en fonte.

On note à ce moment la température du mercure et la hauteur barométrique ; on sait ainsi à quelle température et à quelle pression se rapporte le volume des gaz secs, sur lesquels l'analyse va être effectuée.

On ouvre les robinets qui sont placés entre la cloche et le grand aspirateur H, le tube E à oxyde de cuivre étant chauffé un peu au-dessus du rouge sombre.

On fait passer très-lentement les gaz dans l'appareil, en abaissant peu à peu la cloche, et en faisant écouler l'eau du flacon aspirateur.

Les dernières traces d'humidité, que les gaz peuvent retenir en sortant de la cloche, sont arrêtées par l'acide sulfurique contenu dans les premiers tubes C, C : les gaz arrivent, parfaitement desséchés sur la potasse, dans les tubes D, D', D''. L'alcali absorbe l'acide carbonique, l'acide sulfureux et le cyanogène. L'hydrogène, les hydrogènes carbonés, l'oxyde de carbone et l'azote peuvent seuls pénétrer jusqu'à l'oxyde de cuivre du tube E. L'oxyde est partiellement réduit (il doit être en grand

excès, relativement aux corps qu'il s'agit de brûler) : l'oxyde de carbone est transformé en acide carbonique ; l'hydrogène passe à l'état d'eau ; les hydrogènes carbonés donnent de l'eau et de l'acide carbonique.

Ces réactions sont simples dans le commencement de l'expérience, mais vers la fin il se trouve en tête du tube une certaine quantité de cuivre métallique, qui peut absorber un peu du carbone des hydrogènes carbonés. On diminue, autant que possible, cette cause d'erreur en donnant au tube un diamètre assez grand pour que, à la fin de l'expérience, il reste encore une proportion notable d'oxyde de cuivre dans la partie que les gaz frappent directement. L'azote peut être considéré comme étant sans action sur l'oxyde de cuivre ; cependant il est prudent d'adopter, pour remédier à une oxydation partielle de ce gaz, la même précaution que dans la combustion des matières organiques azotées, et de placer un peu de cuivre, métallique à l'extrémité du tube E.

L'eau, l'acide carbonique et l'azote, en avançant vers le flacon aspirateur, sont en contact intime avec l'acide sulfurique, dans les tubes F, F', et avec la potasse dans les tubes G, G' : l'eau est absorbée par l'acide sulfurique ; l'acide carbonique est retenu par la potasse. L'azote seul se rend dans l'aspirateur.

Lorsque tout le gaz a été chassé de la cloche, on relève le tube incliné de l'aspirateur jusqu'à ce que l'eau cesse de couler ou ne tombe plus que goutte à goutte ; on mesure les hauteurs d'eau et d'huile qui séparent l'orifice effilé du niveau de l'huile dans le flacon ; on observe le baromètre, on prend la température de l'eau écoulée, on lit sur la graduation du flacon le volume occupé par l'azote. De là, on peut calculer le volume de l'azote, en le rapportant à la pression et à la température des gaz mesurées dans la cloche, au commencement de l'expérience. Cette évaluation laisse un peu d'incertitude ; l'azote arrive sec dans le flacon aspirateur, mais on ne sait pas à quel état hygrométrique il se trouve au moment où on lit son volume sur l'échelle du flacon ¹.

¹ D'ailleurs, l'azote qui remplit le tube *m* au commencement de l'expérience s'est mélangé avec les gaz du haut fourneau, ce qui contribue encore à fausser les résultats ; cette cause d'erreur est faible, et peut généralement être négligée. Lorsqu'on tient à l'éviter, il suffit d'invertir l'ordre des opérations préliminaires, ou bien encore de modifier un peu la seconde, en mettant la partie ONM de l'appareil en communication avec le robinet *r'* au lieu de la relier au robinet *r''*.

Avant de peser les tubes D, D', D'', F, F', G, G', il est nécessaire de les remplir d'azote, c'est-à-dire du gaz qu'ils contenaient lors des premières pesées, et surtout, de faire passer sur l'acide sulfurique et sur la potasse la totalité de l'eau et de l'acide carbonique qu'ils doivent absorber. On procède comme nous l'avons déjà indiqué : on remplit la cloche d'azote sec et on le force à se rendre dans le flacon aspirateur. On ferme ensuite tous les robinets, on démonte l'appareil et on pèse de nouveau tous les tubes D, D', etc.

L'augmentation de poids des tubes à potasse D, D', D'', donne l'acide carbonique, l'acide sulfureux et le cyanogène. Pour obtenir les proportions de l'acide sulfureux et du cyanogène, il faut retirer l'alcali du tube, le dissoudre dans l'eau, diviser le liquide en deux parties ; dans l'une on détermine le cyanogène ; dans l'autre on fait passer l'acide sulfureux à l'état d'acide sulfurique, et on précipite ce dernier à l'état de sulfate de baryte.

La pesée du sulfate alcalin terreux peut être faite avec beaucoup d'exactitude ; on calcule donc assez exactement l'acide sulfureux. La détermination du cyanogène offre, au contraire, de grandes difficultés, en présence de l'énorme excès d'alcali : c'est à peine s'il est possible de constater sa présence. De là résulte une cause d'incertitude et d'erreur, d'abord pour le cyanogène lui-même, et ensuite pour l'acide carbonique, qui est forcément évalué par différence.

La diminution de poids du tube E représente l'oxygène cédé par l'oxyde de cuivre à l'hydrogène libre, à l'oxyde de carbone, aux hydrogènes carbonés. La principale cause d'erreur qui puisse affecter le nombre obtenu est la formation d'un peu de carbure de cuivre vers la fin de l'expérience. Lorsqu'il s'est produit une quantité appréciable de ce composé, la différence entre les deux pesées du tube donne pour l'oxygène une valeur trop faible, et en même temps il y a perte partielle de l'acide carbonique qui devrait être formé.

Les augmentations de poids des tubes F, F', G, G', donnent les quantités d'eau et d'acide carbonique qui sont produits par la combustion. Ces nombres servent à calculer le carbone, l'hydrogène et l'oxygène que contiennent les deux composés formés, eau et acide carbonique. En retranchant de l'oxygène ainsi calculé la perte de poids du tube E, qui est considérée comme l'oxygène

cédé par l'oxyde de cuivre, on obtient l'oxygène existant dans les gaz à l'état d'oxyde de carbone. On part de ce nombre pour calculer la proportion de l'oxyde de carbone.

On déduit de cette proportion le carbone qui est combiné avec l'oxygène dans les gaz proposés, c'est-à-dire le carbone qu'il faut retrancher du carbone total pesé à l'état d'acide carbonique (augmentation de poids des tubes G, G') pour avoir le carbone combiné avec l'hydrogène. Toutes ces déterminations sont affectées, dans des limites qu'il est impossible de préciser, par l'erreur qui résulte de la formation du carbure de cuivre dans le tube E : or, il est impossible de reconnaître avec certitude si on est parvenu à éviter cette cause d'erreur. Dès le moment qu'on observe, après les pesées, en tête du tube, une petite quantité de cuivre métallique, on doit craindre l'inexactitude des résultats.

De plus, les nombres obtenus donnent l'hydrogène total et le carbone combiné avec l'hydrogène ; mais ils ne permettent pas de distinguer l'hydrogène libre de l'hydrogène combiné avec le carbone. Cette distinction a de l'importance au point de vue théorique, bien qu'elle en ait fort peu dans la pratique ; dans le haut fourneau, l'action réductrice est la même, que l'hydrogène soit partiellement libre, ou qu'il soit en totalité combiné avec le carbone.

L'incertitude dans laquelle on se trouve pour l'hydrogène libre et pour les hydrogènes carbonés ne permet pas de calculer la composition en volume des gaz proposés, même en laissant de côté les causes d'erreur dans les déterminations. L'analyse laisse donc beaucoup à désirer ; on la trouve encore plus défectueuse en réfléchissant à toutes les causes d'erreur que nous avons déjà signalées ; nous rappellerons les principales.

1° Les gaz sont aspirés, et transportés au laboratoire, dans un flacon contenant de l'eau surmontée d'une couche d'huile ; dans le refroidissement, il y a probablement condensation partielle de divers composés hydrogénés qui existent à l'état gazeux dans le haut fourneau, et dont la présence serait très-utile à constater. Il peut y avoir altération des gaz permanents, soit par dissolution partielle dans l'eau ou même dans l'huile, soit par émission du gaz que l'eau tient en dissolution avant l'aspiration.

2° La dessiccation des gaz avant leur entrée dans la cloche et à

leur sortie, leur passage dans les tubes à potasse D...., altèrent certainement en partie les combinaisons hydrogénées du carbone. Il n'est pas possible d'éviter et d'atténuer ces deux causes d'erreur.

3° La formation de carbure de cuivre dans le tube E peut fausser tous les résultats qui sont déduits des pesées des tubes E, F, F', G, G'. Pour ce point, l'habileté de l'opérateur peut seule donner quelque confiance dans l'exactitude des nombres obtenus.

4° L'azote est évalué d'après le volume qu'il occupe dans le grand flacon aspirateur, à une température et à une pression déterminées, mais à un état hygrométrique incertain. On ne peut rectifier le dosage qu'en introduisant par le bouchon du flacon, et seulement quelques minutes avant de faire la lecture du volume, une quantité de vapeur d'eau suffisante pour que le gaz soit saturé d'humidité. Même avec cette précaution, l'évaluation en poids de l'azote est incertaine, car l'introduction de la vapeur d'eau modifie plus ou moins la température du gaz.

Le dosage de l'azote est d'ailleurs exposé à une autre cause d'erreur, d'une importance comparable à celle que nous venons d'indiquer ; l'eau du flacon aspirateur contient en dissolution de l'azote et de l'oxygène, dont une partie se dégage malgré la résistance opposée par l'huile qui recouvre la surface ; et de plus il y a probablement dissolution dans l'eau d'une partie de l'azote qui arrive dans le flacon, et qu'il s'agit de mesurer seul.

5° La détermination du cyanogène est impossible ; l'erreur qui en résulte a une très-grande importance, parce que le cyanogène a peut-être un rôle essentiel dans la métallurgie du fer.

En résumé, les opérations sont délicates, on ne parvient pas à recueillir tous les corps gazeux qui existent dans le fourneau au point où se fait l'aspiration, et pour ceux qui sont soumis à l'analyse, on n'obtient pas même une approximation suffisante.

CHAPITRE II.

EXAMEN DES EAUX DOUCES ET DES EAUX MINÉRALES.

L'examen des eaux diverses présente un très-grand intérêt, et doit fréquemment être fait avec les soins les plus minutieux ; les méthodes qu'il faut suivre sont très-variables, elles dépendent de la nature et de la proportion des corps contenus, et principalement du but qu'on se propose d'atteindre.

Nous ne pouvons pas considérer ici toutes les questions qui peuvent se présenter, nous devons nous borner à un petit nombre d'exemples, choisis de manière à faire comprendre dans quel sens les recherches doivent être dirigées dans chaque cas particulier. Nous examinerons séparément les eaux destinées aux usages domestiques, les eaux douces servant à l'alimentation des chaudières à vapeur, et enfin les eaux minérales ; ce que nous dirons pour ces dernières s'applique également à l'analyse des eaux de la mer, des eaux des lacs salés, etc.

§ 1. — Eaux servant aux usages domestiques.

Nous comprenons sous ce titre les eaux de source, de rivière, de puits, etc., assez peu chargées de sels pour n'avoir pas un goût sensible. Dans la plupart des cas, un petit nombre d'opérations simples suffit pour faire connaître si les eaux peuvent être bues sans inconvénients, si elles conviennent à la cuisson des aliments, au savonnage, etc. ; on doit faire plutôt l'*essai* des eaux que leur analyse exacte. Quelquefois cependant il est intéressant de déterminer la nature et la proportion de tous les corps dissous, l'analyse exige alors des opérations longues et délicates ; elle donne rarement des résultats exacts, à cause de la faible quantité de chacun des corps qu'il s'agit de reconnaître et d'évaluer.

Essai des
eaux.

L'essai des eaux peut se faire par des procédés très-divers ; le plus simple est le suivant :

On conserve pendant plusieurs semaines une certaine quantité

d'eau dans des vases fermés presque hermétiquement, et on constate si l'eau a contracté une odeur sensible ; on s'assure par là de la présence ou de l'absence des matières organiques facilement altérables. Cette première constatation est importante, surtout quand l'eau doit être embarquée à bord des navires, ou bien conservée longtemps dans des citernes.

On essaye ensuite si l'eau se trouble quand on la soumet à une ébullition peu prolongée, une heure ou une heure et demie. On observe de quelle manière elle se comporte avec le savon, avec les légumes.

On peut considérer comme bonnes les eaux qui ne contractent aucune odeur dans des vases fermés, qui ne se troublent pas à l'ébullition, ne donnent pas de grumeaux lorsqu'on les chauffe doucement avec le savon, et quand on les applique à la cuisson des légumes. Il convient cependant encore de les soumettre à une dernière opération et de chercher si elles tiennent en dissolution une proportion d'air convenable. Il est, du reste, assez facile de remédier à l'insuffisance de l'air dissous ; nous devons même ajouter que l'opération est utile seulement dans le cas où les eaux proposées n'ont pas été exposées au contact de l'atmosphère.

En opérant comme nous venons de l'indiquer, on reconnaît assez bien si les eaux sont propres ou impropres à tous les usages domestiques, ou seulement à certains d'entre eux ; mais on n'obtient aucune indication sur la nature des sels tenus en dissolution. Pour obtenir quelques renseignements à cet égard, tout en se bornant à des expériences très-simples, il faut suivre une marche un peu différente.

On porte à l'ébullition un volume d'eau un peu grand, de cinq à six litres ; on opère dans des fioles, afin de limiter le plus possible la vaporisation, et on maintient l'eau à 100 degrés pendant deux ou trois heures. S'il se forme un dépôt, on le reçoit sur un filtre pesé, on sèche à 100 degrés, et on pèse de nouveau. L'augmentation de poids du filtre donne avec approximation la proportion du carbonate de chaux contenu dans l'eau.

Le liquide décanté et filtré est transvasé dans des capsules, et soumis à l'évaporation ; lorsque le volume a été réduit jusqu'à un huitième ou un dixième de litre, on fait passer le dépôt sur un filtre, également pesé d'avance ; on lave un peu le filtre avec de l'eau presque bouillante, puis on sèche à 100 degrés, et on

pèse de nouveau. On considère comme du sulfate de chaux le dépôt qui s'est formé par l'évaporation, et on admet qu'un lavage de quelques instants ne redissout qu'une fraction insignifiante du sulfate de chaux qui a été reçu sur le filtre.

Enfin, on évapore à sec le liquide filtré, on termine l'évaporation dans une capsule de platine tarée; on chauffe le résidu au rouge sombre, et on pèse de nouveau la capsule; son augmentation de poids est attribuée aux sels alcalins.

Il est évident que ces opérations ne peuvent pas conduire à une séparation exacte du carbonate de chaux, du sulfate de chaux et des sels alcalins; mais la majeure partie de ces trois genres de composés se trouve respectivement dans les matières pesées séparément. On obtient donc une indication approchée de la nature des sels contenus dans l'eau; il est même possible d'apprécier quel est celui qui domine, et on a presque exactement la somme totale des sels fixes.

Analyse.

Lorsque ces indications ne sont pas considérées comme suffisantes, il faut faire l'analyse complète, et souvent chercher quels gaz l'eau tient en dissolution.

Les gaz dissous sont ordinairement l'azote, l'oxygène et l'acide carbonique. On doit se rendre compte de la présence des matières organiques et de leur nature, reconnaître si elles renferment de l'azote. Parmi les diverses substances minérales que les eaux douces peuvent contenir, celles qui se présentent le plus fréquemment sont l'acide azotique, l'ammoniaque, la silice, les acides carbonique, sulfurique, chlorhydrique, phosphorique, la chaux, la magnésie et les alcalis. L'iode n'a été signalé que dans un très-petit nombre d'eaux, et seulement à l'état de traces; l'acide phosphorique, l'acide azotique et l'ammoniaque sont presque toujours en quantité trop petite pour qu'on puisse en faire la détermination. Enfin, les eaux des rivières sont assez fréquemment salées par des matières diverses, qui sont seulement en suspension; il est assez intéressant de reconnaître leur nature, et d'apprécier la rapidité avec laquelle elles se déposent, ou bien les difficultés qu'elles opposent à la filtration.

MATIÈRES EN SUSPENSION. — L'examen des matières fines tenues en suspension ne présente ordinairement que peu de difficultés: on introduit un volume déterminé de l'eau proposée dans de grands

flacons susceptibles d'être fermés hermétiquement, et on laisse en repos jusqu'à ce que les matières en suspension soient entièrement déposées. On décante alors le liquide clair, et l'on fait passer le dépôt sur un filtre pesé d'avance ; on lave pendant quelques instants, puis on sèche à 100 degrés et l'on pèse. Il reste ensuite à faire l'analyse des matières recueillies sur-le filtre.

Dans cette première partie des expériences, on observe le temps qui est nécessaire à la clarification, ainsi que la tendance plus ou moins prononcée des matières fines à passer à travers les pores du papier. L'observation du temps présente bien quelque intérêt pour l'eau qui est soumise à l'examen ; mais son importance est bien plus grande au point de vue de la comparaison de plusieurs eaux différentes, ou bien de l'eau d'une même rivière, puisée dans des saisons diverses. La comparaison n'est possible, bien entendu, qu'à si ces expériences sont toutes conduites de la même manière. Les eaux de quelques rivières tiennent en suspension, à certaines époques, de l'argile tellement divisée qu'elle ne se dépose pas entièrement au bout de plusieurs semaines, et qu'il est impossible de la retenir par un filtre. Dans ce cas, on est fort embarrassé pour séparer les matières en suspension des corps contenus en dissolution. L'analyse ne peut donner que l'ensemble de tous les corps, et c'est par la discussion des résultats qu'on arrive à reconnaître approximativement quels corps se trouvent en suspension et non en dissolution.

Considérons seulement le cas le plus ordinaire, celui où l'eau proposée est devenue bien claire par un repos plus ou moins prolongé. Le dépôt reçu sur le filtre est séparé du papier, et traité par l'acide azotique très-étendu d'eau, et à froid. L'acide dissout les carbonates alcalins terreux (ordinairement de chaux et de magnésie) et l'oxyde de fer ; la partie insoluble contient ou peut contenir : sable quartzéux, silicates divers, argile, et peut-être de l'oxyde de fer. Très-rarement le dépôt contient un peu de phosphate de chaux ; aussi doit-on d'abord opérer comme en l'absence de l'acide phosphorique ; tout au plus est-il nécessaire de s'assurer, par une recherche spéciale, que le dépôt ne contient pas une quantité appréciable de cet acide.

L'analyse de la liqueur azotique doit se faire par les méthodes que nous avons déjà décrites ; on peut cependant les simplifier un peu : on sature l'acide par l'ammoniaque, en évitant d'em-

ployer un excès de réactif; on considère comme du peroxyde de fer pur le précipité donné par l'ammoniaque, en négligeant les faibles proportions de chaux et de magnésie qui sont entraînées. On verse ensuite de l'eau de chaux dans la liqueur ammoniacale, et s'il se forme un précipité à l'abri du contact de l'air, on admet qu'il est formé seulement de magnésie. On pèse le peroxyde de fer et la magnésie; on calcule la proportion du carbonate de cette dernière base; on retranche l'oxyde métallique et le carbonate alcalin terreux de la somme des poids des matières dissoutes dans l'acide azotique, et par différence on conclut le carbonate de chaux.

Les résultats obtenus, bien que peu exacts, sont en général bien suffisants, et les opérations sont notablement simples, car elles se réduisent à deux précipitations, l'une par l'ammoniaque, l'autre par l'eau de chaux, à la calcination et à la pesée des deux précipités. La principale cause d'erreur est la précipitation partielle de la chaux à l'état de carbonate, soit par le carbonate d'ammoniaque contenu dans l'ammoniaque, soit par l'acide carbonique de l'air. Avec un peu d'attention, on arrive à éviter presque complètement cette précipitation partielle de la chaux, au moins lorsque l'oxyde de fer et la magnésie sont en petites quantités, ce qui est le cas ordinaire.

La partie insoluble dans l'acide azotique faible est pesée deux fois : d'abord après dessiccation à 100 degrés, ensuite après calcination au rouge. La différence entre ces deux pesées donne la proportion de l'eau combinée avec l'oxyde de fer et avec les silicates. L'analyse de la matière calcinée ne présente généralement aucun intérêt; il suffit de l'examiner avec une forte loupe pour reconnaître la nature des silicates.

RECHERCHE DES GAZ DISSOUS. — Les gaz qui sont habituellement en dissolution dans les eaux douces sont : l'oxygène, l'azote et l'acide carbonique; on peut assez simplement reconnaître leur présence et déterminer leurs proportions, en opérant de la manière suivante :

On remplit entièrement avec de l'eau proposée un ballon de capacité connue, d'environ 3 litres, en prenant les précautions nécessaires pour que l'eau ne puisse pas perdre, par les transvasements ou par d'autres causes, une partie des gaz dis-

sous, et pour qu'elle n'absorbe pas un volume appréciable de l'air atmosphérique. La précaution la plus simple est d'emplir le ballon sur place, à la rivière, à la source, etc., et de le fermer immédiatement avec un bouchon traversé par un tube droit, de petit diamètre. L'extrémité supérieure du tube est entourée par un bout de tube en caoutchouc, que l'on serre avec du fil. Au laboratoire, on adapte au caoutchouc un tube recourbé, rempli d'eau récemment portée à l'ébullition et venant s'engager sous une cloche pleine de mercure, renversée sur une cuve à mercure. Quand l'appareil est monté, on coupe le fil qui serrait le caoutchouc et l'on chauffe progressivement le ballon jusqu'à 100 degrés. Les gaz se rendent dans l'éprouvette en même temps qu'une certaine quantité d'eau. Dès que le volume des gaz ne paraît plus augmenter, on retire le tube, et on enlève l'eau de l'éprouvette à l'aide d'une pipette à bec recourbé. On fait ensuite passer les gaz dans une cloche graduée, et on mesure leur volume, en tenant note de la température et de la pression.

On absorbe l'acide carbonique en introduisant sous la cloche une certaine quantité d'une dissolution de potasse, assez étendue pour que les gaz non absorbés restent saturés d'humidité. Après douze heures d'action de la potasse, on est certain que l'absorption de l'acide carbonique est complète; on mesure de nouveau le volume des gaz, et l'on considère la diminution comme représentant l'acide carbonique. Il est inutile de faire observer qu'il faut rapporter les deux volumes à la même pression et à la même température.

On procède ensuite à l'évaluation de l'oxygène en suivant la même marche, et en employant, pour absorber le gaz, une dissolution d'acide pyrogallique dans la potasse. La partie non absorbée est considérée comme de l'azote.

Ces opérations donnent des indications bien suffisamment exactes, et peuvent être terminées en peu de temps.

Observation.—L'acide carbonique évalué dans ces expériences est celui qui existe dans l'eau à l'état de simple dissolution, plus l'acide des bicarbonates alcalins ou alcalins-terreux, qui sont décomposés à 100 degrés. Il convient donc de lui faire subir une correction toutes les fois que l'analyse indique la présence d'une quantité un peu grande de carbonates de chaux et de magnésie, ou de carbonates alcalins.

On obtient les renseignements qui sont nécessaires pour faire la correction, en dosant l'acide carbonique qui reste encore dans l'eau, après une ébullition un peu prolongée. On acidifie par l'acide chlorhydrique, on chauffe jusqu'à 100 degrés, et l'on recueille le gaz dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium. On pèse ainsi à l'état de carbonate de baryte l'acide carbonique des carbonates neutres, et l'on peut admettre sans grande erreur que l'acide des bicarbonates, mis en liberté par l'ébullition, est égal en poids à l'acide des sels neutres. D'après ce dosage, on calcule le volume de l'acide carbonique des bicarbonates, et on le retranche de l'acide évalué dans les gaz. La différence représente approximativement l'acide réellement libre en dissolution dans l'eau.

ACIDE AZOTIQUE, ACIDE PHOSPHORIQUE ET AMMONIAQUE. — Ces trois composés se trouvent ordinairement dans les eaux douces en quantités extrêmement faibles ; il est nécessaire d'opérer leur recherche sur des volumes d'eau considérables, et de plus il est convenable de consacrer toute une série d'opérations à la recherche de chacun d'eux.

Acide azotique. — On évapore jusqu'en consistance sirupeuse huit ou même dix litres d'eau, après avoir ajouté une petite quantité de potasse bien pure ; l'addition de l'alcali a pour but de prévenir toute décomposition de l'acide ; elle est indispensable surtout quand l'eau proposée contient des matières organiques.

La liqueur concentrée est versée dans de l'acide chlorhydrique un peu étendu d'eau, chauffé jusqu'à l'ébullition, et tenant en suspension un petit fragment de feuille d'or. Lorsque l'or disparaît lentement, on peut affirmer que l'eau proposée contient seulement des traces d'acide azotique ; il est inutile de pousser plus loin les recherches ; il en est de même quand la feuille d'or ne paraît pas éprouver d'altération, la persistance du métal suffit pour démontrer l'absence de toute trace d'acide azotique.

Lorsque, au contraire, l'or disparaît avec rapidité, ou bien encore quand on observe des vapeurs rutilantes à la surface de la liqueur acide, on doit penser que l'acide azotique se trouve en proportion dosable ; il faut alors recommencer l'évaporation de huit ou dix litres d'eau, après addition d'un peu de potasse, traiter le liquide concentré par l'acide chlorhydrique et par le protochlorure de fer, et transformer le bioxyde d'azote en am-

moniaque par l'une des méthodes que nous avons décrites dans notre premier volume. L'évaluation de l'ammoniaque permet de calculer assez approximativement la proportion de l'acide azotique.

Ammoniaque. — La recherche de l'ammoniaque est faite également sur huit ou dix litres de l'eau proposée; on acidifie légèrement par l'acide sulfurique, et on concentre lentement jusqu'à consistance sirupeuse; grâce à l'acide ajouté en petit excès, on n'a pas à craindre de perdre de l'ammoniaque par la concentration conduite avec lenteur. Il faut de plus éviter toute décomposition des matières organiques, et pour cela employer seulement très-peu d'acide sulfurique, conduire l'évaporation à très-basse température, et ne pas pousser trop loin la concentration.

La liqueur acide est traitée par la magnésie caustique, réduite en poudre très-fine: on chauffe à l'ébullition; l'ammoniaque, s'il s'en dégage, est recueillie dans l'acide chlorhydrique, et précipitée ensuite par le chlorure de platine et l'alcool. Le dosage de l'ammoniaque à l'état de chlorure double n'est pas très-exact; mais la formation des cristaux orangés est la preuve palpable de la présence de l'ammoniaque. En se servant d'une liqueur sulfurique titrée, on obtient une détermination plus exacte; mais si la diminution du titre de l'acide est très-faible, ce qui est le cas le plus ordinaire, on peut craindre d'avoir négligé quelques précautions, et on n'est pas aussi certain de la présence de l'ammoniaque dans l'eau proposée.

Acide phosphorique. — Pour constater l'acide phosphorique, il faut ordinairement concentrer une dizaine de litres d'eau, ajouter un peu d'azotate d'alumine, et ensuite de l'ammoniaque.

Le précipité formé contient certainement tout l'acide phosphorique; on le dissout dans l'acide azotique, et on verse la liqueur dans une dissolution azotique de molybdate d'ammoniaque.

Nous supposons que cette expérience indique seulement des traces d'acide phosphorique, et qu'il n'y a pas lieu d'en tenir compte pour les séparations, et pour les dosages des bases contenues dans l'eau. On n'a signalé jusqu'ici aucune eau douce qui renferme plus que des traces de cet acide.

MATIÈRES ORGANIQUES. — La présence des matières organiques est facile à constater, mais il est de toute impossibilité de déterminer leur nature ; on ne parvient même pas toujours à démontrer si ces matières contiennent ou ne contiennent pas d'azote. Il est vrai que le point le plus important est de reconnaître si ces matières sont susceptibles de se décomposer avec plus ou moins de rapidité, et de rendre l'eau impropre aux usages domestiques. On atteint ce résultat, ainsi que nous l'avons déjà dit, en conservant pendant quelques semaines un certain volume d'eau, contenue dans des flacons à peu près hermétiquement fermés.

Pour démontrer la présence des matières organiques, il suffit d'évaporer à sec deux ou trois litres d'eau avec quelques gouttes d'acide sulfurique, et de chauffer le résidu jusqu'au rouge sombre dans un creuset fermé. La couleur brune ou noire que prennent l'eau vers la fin de l'évaporation, et le résidu chauffé à l'abri du contact de l'air, indique l'existence des matières organiques ; elle permet de plus de reconnaître laquelle de diverses eaux douces, sur lesquelles on opère dans des conditions identiques, renferme la proportion la plus forte de ces matières.

La présence de l'azote est plus difficile à constater ; il faut d'abord concentrer à très-basse température huit ou dix litres de l'eau proposée, puis chauffer quelques instants à l'ébullition avec de la magnésie caustique, de manière à décomposer certainement les sels ammoniacaux, enfin ajouter un assez grand excès de potasse pure, évaporer à sec à la température de 100 degrés, et chercher à reconnaître si, dans cette dernière partie de l'expérience, il se dégage des traces d'ammoniaque.

On constate ce dégagement en approchant de temps en temps de la surface du liquide une baguette de verre trempée dans l'acide chlorhydrique un peu étendu. S'il se produit des fumées blanches appréciables, l'existence des matières organiques azotées est certaine ; mais le résultat négatif n'est pas très-concluant. D'abord les matières organiques azotées ne donnent pas toutes de l'ammoniaque lorsqu'on les chauffe seulement à 100 degrés, en présence d'un petit excès d'alcali ; ensuite, ce dégagement d'ammoniaque, lorsqu'il a lieu, se fait avec une grande lenteur : on peut très-bien ne pas apercevoir des vapeurs blanches autour de la baguette de verre, lorsqu'il s'agit d'une eau qui contient une faible proportion de matières organiques peu azotées.

ANALYSE. — Après les diverses opérations dont nous venons de parler, il reste à chercher et à doser : les acides silicique, sulfurique, chlorhydrique ; la chaux, la magnésie et les alcalis : nous n'énonçons pas ici l'acide carbonique, dont la détermination a été déjà faite.

Pour chacun des acides sulfurique et chlorhydrique on peut, en général, opérer sur un litre d'eau seulement, et suivre les méthodes ordinaires, sans s'occuper des autres corps contenus dans l'eau. On précipite l'acide chlorhydrique par l'azotate d'argent, après avoir acidulé par l'acide azotique, et l'acide sulfurique par le chlorure de barium après addition d'un peu d'acide chlorhydrique.

La recherche de l'acide silicique exige au contraire un volume d'eau bien plus considérable, d'au moins dix litres dans la plupart des cas. On acidifie par l'acide azotique et on évapore lentement à sec ; on maintient le résidu desséché à la température de 97 à 98 degrés pendant vingt-quatre heures ; puis on reprend par l'eau acidulée par l'acide azotique. On pèse la silice restée insoluble, après l'avoir calcinée avec les précautions ordinaires.

On utilise la liqueur acide pour le dosage des bases ; on la divise en deux parties égales : dans l'une on dose la chaux et la magnésie, en les précipitant par l'oxalate d'ammoniaque et par le phosphate de soude ; dans l'autre partie on cherche les alcalis. Pour cette dernière détermination, on peut admettre que dans l'évaporation à sec avec un excès d'acide azotique, l'acide chlorhydrique a été complètement expulsé. La liqueur, dans laquelle on cherche les alcalis, ne contient que les acides azotique et sulfurique ; on la traite par l'azotate de baryte ; on sépare le précipité de sulfate, puis on transforme les azotates en oxalates, ceux-ci en carbonates, et en traitant par l'eau on dissout les carbonates alcalins. Les alcalis sont ordinairement en quantité si petite, qu'on ne doit pas songer à les peser exactement, et encore bien moins à séparer la potasse de la soude. On se borne à constater leur présence en évaporant à sec la dernière liqueur, qui ne doit plus contenir que les carbonates alcalins, on observe si le résidu est appréciable.

Dans quelques cas spéciaux, ou bien lorsqu'on a pu opérer sur un volume d'eau très-grand, les alcalis peuvent être pesés ; il faut alors terminer dans une capsule de platine tarée l'évaporation de la liqueur qui renferme les carbonates chauffés au rouge,

et prendre l'augmentation de poids de la capsule. On traite ensuite les carbonates par l'acide chlorhydrique, et on cherche à reconnaître la présence de la potasse par la formation du chlorure double de platine et de potassium dans une liqueur alcoolique. Dans aucun cas on n'obtient une évaluation un peu approchée pour les alcalis, même lorsqu'on a pu peser les carbonates et le chlorure double de platine et de potassium ; on perd certainement une fraction considérable de potasse et de soude dans l'évaporation de l'eau, et dans les opérations successives.

Nous observerons encore que la soude est toujours bien plus facile à reconnaître que la potasse, en raison de la coloration jaune qu'elle donne à la flamme de l'alcool. Supposons, par exemple, que la liqueur dans laquelle doivent se trouver les carbonates alcalins ne laisse par évaporation qu'un résidu à peine discernable ; on l'imprègne d'alcool et on enflamme le liquide ; des traces de soude suffiront pour donner à la flamme une coloration jaune très-sensible, tandis que la couleur violacée de la potasse serait indiscernable, même en l'absence de la soude.

Pour la recherche qualitative des alcalis, lorsqu'ils se trouvent en quantités inappréciables par les procédés ordinaires de l'analyse, l'appareil de MM. Bunsen et Kirchhoff peut seul donner des indications suffisamment nettes.

§ 2. — Eaux employées dans les chaudières à vapeur.

L'examen des eaux d'alimentation des chaudières à vapeur présente un très-grand intérêt, mais au point de vue tout spécial des dépôts qui se forment dans les chaudières. Dans quelques localités, on peut se procurer des eaux différentes pour l'alimentation ; l'analyse de ces eaux est alors indispensable pour faire connaître celle qui présente le moins d'inconvénients. Presque partout cependant, on n'a pas de choix à faire, il faut se servir d'une eau déterminée ; la question à résoudre par l'analyse est alors d'indiquer quelles précautions il faut prendre, quelle préparation on doit faire subir à l'eau, pour retarder ou diminuer autant que possible les dépôts, pour éviter leur durcissement et leur adhérence aux parois.

La composition des sels minéraux contenus dans l'eau est le

point de départ essentiel des expériences qui peuvent conduire au résultat désiré. Les sels qui paraissent être les plus nuisibles dans les chaudières sont le sulfate de chaux et le carbonate de chaux. On a proposé un grand nombre d'ingrédients les plus divers, principalement des matières organiques, dont la présence dans l'eau s'oppose jusqu'à un certain point à ce que les dépôts calcaires prennent de la consistance. Nous n'avons pas à discuter ici leur efficacité plus ou moins grande, nous parlons de leur emploi seulement au point de vue analytique ; il est souvent nécessaire de tenir compte de la présence des matières organiques dans l'examen des dépôts formés.

Les sels alcalins et la silice se trouvent généralement en proportion assez faible dans les eaux qui servent à l'alimentation des machines fixes, et, dans ce cas, leur présence ne paraît exercer aucune influence fâcheuse sur la tôle des chaudières. A bord des navires qui naviguent sur les mers, les sels alcalins, qui sont en forte proportion dans les eaux de la mer, donnent lieu à des dépôts qui sont peut-être moins adhérents que ceux formés exclusivement de sels calcaires, mais qui sont presque aussi nuisibles à la conservation de la chaudière ; ils retardent tout autant la formation de la vapeur, augmentent la consommation de combustible, et exposent au danger des explosions.

Dans quelques localités, notamment en Espagne, les eaux qui peuvent servir aux locomotives contiennent beaucoup de chlorure de sodium, en même temps que du sulfate et du bicarbonate de chaux : les dépôts formés contiennent des sels de soude et de chaux, et les tubes en cuivre qui sont plongés dans l'eau des chaudières s'altèrent avec rapidité. Cette observation pratique offre un intérêt assez grand, et vient confirmer celles qui ont été faites depuis longtemps à bord des navires, dans lesquels on est forcé d'employer l'eau de mer pour l'alimentation. Les sels alcalins, ou du moins certains d'entre eux, présentent des inconvénients lorsqu'ils existent en proportion notable dans les eaux, bien qu'ils soient certainement moins nuisibles que les sels calcaires. On peut tirer de ces observations la conclusion suivante.

Lorsque les eaux dont on est obligé de se servir contiennent beaucoup de sulfate ou de bicarbonate de chaux, il n'est pas rationnel de chercher à purifier les eaux en décomposant les sels de chaux par des réactifs alcalins, il faut recourir à la chaux caustique,

à des sels de baryte, ou à une longue ébullition précédant l'emploi dans les chaudières. La purification des eaux par des agents chimiques a du reste été tentée, à diverses reprises, sans donner des résultats satisfaisants.

Elle exige une attention trop soutenue et des expériences trop multipliées, car il faut sans cesse modifier les proportions des agents suivant les variations très-fréquentes qu'éprouve la composition des eaux : ces variations sont trop brusques pour qu'on puisse s'en rendre compte en temps utile par des analyses qui exigent plusieurs jours. On ne doit donc, en général, penser à purifier les eaux qu'après avoir acquis la connaissance certaine de toutes les variations, et cette connaissance demande presque toujours une étude de plusieurs années. Nous présentons ces considérations très-sommaires pour faire comprendre plus clairement quelles difficultés présente la question des eaux d'alimentation, question encore très-mal connue au moment actuel, parce qu'on a cherché à obtenir des résultats pratiques sans consacrer à l'étude des eaux le temps et les dépenses qu'elle exige pour être complète. La plupart des agents organiques ou minéraux, proposés et préconisés successivement, ont donné des résultats variables, tantôt favorables, tantôt insuffisants, ou même contraires aux prévisions ; et presque toujours l'irrégularité des résultats peut s'expliquer par les variations dans la composition des eaux employées, variations dont il n'a pas été tenu compte, faute de les avoir étudiées.

Nous indiquerons de quelle manière il convient de procéder à l'analyse des eaux destinées à l'alimentation, et à celle des dépôts formés dans les chaudières. Nous supposerons que les eaux sont claires et ne contiennent pas de matières fines en suspension : c'est là le cas le plus général, car lorsqu'on doit se servir d'eaux troubles, on les conserve dans de grands réservoirs pendant un temps suffisamment long pour laisser toutes les matières fines se déposer.

ANALYSE DES EAUX.

L'analyse des eaux d'alimentation des chaudières est ordinairement plus simple que celle exposée dans le paragraphe précédent pour les eaux servant aux usages domestiques : il est inutile de s'occuper des gaz en dissolution, des petites quantités d'am-

moniaque, d'acide azotique et même des matières organiques, il faut rechercher seulement les bicarbonates alcalins terreux, la silice, les sulfates et les chlorhydrates de chaux, de magnésie et des alcalis.

On peut négliger entièrement la présence de l'acide phosphorique, dont la proportion est toujours trop faible pour avoir une influence appréciable sur les résultats de l'analyse, et sur l'emploi de l'eau dans les chaudières.

ESSAI PRÉLIMINAIRE. — On doit faire précéder l'analyse d'un essai rapide, donnant une indication assez nette sur la nature des sels contenus dans l'eau proposée. On chauffe à 100 degrés, et pendant environ deux heures, un volume déterminé de 3 à 4 litres d'eau. On recueille le dépôt sur un filtre pesé d'avance, on sèche à 100 degrés et on pèse de nouveau. Le liquide filtré est ensuite évaporé jusqu'à sec, et le résidu traité par une petite quantité d'eau bouillante, puis reçu sur un filtre pesé d'avance : on sèche à 100 degrés et on pèse. La dernière liqueur est enfin évaporée à sec dans une capsule de platine tarée ; le résidu est chauffé jusqu'au rouge, et pesé dans la capsule, après refroidissement.

ANALYSE. — Ces trois matières pesées successivement peuvent être considérées : la première, comme des carbonates de chaux et de magnésie (le plus souvent comme du carbonate de chaux) ; la seconde, comme du sulfate de chaux ; et la dernière comme des sels alcalins. Les nombres obtenus font connaître en très-peu de temps quelle marche il convient de suivre pour l'analyse, par exemple, s'il est utile de chercher à déterminer les alcalis, et en même temps quel volume d'eau il convient d'employer pour les déterminations des bases et des acides.

Dans les cas les plus compliqués on doit doser : la silice, les acides sulfurique, carbonique et chlorhydrique, la chaux, la magnésie et les alcalis. Il est inutile de revenir sur les détails que nous avons donnés précédemment sur les divers dosages ; nous devons seulement observer qu'il ne s'agit pas de doser l'acide carbonique des bicarbonates, mais bien l'acide contenu dans les carbonates neutres : on doit donc faire la détermination de l'acide carbonique sur le résidu de l'évaporation à sec d'un certain volume de l'eau, et non pas sur l'eau elle-même.

Matières organiques. — Nous avons dit précédemment que la

recherche des matières organiques est généralement sans utilité, parce que leur proportion est presque toujours très-faible, et que, dans ce cas, elles ne peuvent avoir aucune action sur la consistance des dépôts. Quelquefois cependant les eaux en contiennent une quantité exceptionnelle, en même temps que de la silice en dissolution instable; il se forme alors dans les chaudières des dépôts peu consistants, d'une densité peu différente de celle de l'eau, tantôt nageant à la surface, tantôt adhérant aux parois. Ces dépôts, d'une nature particulière, rendent assez irrégulière la production de la vapeur et augmentent notablement la consommation du combustible. Leur formation est signalée par l'essai préliminaire, et alors le remède pratique se trouve naturellement indiqué; il est nécessaire de porter l'eau à 100 degrés, avant de l'introduire dans la chaudière.

Dans l'analyse, il est impossible de déterminer la nature et surtout la proportion des matières organiques : la silice est, au contraire, dosée avec une exactitude relativement plus grande que celle obtenue dans l'examen des eaux qui en contiennent une faible quantité. On doit même avoir égard à la proportion un peu forte de cet acide dans les déterminations des acides sulfurique et chlorhydrique; il faut vérifier que le sulfate de baryte et le chlorure d'argent n'ont pas entraîné de silice. Le dosage des bases est toujours fait dans la liqueur acide, de laquelle la silice a été séparée par l'évaporation à sec.

ANALYSE DES DÉPÔTS.

Les dépôts formés dans les chaudières présentent la plus grande variété pour la dureté, l'épaisseur, la texture, le degré d'adhérence aux parois, de même que pour la composition chimique. Ils renferment presque tous du sulfate de chaux, du carbonate de chaux, quelquefois du carbonate de magnésie, de la silice, des sels alcalins, de l'oxyde de fer, très-souvent des matières organiques. L'acide phosphorique, qui se trouve généralement dans les eaux en quantité insensible, est concentré dans les dépôts calcaires en proportion assez grande pour qu'il soit nécessaire de le doser, et d'en tenir compte dans l'analyse.

Après avoir prélevé l'échantillon moyen, on en pulvérise un poids un peu considérable, on rend la poudre bien homogène par

une longue trituration, et on la place dans un flacon bien bouché. On opère ensuite sur des parties différentes de la matière la détermination des acides carbonique, sulfurique, chlorhydrique ; l'évaluation de l'eau hygrométrique, de l'eau combinée, et des matières organiques ; les dosages de la silice, de l'acide phosphorique et des bases.

Il est inutile de revenir sur ce qui a été dit précédemment pour la détermination des acides carbonique et chlorhydrique ; ils sont pesés avec les précautions ordinaires à l'état de carbonate de baryte et de chlorure d'argent.

Le dosage de l'acide sulfurique exige quelques précautions spéciales, à cause de la silice et de la chaux, qui se trouvent, la dernière surtout, en proportion considérable. Il faut commencer par faire chauffer la matière porphyrisée dans une dissolution un peu concentrée de carbonate de soude : l'acide sulfurique passe en entier dans la liqueur, tandis que la totalité de la chaux et la majeure partie de la silice restent indissoutes. Après avoir séparé et lavé la partie insoluble, on acidifie la liqueur par l'acide chlorhydrique, et on procède au dosage de l'acide sulfurique.

On détermine l'eau hygrométrique par dessiccation à la température de 100 degrés ; on n'a pas à craindre de décomposer partiellement les matières organiques, qui ont été soumises dans la chaudière à un degré de chaleur plus élevé.

L'évaluation de l'eau combinée et des matières organiques présente plus de difficultés : on chauffe au rouge vif sous le moufle un poids déterminé de la matière proposée : on pèse après refroidissement. La perte de poids comprend : les matières organiques, l'eau hygrométrique, l'eau combinée, une partie ou la totalité de l'acide carbonique, et très-probablement une fraction des chlorures et de l'acide sulfurique, car il est impossible d'éviter la volatilisation partielle des chlorures et la décomposition des sulfates par l'action de la silice.

En dosant dans la matière calcinée l'acide carbonique et l'acide sulfurique, et en négligeant la volatilisation des chlorures, on peut arriver à reconnaître quelle fraction de la perte de poids totale se rapporte à l'eau combinée et aux matières organiques ; mais les opérations sont longues, et le résultat n'est pas très-exact, puisqu'on ne peut pas tenir compte de la décomposition et de la volatilisation des chlorures. D'un autre côté, on n'obtient pas

même une approximation en considérant la perte de poids comme comprenant seulement l'eau, l'acide carbonique et les matières organiques. Il convient donc, en général, de ne pas chercher à faire la détermination de l'acide sulfurique dans la matière calcinée, et d'évaluer simplement par différence l'eau combinée et les matières organiques.

Pour doser la silice, l'acide phosphorique et les bases, on opère sur un poids un peu fort, sur 4 ou 5 grammes : on commence par se débarrasser des matières organiques en chauffant pendant quelques instants sous le moufle, un peu au-dessus du rouge sombre ; puis on traite par l'acide azotique, on évapore à sec, et on reprend par le même acide. On pèse la silice qui reste insoluble. La liqueur acide contient l'oxyde de fer, la chaux, la magnésie, les alcalis, l'acide phosphorique, et la plus grande partie, sinon la totalité de l'acide sulfurique. On précipite par l'ammoniaque, on lave avec soin le précipité, d'abord pendant qu'il est encore humide, ensuite après l'avoir desséché et pulvérisé.

Le précipité contient la totalité de l'oxyde de fer et de l'acide phosphorique, une partie seulement de l'acide sulfurique, de la chaux et de la magnésie ; on peut négliger la petite quantité d'alcalis qu'il retient encore. La liqueur ammoniacale renferme les alcalis, de la chaux, de la magnésie et un peu d'acide sulfurique.

Le précipité est traité, ainsi que nous l'avons indiqué déjà à diverses reprises pour la séparation de l'acide phosphorique, par l'acide azotique, puis par l'acide sulfurique, le sulfate d'ammoniac et l'alcool. On pèse l'acide phosphorique à l'état de phosphate de magnésie, l'oxyde de fer à l'état de peroxyde ; on dose à part les fractions de la chaux et de la magnésie.

Quant à la liqueur ammoniacale, on la traite d'abord par l'oxalate d'ammoniaque, ce qui précipite la chaux seulement ; mais il faut peser à l'état de sulfate cette seconde portion de la terre alcaline, à cause de l'acide sulfurique que contient la liqueur dans laquelle on fait la précipitation. Après séparation et lavage du précipité, on acidifie légèrement par l'acide azotique, et on verse un peu d'azotate de baryte ; on sépare le précipité de sulfate de baryte. On arrive ainsi pour la magnésie et les alcalis à une dissolution qui ne renferme, comme acides, que l'acide azotique et l'acide oxalique ; mais elle contient beaucoup d'ammoniaque et un peu de baryte. On évapore à sec, et on calcine très-modérément

pour décomposer les sels ammoniacaux ; on traite ensuite le résidu par l'acide oxalique, afin de décomposer les azotates : on transforme ensuite les oxalates par calcination, et on dissout les carbonates alcalins dans l'eau bouillante. La partie insoluble contient la magnésie caustique et du carbonate de baryte. On opère sur la liqueur et sur la partie insoluble les dosages des alcalis et de la magnésie.

Dans l'analyse ainsi conduite, la chaux et la magnésie sont dosées en deux fois ; il n'en résulte pas pour la chaux une erreur trop notable ; mais pour la magnésie, dont la précipitation à l'état de phosphate double manque de netteté, la détermination est assez inexacte. Le degré d'approximation obtenu est cependant bien suffisant dans une question industrielle, et d'ailleurs les dépôts formés dans les chaudières contiennent rarement de la magnésie.

§ 3. — Eaux minérales.

Les eaux minérales connues, ou utilisées dans les diverses parties du monde, présentent entre elles de grandes différences, tant pour la température que pour la nature et la proportion des gaz et des sels en dissolution. Des études sérieuses et suivies ont été faites depuis longtemps sur un grand nombre de sources, et cependant, au moment actuel, il serait bien difficile d'assigner les vertus curatives des corps ou des sels divers contenus dans les eaux. Peut-être cette question sera-t-elle éclaircie progressivement lorsqu'il sera possible de faire la comparaison des résultats obtenus dans diverses maladies avec la composition des eaux, déterminée avec des soins minutieux.

Il est possible que certains corps, par exemple l'iode, le brome, l'arsenic, etc., qui existent à l'état de traces impondérables, exercent cependant une action plus salutaire que celle des corps qui se trouvent en proportion relativement beaucoup plus forte. Quelle que soit, du reste, la solution réservée par l'avenir, il n'en faut pas moins analyser avec le plus d'exactitude possible toutes les eaux minérales, et chercher à reconnaître la nature de tous les corps contenus. Il faut opérer pour les eaux de composition relativement simple à très-peu près de la même manière que pour celles qui renferment un assez grand nombre de bases et d'acides ;

les recherches doivent être faites avec le même soin, par les mêmes méthodes, soit que les corps se trouvent à l'état de traces impondérables, soit qu'ils existent en quantités dosables. Nous pouvons donc exposer d'une manière générale la marche qu'il convient de suivre, sans nous astreindre à examiner successivement des cas particuliers.

Les eaux sont utilisées à la source même ou à distance. Il est possible que la conservation dans des bouteilles, si bien fermées qu'elles soient, ait une certaine influence sur la proportion des gaz ou même des sels dissous ; il est donc indispensable d'examiner séparément les eaux à la source et les mêmes eaux transportées. Les opérations sont du reste les mêmes ; il y a seulement à prendre, pour déterminer les gaz dans les eaux conservées dans des bouteilles, certaines précautions très-simples que nous ferons connaître.

Considérons donc l'examen des eaux à la source. Nous supposons qu'il s'agit d'une source convenablement captée, pour laquelle ont été faites toutes les études géologiques et physiques, dont on a mesuré les variations de débit et de température. Il faut déterminer : 1^o la nature des gaz qui se dégagent ; 2^o la proportion et la nature des gaz qui restent en dissolution au moment de l'emploi ; 3^o les substances minérales dissoutes.

La plupart des eaux contiennent des matières organiques, dont il est facile de démontrer la présence ; il est malheureusement presque toujours impossible de les isoler, de les soumettre à l'analyse, et de reconnaître leurs propriétés. C'est là une lacune très-grave dans l'examen des eaux minérales, car les matières organiques peuvent avoir des actions aussi utiles que celles des composés minéraux.

Plusieurs sources laissent déposer plus ou moins rapidement divers composés, carbonates, arséniates, etc. Ces dépôts doivent être examinés séparément.

GAZ DÉGAGÉS A LA SOURCE.

Les gaz qui se dégagent le plus ordinairement des sources minérales sont l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré, seuls ou mélangés d'une faible proportion d'azote et d'oxygène. Il est très-facile de reconnaître, à l'odeur des gaz, ou, mieux encore, par

leur action sur un papier imprégné d'acétate de plomb, et sur l'eau de chaux, si la source laisse dégager de l'hydrogène sulfuré ou de l'acide carbonique, Il faut au contraire une expérience un peu délicate pour démontrer la présence ou l'absence de l'oxygène et de l'azote. Il nous suffira de considérer un seul des deux cas qui peuvent se présenter ; supposons que la source donne de l'acide carbonique.

L'appareil employé pour recueillir les gaz, et pour les analyser, est représenté pl. III, fig. 4. La grande cloche de verre A est fixée, à l'aide d'une garniture métallique, sur un support horizontal au-dessus du puits de captage ; le rapport de la section de la cloche à celle du puits est déterminée avec exactitude, afin qu'on puisse calculer, d'après les résultats de l'expérience, le volume gazeux qui se dégage de l'eau dans un temps donné ¹. La cloche est remplie du gaz qui s'échappe de l'eau de la source, dans laquelle ses bords plongent de plusieurs centimètres.

L'orifice supérieur est fermé par un bouchon traversé par deux tubes recourbés, munis de robinets *a*, *a'*. L'un d'eux vient plonger dans une éprouvette B, pleine d'eau. L'autre établit la communication entre la cloche et un grand flacon aspirateur C, destiné à recueillir et à mesurer les gaz. Sur la paroi de l'aspirateur est collée une échelle dont les divisions correspondent à des volumes égaux dans l'intérieur du flacon. La tubulure inférieure porte un robinet métallique, qui remplace avec avantage le tube effilé, dont on se sert habituellement.

Le bouchon qui ferme la tubulure supérieure est traversé par la tige d'un thermomètre et par trois tubes, tous munis de robinets. Ces tubes réunissent le flacon aspirateur avec la cloche A, avec un réservoir d'eau D placé à un niveau plus élevé, et avec les autres parties de l'appareil. Les deux flacons C, D sont remplis, au moment même de commencer l'expérience, avec de l'eau prise à la source.

Les deux tubes en U, E, E' contiennent, l'un de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique, et l'autre du chlorure de calcium fortement desséché ; ils ne sont pas pesés, ce qui permet

¹ Comme les gaz ne se dégagent pas très-régulièrement des sources minérales, le résultat s'applique seulement au moment auquel l'expérience est faite ; pour obtenir approximativement le volume de gaz dégagé dans un temps un peu long, il faudrait multiplier les expériences ; cela n'a été fait, à notre connaissance, pour aucune source.

de leur donner de grandes dimensions ; ils doivent suffire à la dessiccation d'un volume assez grand de gaz.

Le ballon F est plein d'une dissolution ammoniacale de chlorure de barium ¹.

La dernière partie de l'appareil, G, est une éprouvette pleine de mercure, renversée dans une petite cuve à mercure. Le tube recourbé qui, traversant le bouchon du ballon F, vient s'engager sous la cloche G, doit être jaugé ; car il contient un certain volume d'air, dont il faut tenir compte si la source dégage d'autres gaz que l'acide carbonique. Le tube *rf*, qui plonge dans le ballon F, doit être d'un diamètre assez petit pour qu'on puisse négliger le volume d'air qu'il contient ; il faut de plus qu'on puisse l'adapter aisément au robinet *r*, et l'en séparer à volonté.

EXPÉRIENCE. — L'expérience comprend deux séries d'opérations : dans la première, on expulse l'air contenu dans les tubes depuis la cloche A jusqu'au robinet *r*, et on vérifie en même temps que les diverses parties de l'appareil fonctionnent convenablement ; dans la seconde, on recueille un volume déterminé des gaz, et on en fait l'analyse.

Expérience préliminaire. — L'appareil étant monté, le tube *rf* étant séparé du robinet *r*, les robinets *d*, *c''* sont fermés, *a*, *a'*, *c'* sont ouverts. On fait couler l'eau de l'aspirateur C en manœuvrant le robinet inférieur de telle manière que la pression du gaz sous la cloche et dans l'aspirateur soit constamment égale à la pression atmosphérique. On remplit cette condition en observant l'éprouvette B ; le niveau du liquide dans l'éprouvette et dans le tube doit rester dans le même plan. L'égalité de pression n'est pas indispensable pour l'expérience préliminaire, mais elle ne peut être obtenue qu'avec une attention assez soutenue, et il est utile de s'habituer à la manœuvre du robinet de l'aspirateur de manière à remplir aisément cette condition, égalité de pression, qui doit être constante dans la seconde série des opérations. Le résultat qu'elle permet d'atteindre est de recevoir dans la cloche et dans l'aspirateur les gaz tels qu'ils se dégagent de la

¹ Dans le cas d'une source dégageant de l'hydrogène sulfuré, il faut remplacer le chlorure de barium par du chlorure de cuivre. Dans ce cas aussi, il convient d'employer le chlorure de calcium seul pour dessécher les gaz.

source; il faut pour cela qu'il n'y ait ni diminution ni augmentation de la pression atmosphérique.

Lorsque le flacon aspirateur contient un certain volume de gaz, on ferme le robinet inférieur ainsi que le robinet c' ; on ouvre au contraire d , c'' , r , on adapte au col du flacon D un entonnoir par lequel on verse constamment de l'eau de la source, de manière à maintenir le flacon entièrement rempli. L'eau, tombant dans l'aspirateur, déplace le gaz contenu, et le force à passer dans les tubes à ponce sulfurique; le gaz s'échappe dans l'atmosphère par le robinet r .

Analyse. — Le flacon aspirateur étant de nouveau rempli d'eau de la source, le tube fr est adapté au robinet, on ferme d et c'' , on ouvre a' et c' , et on recommence à faire couler l'eau de l'aspirateur par le robinet inférieur. On consulte à chaque instant la cloche B, afin que la pression des gaz sous la cloche reste constamment égale à la pression atmosphérique.

Lorsque l'aspirateur est à peu près rempli de gaz, on ferme le robinet inférieur et le robinet c' ; on lit sur l'échelle le volume occupé par le gaz; la température est donnée par le thermomètre qui plonge dans le flacon, la pression est indiquée par un baromètre voisin. On ouvre alors d , c'' , r , et on verse de l'eau dans le réservoir supérieur; le gaz de l'aspirateur est alors refoulé vers l'éprouvette G, qui termine l'appareil. Il est essentiel que ce mouvement soit très-lent, afin que l'acide carbonique puisse être complètement absorbé par la dissolution ammoniacale de chlorure de baryum. Lorsque la totalité du gaz mesuré dans le flacon aspirateur en a été chassée par l'eau, on enlève le bouchon du ballon F, et on le remplace par un bouchon plein, fermant hermétiquement. On laisse en repos pendant deux ou trois jours, et on procède au lavage et à la pesée du carbonate de baryte, avec les précautions que nous avons fait connaître dans notre premier volume, en parlant du dosage de l'acide carbonique.

Il faut ensuite mesurer le volume du gaz qui s'est rendu dans l'éprouvette, et procéder à son analyse. Il s'agit ordinairement de doser l'azote et l'oxygène; on obtient un résultat suffisamment exact en absorbant l'oxygène par une dissolution d'acide pyrogallique dans la potasse. Lorsqu'on n'obtient dans la cloche G qu'un très-faible volume de gaz, il faut chercher à se rendre compte de son origine, c'est-à-dire vérifier qu'il est réellement

plus grand que le volume d'air contenu dans le tube *r f*, au commencement de l'expérience ; car ce gaz doit nécessairement passer dans l'éprouvette. La détermination de l'azote et de l'oxygène est faite seulement dans le cas où il est parfaitement certain que le gaz recueilli dans G provient de la source.

Comme vérification des résultats obtenus, on calcule le volume de l'acide carbonique, qui a été pesé à l'état de carbonate de baryte, en le rapportant à la température et à la pression auxquelles a été faite la mesure du volume dans l'aspirateur gradué. On rapporte également l'oxygène et l'azote à la même température et à la même pression ; on tient compte de la vapeur d'eau, dont les gaz sont saturés dans l'aspirateur. On doit reproduire ainsi, par l'oxygène, l'azote, l'acide carbonique et la vapeur d'eau, le volume d'abord mesuré.

Cependant, la vérification manque un peu de netteté : il est impossible de faire arriver jusqu'au ballon F, et dans l'éprouvette G, la totalité du gaz mesuré dans l'aspirateur C. La raison de cette impossibilité est la suivante : on se sert, pour l'aspirateur comme pour le réservoir, de l'eau puisée à la source, saturée par conséquent des gaz qu'on cherche à analyser. On peut admettre que l'eau employée n'a aucune influence sur les gaz qui sont recueillis dans l'aspirateur, puisque la pression et la température sont absolument les mêmes sous la cloche, dans l'aspirateur et dans la source elle-même. Il n'en est pas ainsi dans la seconde partie de l'expérience, quand on fait arriver dans l'aspirateur l'eau du réservoir supérieur ; les gaz ayant à vaincre les résistances qu'opposent à leur mouvement la ponce sulfurique, le chlorure de calcium, etc., la pression dans l'aspirateur doit être plus grande que la pression atmosphérique ; l'eau du flacon C doit dissoudre une partie des gaz qui ont été mesurés. Il est impossible de tenir compte de cette dissolution partielle, qui, non-seulement empêche d'avoir une vérification des résultats, mais encore doit changer un peu les rapports de l'oxygène, de l'azote et de l'acide carbonique.

Observations. — Le ballon F ne peut pas être rigoureusement rempli par la dissolution ammoniacale ; il faut bien laisser au-dessous du bouchon un petit espace, pour que les gaz non absorbés puissent pénétrer dans le tube qui doit les conduire dans l'éprouvette G. Il y a donc, au commencement de l'expérience,

de l'air atmosphérique dans le tube *rf*, dans le goulot du ballon et dans le tube qui réunit F avec G. A la fin de l'expérience, le tube *rf* contient les gaz de la source; à la surface de la liqueur ammoniacale dans la fiole F, dans le tube suivant, et dans l'éprouvette, se trouve le mélange de l'air atmosphérique laissé dans l'appareil avec les gaz, azote et oxygène, provenant de la source.

Le volume gazeux recueilli dans l'éprouvette mesure assez exactement les gaz dégagés de la source, non absorbés par l'ammoniacque; l'erreur ne peut provenir que de la petite quantité d'air contenu d'abord dans le tube *rf*, et qui a été complètement chassé dans le ballon et dans l'éprouvette. Il est donc très-facile de vérifier si la source donne ou ne donne pas d'autres gaz que l'acide carbonique. On doit d'ailleurs, pour plus de sûreté, graduer le col du ballon, afin de tenir compte des variations qui peuvent survenir dans le niveau du liquide ammoniacal.

On est, au contraire, fort embarrassé pour déterminer la proportion de l'oxygène et de l'azote provenant de la source, au moins lorsque le volume gazeux recueilli dans l'éprouvette est assez petit; ces gaz se trouvent mélangés avec une quantité relativement trop grande d'air atmosphérique. Il faut alors considérer l'expérience que nous venons d'exposer seulement comme démontrant la présence de l'oxygène et de l'azote; on détermine ces deux gaz dans une opération séparée, dans laquelle on commence par absorber l'acide carbonique par la potasse.

La présence de la petite quantité d'air atmosphérique dans les tubes *rf*, *f'*, et dans le ballon F, peut être négligée dans le cas, du reste très-rare, où la source dégage une proportion un peu forte d'azote et d'oxygène.

GAZ DISSOUS DANS L'EAU MINÉRALE.

Pour déterminer la nature et la proportion des gaz dissous dans une eau minérale, soit pour l'eau employée sur place, soit pour l'eau conservée dans des bouteilles, il faut opérer à peu près comme nous l'avons indiqué précédemment, dans le premier paragraphe de ce chapitre. Les gaz en dissolution sont ordinairement l'acide carbonique ou l'hydrogène sulfuré, ou bien l'acide carbonique mélangé d'un peu d'oxygène et d'azote. Considérons cependant, pour plus de généralité, le cas d'une eau minérale

contenant en dissolution de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique en proportion un peu considérable ; de l'oxygène et de l'azote, tous les deux en quantité assez faible. Il est intéressant d'examiner comparativement l'eau sous le rapport des gaz dissous, d'abord au moment où elle est prise à la source, ensuite après qu'elle a été conservée pendant un temps plus ou moins long dans des vases bien bouchés.

EXAMEN DE L'EAU A LA SOURCE. — La recherche des gaz dissous exige plusieurs séries d'opérations : dans la première on évalue seulement l'oxygène et l'azote ; dans les deux autres on détermine l'hydrogène sulfuré et l'acide carbonique.

Oxygène et azote. — On remplit d'eau, à la source même, un grand ballon d'au moins trois litres de capacité, dont le bouchon est traversé par un tube recourbé, également rempli d'eau, et fermé à son extrémité par un bouchon ; on doit connaître, par un jaugage préalable, le volume occupé par l'eau dans le ballon et dans le tube. On transporte cet appareil dans le laboratoire, que nous supposons très-voisin de la source ; s'il n'en est pas ainsi, il faut adopter les dispositions que nous avons indiquées pour les eaux potables.

On débouche le tube et on l'engage immédiatement sous une grande éprouvette contenant du mercure, et renversée sur une cuve à mercure. On fait passer dans l'éprouvette une certaine quantité d'une dissolution concentrée de potasse, et l'on chauffe progressivement le ballon jusqu'à 100 degrés. Les gaz dissous dans l'eau se rendent dans l'éprouvette, en même temps qu'une partie de l'eau ; la potasse absorbe la plus grande partie de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré, ce qui diminue beaucoup le volume gazeux, et permet d'employer une éprouvette comparativement assez petite, tandis que, pour contenir la totalité du gaz mis en liberté par la chaleur, il faudrait se servir de vases de dimensions fort incommodes.

Après avoir maintenu l'eau à 100 degrés pendant quelques minutes, on retire le ballon avec son tube ; on fait sortir de l'éprouvette, à l'aide d'une pipette à bec recourbé, l'eau alcaline qui surmonte le mercure ; elle est encore à une température assez élevée pour qu'on puisse négliger la faible portion de l'oxygène et de l'azote que le liquide a pu dissoudre dans l'éprouvette. On la

remplace par quelques fragments de potasse légèrement humectés, et on laisse l'alcali agir pendant plusieurs heures sur l'acide carbonique et sur l'hydrogène sulfuré ; son action est considérée comme complète quand le volume gazeux reste stationnaire. On fait alors passer les gaz dans une cloche graduée ; on mesure leur volume après les avoir saturés de vapeur d'eau ; puis on absorbe l'oxygène par une dissolution d'acide pyrogallique dans la potasse, et l'on mesure de nouveau le volume du gaz azote non absorbé.

Hydrogène sulfuré. — La détermination de l'hydrogène sulfuré peut ordinairement être faite sur un volume assez petit, sur un litre, ou tout au plus sur deux litres de l'eau minérale. Le volume d'eau convenable, mesuré aussi rapidement que possible, est introduit dans une grande fiole ; on ferme de suite avec un bouchon traversé par un tube recourbé, qui vient plonger dans un flacon à tubulure étroite, contenant une dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre. On chauffe lentement jusqu'à 100 degrés, de manière à expulser les gaz dissous et à les faire passer presque bulle à bulle dans la liqueur ammoniacale. L'hydrogène sulfuré est absorbé par l'ammoniaque, et le soufre est précipité à l'état de sulfure de cuivre. Le précipité étant bien lavé par décantation, on l'attaque par l'eau régale bouillante, et on fait le dosage du soufre à l'état de sulfate de baryte ; on calcule ensuite la proportion de l'hydrogène sulfuré.

On utilise ordinairement l'eau qui reste dans la fiole, et qui a été débarrassée par l'ébullition des gaz dissous, pour l'évaluation des sulfures contenus. On adapte à la fiole un autre bouchon portant deux tubes : l'un en S, terminé par un entonnoir ; l'autre, recourbé et plongeant dans un second flacon à col étroit, contenant, comme le premier, une dissolution ammoniacale d'un sel de cuivre. On verse peu à peu de l'acide chlorhydrique par le tube à entonnoir, et l'on chauffe avec lenteur jusqu'à 100 degrés. L'hydrogène sulfuré, qui est produit par la décomposition des sulfures, est absorbé par l'ammoniaque, et le soufre précipité à l'état de sulfure de cuivre. Le dosage du soufre dans le précipité donne la proportion du soufre qui existe dans l'eau minérale à l'état de sulfures.

Puisque nous avons ainsi empiété sur l'analyse elle-même, il convient de compléter ce qui est relatif au dosage du soufre, sous ses deux états, hydrogène sulfuré dissous, sulfures divers ; nous

devons faire connaître un autre procédé qui peut être employé pour les eaux minérales contenant très-peu de carbonates.

Dans une fiole un peu grande on verse un litre de l'eau minérale, on remplit presque complètement, d'abord avec de l'eau distillée, puis avec une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique; on ferme de suite avec un bon bouchon, et on laisse en repos pendant plusieurs jours. On fait parallèlement la même opération sur un litre d'eau, après avoir chassé par la chaleur tous les gaz dissous. Dans les deux fioles, les sulfures sont décomposés par l'acide chlorhydrique; l'hydrogène sulfuré agit lentement sur l'acide arsénieux et produit du sulfure d'arsenic, dont la composition se rapporte à la formule AsS^3 . Lorsque le sulfure est bien rassemblé, on le reçoit sur un filtre pesé; on lave, on sèche à 100 degrés et on pèse. Les deux poids de sulfure d'arsenic obtenus répondent, le premier au soufre total, le second au soufre des sulfures.

La différence entre les deux poids répond par conséquent au soufre de l'hydrogène sulfuré dissous dans l'eau minérale. Bien que la composition du sulfure d'arsenic soit assez nette, il est prudent de la vérifier, au moins sur l'un des précipités, en faisant le dosage du soufre. Le sulfure d'arsenic ne peut pas être détaché complètement du papier, mais cela n'offre pas de difficulté lorsqu'on opère le dosage par la méthode suivante.

On met le filtre avec le sulfure d'arsenic dans une dissolution un peu concentrée de potasse, et on chauffe presque à 100 degrés; puis on fait arriver un courant de chlore jusqu'à disparition du papier. La liqueur alcaline contient tout le soufre à l'état d'acide sulfurique; on acidifie par l'acide chlorhydrique et on procède, avec les précautions ordinaires, à la pesée du sulfate de baryte,

Le procédé que nous venons d'indiquer pour la détermination du soufre (de l'hydrogène sulfuré et des sulfures contenus dans l'eau minérale) n'est pas applicable lorsque l'eau contient beaucoup de carbonates, car ceux-ci, décomposés par l'acide chlorhydrique, produiraient, par l'acide carbonique mis en liberté, une pression trop forte dans les fioles.

Acide carbonique. — L'évaluation de l'acide carbonique libre ne peut pas être faite avec une grande exactitude: il faut nécessairement chauffer l'eau jusqu'à 100 degrés pour dégager le gaz:

On le reçoit dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium, et on le pèse à l'état de carbonate de baryte. A cette température de 100 degrés, les bicarbonates contenus dans l'eau sont, au moins en partie, décomposés ; on doit prolonger l'ébullition afin d'arriver à leur décomposition complète ; leur acide est alors recueilli et pesé avec le gaz simplement dissous.

Pour distinguer la fraction du carbonate de baryte qui répond à l'acide carbonique libre, il faut estimer celle qui provient des bicarbonates. A cet effet, on traite par l'acide chlorhydrique l'eau qui a été soumise à une ébullition prolongée, et qui contient encore les carbonates neutres ; on reçoit l'acide carbonique dans une nouvelle dissolution ammoniacale de chlorure de barium, et on pèse le carbonate de baryte précipité. La comparaison des deux poids de carbonate de baryte permet de calculer approximativement l'acide des bicarbonates et l'acide libre. On a seulement une approximation, d'abord parce que le procédé de dosage de l'acide carbonique n'est pas en lui-même très-rigoureux, ensuite parce qu'on n'est jamais certain de ramener à l'état neutre la totalité des bicarbonates par l'ébullition, alors même qu'elle est assez prolongée.

RECHERCHE DES GAZ DANS LES EAUX TRANSPORTÉES. — Pour l'eau minérale conservée dans des bouteilles bien bouchées, on procède à l'examen des gaz dissous absolument comme nous venons de l'indiquer pour l'examen de l'eau à la source. Il y a nécessairement perte d'une partie des gaz dans les transvasements ; mais d'un côté cette perte est inévitable, et d'un autre côté les résultats sont en réalité plus directement applicables à l'état de l'eau bue par les malades. On peut même affirmer qu'on trouve au laboratoire une proportion de gaz plus grande que celle utilisée dans l'emploi médical, car dans les dosages divers on opère généralement sur le contenu entier de chaque bouteille.

Lorsqu'il s'agit de déterminer, au point de vue purement théorique, quelle influence la conservation de l'eau dans des vases fermés peut avoir sur l'hydrogène sulfuré libre, il faut éviter tout transvasement au laboratoire.

En même temps qu'on fait à la source le dosage de l'hydrogène sulfuré, on remplit de l'eau proposée une fiole de capacité connue ; on la bouche immédiatement avec un bouchon traversé

par un tube recourbé, d'un très-petit diamètre, absolument comme si on allait procéder de suite à l'opération.

On a soin de ne laisser sous le bouchon qu'un espace libre correspondant à celui qui existe habituellement dans les bouteilles, et on ferme hermétiquement l'extrémité du tube recourbé. L'appareil étant transporté au laboratoire, et conservé avec les soins convenables, on termine l'expérience quelques mois plus tard. On fait plonger le tube recourbé dans la dissolution ammoniacale de chlorure de cuivre, après avoir donné un trait de lime près de l'extrémité, puis on casse le bout du tube dans la dissolution même.

Le diamètre du tube (à son extrémité et au point où il est cassé) doit être d'autant plus petit que l'eau est plus chargée de gaz, afin que le dégagement se fasse avec la lenteur convenable : quand il cesse d'avoir lieu à la température ordinaire, on chauffe très-lentement et très-doucement la fiole, en faisant attention à ce que l'eau ne soit pas entraînée dans le tube recourbé ; on dégage ainsi la plus grande partie du gaz, et on le force à passer lentement dans la liqueur ammoniacale.

Lorsqu'il n'est plus possible, en raison de la dilatation de l'eau, de chauffer davantage sans risquer de faire monter l'eau dans le tube, on retire le tube de la liqueur ammoniacale, et on laisse la fiole se refroidir. On peut alors faire passer l'eau dans une fiole plus grande sans perdre une quantité appréciable d'hydrogène sulfuré, et chauffer jusqu'à l'ébullition, de manière à faire passer tout le gaz dans l'ammoniaque.

On traite ensuite l'eau par l'acide chlorhydrique, en chauffant progressivement, et en faisant encore rendre le gaz dans une dissolution ammoniacale d'un sel de cuivre. On dose le soufre dans les deux précipités.

ANALYSE DE L'EAU MINÉRALE.

Les expériences relatives aux gaz dissous dans l'eau minérale donnent déjà des indications sur la nature des sels qui peuvent être contenus ; ainsi, par exemple, si une eau, contenant de l'acide carbonique et des bicarbonates, ne donne aucun précipité pendant l'ébullition, on est certain de l'absence de terres alcalines et de tous les oxydes précipitables par les carbonates neutres alcalins ; de même aussi, quand on a trouvé de l'hydrogène

sulfuré et des sulfures, il est évident que l'eau ne peut renfermer des métaux, tels que le fer, le zinc, etc.

Avant de commencer l'analyse proprement dite, il faut obtenir des renseignements plus précis sur la nature et sur la proportion des principales bases et des principaux acides.

Opérations
prélimi-
naires.

On évapore à sec un volume déterminé d'eau, de 1 à 2 litres ; on termine l'évaporation dans une capsule de platine tarée, et on chauffe le résidu au rouge sombre ; on pèse après refroidissement. On observe si pendant l'évaporation le liquide se trouble dès que les gaz ont été expulsés, ou bien seulement après avoir été notablement concentré : le premier dépôt est dû aux carbonates alcalins terreux, le second est presque entièrement formé de sulfate de chaux. On cherche à reconnaître s'il se dégage de l'acide chlorhydrique vers la fin de l'évaporation et au commencement de la calcination ; la mise en liberté de cet acide prouve que la matière desséchée contient du chlorure de magnésium, ou d'autres chlorures ne supportant pas sans décomposition l'évaporation à sec. La formation de cristaux cubiques dénote la présence des chlorures alcalins, de potassium ou de sodium, etc.

Après avoir pesé la capsule, on traite la masse minérale par une petite quantité d'eau bouillante, et d'après le volume de la partie insoluble on se rend compte de la proportion des sels alcalins, qui ont été presque seuls dissous.

Lorsqu'on a constaté l'absence de l'hydrogène sulfuré et des sulfures, il est très-important de vérifier que l'eau ne renferme pas de plomb, de zinc, d'étain, de cuivre, métaux qui pourraient provenir des tuyaux, des robinets, des bassins métalliques. On acidifie par l'acide acétique un volume d'eau un peu grand, 3 ou 4 litres, on fait arriver de l'hydrogène sulfuré en excès, et on laisse le gaz agir pendant au moins vingt-quatre heures.

S'il se produit un précipité, on l'examine, et on voit s'il contient d'autres métaux que le fer. Dans le cas où le précipité contient du zinc, etc., il faut doser ces métaux, soit dans cette opération même, soit en recommençant la précipitation par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur acétique, faiblement acide, et en opérant sur un volume d'eau suffisant.

Considérons maintenant comme exemple d'analyse une eau minérale dans laquelle les opérations ci-dessus exposées ont fait reconnaître l'absence de l'hydrogène sulfuré, des sulfures solu-

Analyse
qualitative
et
quantitative.

bles, des métaux proprement dits, autres que le fer, et la présence de l'acide carbonique libre, des bicarbonates, des terres alcalines et des sels alcalins. Supposons de plus que l'eau ne renferme qu'une assez faible proportion de matières organiques. Cette hypothèse comprend le plus grand nombre des eaux minérales non sulfureuses.

L'eau peut contenir : silice ; acides carbonique, sulfurique, azotique, phosphorique, chlorhydrique, borique ; de petites quantités de brome, d'iode, de fluor, d'arsenic ; de l'oxyde de fer ; de l'alumine ; de la chaux avec des traces de baryte et de strontiane ; des alcalis, potasse, soude, lithine ; peut-être même des alcalis encore peu connus, comme ceux du rubidium et du césium ; de l'ammoniaque ; des matières organiques azotées ou non azotées.

Les recherches qualitatives et les dosages des acides et des bases exigent des opérations nombreuses, qui doivent être faites sur des parties séparées, et plusieurs d'entre elles sur des volumes d'eau très-grands. On doit effectuer toutes les recherches qualitatives sur des volumes mesurés, et en choisissant les méthodes qui peuvent permettre de doser une partie des corps contenus. On abrège ainsi très-notablement l'analyse, qui demande toujours beaucoup de temps.

ACIDES CARBONIQUE, SULFURIQUE, CHLORHYDRIQUE. — Il est inutile d'insister sur le dosage de ces acides.

L'acide carbonique a déjà été déterminé sous ses divers états, dans les opérations consacrées à l'examen des gaz dissous.

Pour chacun des deux autres acides, il suffit ordinairement d'opérer sur un quart, ou sur un demi-litre d'eau ; l'acide sulfurique est pesé à l'état de sulfate de baryte ; l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure d'argent. Dans la précipitation de ce dernier composé, il faut faire attention aux teintes successives qu'il prend à la lumière diffuse ; la coloration rosée, précédant les teintes violacée et noire, indique l'absence de toute trace de brome. Le poids du précipité donné par l'azotate d'argent dans une liqueur acidulée par l'acide azotique, permet d'ailleurs de calculer l'acide chlorhydrique, sans tenir compte du brome et de l'iode, qui sont en proportion trop faible, au moins en général, pour influencer sur la pesée.

BROME ET IODE. — Pour démontrer la présence du brome et de l'iode, on est presque toujours obligé d'opérer sur un volume d'eau très-grand, de 10 à 15 litres. On ajoute un petit excès de carbonate de soude pur, on sépare le précipité que produit ce réactif, puis on évapore lentement la liqueur faiblement alcaline, de manière à réduire le volume à un quart de litre au plus. On introduit cette dissolution concentrée dans un long tube de verre, de 1 à 2 centimètres de diamètre, fermé à l'un des bouts ; on acidifie peu à peu par de l'acide azotique étendu, dans lequel on a fait arriver un peu de bioxyde d'azote ; on ajoute de la benzine, et on agite vivement. Les iodures alcalins sont seuls décomposés par l'acide ; l'iode mis en liberté se dissout dans la benzine, en la colorant en rouge foncé. La coloration rouge plus ou moins intense est la preuve de la présence de l'iode. Lorsqu'elle se produit, on laisse la benzine colorée se rassembler nettement par un repos de quelques minutes, on la décante, et on la remplace par une nouvelle quantité de benzine incolore ; on répète ce traitement par l'acide étendu tant qu'on voit la benzine se colorer. On obtient ainsi la totalité de l'iode dissous dans le réactif organique, dans lequel il est possible de faire la précipitation à l'état d'iodure d'argent.

On cherche ensuite à constater la présence du bromé dans la liqueur légèrement acide restée dans le tube, en suivant la méthode ordinaire, c'est-à-dire en la traitant par l'eau de chlore et par l'éther ; le brome est mis en évidence par la coloration brune que prend l'éther.

On ne doit chercher à faire le dosage de l'iode et du brome que dans le cas où ces essais qualitatifs indiquent qu'ils sont en proportion un peu notable ; il faut alors concentrer de nouveau de 10 à 15 litres de l'eau proposée, après avoir ajouté du carbonate de soude afin de ne perdre certainement pas de brome et d'iode ; la concentration n'est commencée qu'après séparation du précipité que donne le réactif alcalin. Le volume liquide étant réduit à environ un litre, on procède à la séparation et au dosage du chlore, du brome et de l'iode par les méthodes que nous avons décrites dans notre premier volume.

Ordinairement le brome et l'iode se trouvent seulement en traces impondérables, et on a beaucoup de peine à démontrer d'une manière certaine leur présence ou leur absence.

ACIDE AZOTIQUE.—AMMONIAQUE.—MATIÈRES ORGANIQUES.—Nous n'avons rien à ajouter à ce que nous avons dit dans le premier paragraphe pour les eaux destinées aux usages domestiques. Lorsqu'on examine des eaux minérales, il faut opérer de la même manière, et sur des volumes d'eau tout aussi considérables, car l'acide azotique, l'ammoniaque, et les matières organiques azotées ne se trouvent pas ordinairement dans les eaux minérales en proportion plus forte que dans les eaux douces.

ARSENIC.—La recherche de l'arsenic doit être faite sur au moins dix litres d'eau; on ajoute à l'eau un peu d'azotate de peroxyde de fer, on concentre par évaporation, et on précipite par l'ammoniaque. L'arsenic se trouve en totalité dans le précipité, ordinairement très-complexe; après l'avoir bien lavé, on le traite par un peu d'acide sulfurique, et on essaye l'acide dans l'appareil de Marsh.

L'intensité des taches déposées sur une surface de porcelaine, la rapidité avec laquelle elles se forment, permettent d'apprécier l'arsenic avec beaucoup d'exactitude. Si d'ailleurs les taches sont trop fortes pour que l'évaluation soit possible, il faut recommencer l'expérience sur un volume d'eau plus petit.

FLUOR.—La recherche du fluor est longue et difficile lorsque l'eau minérale contient de la silice; elle doit encore être faite sur un volume considérable, sur huit ou dix litres. Il faut commencer par évaporer à siccité, et pour éviter toute perte dans l'évaporation, on doit ajouter un certain excès de carbonate de potasse; mais il importe de ne pas séparer le précipité produit par l'alcali, car il peut entraîner une partie, ou même la totalité du fluor. La dessiccation est terminée dans une capsule de platine.

On détache de la capsule, on ajoute 1 gramme de silice et 5 à 6 grammes de carbonate de soude. On pulvérise, et on mélange intimement par trituration dans un mortier d'agate; puis on chauffe progressivement au rouge vif dans un grand creuset de platine. On traite par l'eau après refroidissement. Tout le fluor se trouve alors dans la liqueur alcaline, avec une proportion assez grande de divers sels alcalins, silicates, aluminates, sulfates, phosphates, chlorures et carbonates.

On traite cette liqueur absolument comme s'il s'agissait de la recherche du fluor dans un silicate complexe. On acidule peu

à peu par l'acide azotique, on laisse en repos pendant plusieurs jours, on ajoute de l'azotate d'alumine, puis du carbonate d'ammoniaque en excès, et on laisse de nouveau en repos pendant trois ou quatre jours. On précipite ainsi la plus grande partie de la silice, de l'alumine et de l'acide phosphorique. Après avoir séparé et lavé le précipité, on verse dans la liqueur un peu de carbonate de soude et un sel de chaux. Le précipité contient tout le fluor à l'état de fluorure de calcium, mélangé de carbonate et de sulfate de chaux; il est reçu sur un filtre, lavé, séché à 100 degrés, traité par l'acide acétique très-étendu. Le lavage est prolongé de manière à dissoudre la totalité du sulfate de chaux. Il ne reste plus d'insoluble que le fluorure de calcium; on le pèse, s'il est en quantité suffisante; on vérifie ensuite que cette matière, qui est considérée comme du fluorure, dégage de l'acide fluorhydrique quand on la traite par l'acide sulfurique concentré.

ACIDE BORIQUE. — On n'a fait que très-rarement la recherche de l'acide borique dans les eaux minérales, à cause de la longueur des opérations et de l'incertitude des résultats. Lorsqu'on se décide à l'entreprendre, il faut opérer sur un volume d'eau très-grand, évaporer très-lentement à sec, après avoir ajouté un excès de potasse dans le but d'éviter autant que possible l'entraînement de l'acide borique par la vapeur d'eau. Le résidu est délayé dans une petite quantité d'eau, et traité peu à peu par l'acide sulfurique étendu; on chauffe doucement la liqueur acide jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique soit entièrement expulsé; on laisse refroidir, on ajoute de l'alcool, et on l'enflamme.

La présence de l'acide borique est indiquée par la coloration verte que prend la flamme de l'alcool. Ce caractère n'est pas certain, parce qu'il est difficile d'expulser entièrement l'acide chlorhydrique, en chauffant la liqueur sulfurique, sans volatiliser la majeure partie, ou même la totalité de l'acide borique. Si on n'a pas chassé tout l'acide chlorhydrique, la couleur verte peut être due seulement à de l'éther chlorhydrique; et si tout l'acide du chlore a été expulsé, l'absence de coloration de la flamme n'est pas une preuve certaine que l'eau minérale ne contient pas d'acide borique, puisque cet acide a été volatilisé au moins en partie. Il est d'ailleurs de toute impossibilité d'évaluer approximativement la proportion de l'acide borique.

SILICE ET ACIDE PHOSPHORIQUE. — Ces deux acides se trouvent presque toujours en très-petite quantité, et par suite, on est forcé de prendre encore un volume d'eau considérable pour constater leur présence, et pour faire en même temps leur détermination. On acidifie par l'acide azotique, on évapore à sec, et on reprend par le même acide. On pèse, s'il y a lieu, la silice insoluble; son dosage est assez inexact, au moins lorsque l'eau proposée renferme beaucoup de sels alcalins, parce qu'alors il est à peu près impossible d'enlever complètement à la silice sa solubilité. Cette difficulté ne se présente pas au même degré pour les eaux destinées aux usages domestiques, lesquelles contiennent toujours une proportion très-faible d'alcalis.

Dans la liqueur acide, on cherche l'acide phosphorique : cette liqueur ne contient plus d'acide chlorhydrique, car cet acide a été expulsé entièrement pendant l'évaporation à sec, faite en présence d'un excès d'acide azotique; on peut donc appliquer la méthode générale de séparation de l'acide phosphorique de l'alumine et des terres alcalines, traitement par l'acide sulfurique, évaporation pour expulser l'eau et l'acide azotique, addition de sulfate d'ammoniaque et d'alcool.

On conserve la partie insoluble dans l'alcool, car elle peut servir ultérieurement à la vérification du dosage des terres alcalines. On ajoute beaucoup d'eau à la liqueur alcoolique, on chasse l'alcool par la chaleur, puis on traite par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque. On sépare par filtration le précipité de sulfure de fer, lorsqu'il s'en produit un; puis on décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique, et dans la liqueur acide on cherche l'acide phosphorique.

Les opérations sont longues et délicates : les sulfates insolubles dans l'alcool sont ordinairement en quantité assez grande, et sont par suite très-difficiles à laver avec de l'alcool. On perd certainement une partie de l'acide phosphorique. On peut éviter cette difficulté, sans cependant obtenir un dosage plus exact, en modifiant un peu la marche des opérations.

Après avoir séparé la silice, on ajoute un peu d'azotate de fer à la liqueur acide, et on sature par l'ammoniaque. Le précipité contient l'acide phosphorique, et son volume est relativement assez faible; c'est ce précipité qui est traité par l'acide sulfurique, le sulfate d'ammoniaque et l'alcool. Il est facile de voir qu'on

n'évite une difficulté que pour tomber dans une autre : malgré la présence du peroxyde de fer en excès, on ne précipite pas la totalité de l'acide phosphorique, car l'insolubilité des sous-phosphatés n'est pas absolue, à cause des sels alcalins et ammoniacaux que renferme la liqueur. Dans les deux procédés, la perte d'acide phosphorique est plus ou moins forte suivant l'habileté de l'opérateur, il convient donc de laisser à chacun le choix du procédé qui lui paraît le moins défectueux.

DOSAGES DES BASES. — La nature et la proportion des divers acides ont la plus grande influence sur la marche qu'il convient de suivre pour la recherche des bases : nous devons renvoyer, pour cette partie de l'analyse, à ce que nous avons dit dans les premiers chapitres de ce volume. Nous examinerons ici seulement le cas qui se présente le plus ordinairement, celui où les acides silicique, phosphorique, arsénique, borique, fluorhydrique, sont en proportions extrêmement faibles, presque à l'état de traces impondérables : les principaux acides de l'eau minérale sont les acides carbonique, sulfurique et chlorhydrique ; les bases à chercher sont l'alumine, l'oxyde de fer, la chaux, la magnésie, les alcalis ; il peut y avoir en outre des traces d'oxyde de manganèse et de strontiane.

Il convient d'opérer sur un volume d'eau qui contienne de 2 à 3 grammes de sels fixes : le nombre de litres qu'il faut prendre est indiqué par les opérations préliminaires. On concentre, si cela est nécessaire, puis on acidule par l'acide azotique, et on sature par l'ammoniaque. Le précipité contient l'alumine, l'oxyde de fer, l'oxyde de manganèse, du sulfate de chaux, de la chaux, de la magnésie, combinées avec les peroxydes, du carbonate de chaux : il est imprégné de tous les sels qui existent dans la liqueur ammoniacale. Il faut le laver en deux fois, avant et après dessiccation à 100 degrés, assez longtemps pour dissoudre tout le sulfate de chaux. On réunit toutes les liqueurs, et on les concentre un peu par évaporation très-lente.

On dissout le précipité bien lavé dans l'acide azotique, on évapore à sec, et on chauffe le résidu à 150 ou à 160 degrés ; on reprend par l'azotate d'ammoniaque, on sépare ainsi la chaux et la magnésie entraînées par les sesquioxides ; la partie insoluble contient seulement : alumine, oxyde de fer, oxyde de manganèse.

On sépare l'alumine des oxydes de fer et de manganèse par une méthode que nous donnerons plus tard (calcination, réduction par l'hydrogène, traitement par l'eau froide faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique), puis on pèse ensemble les deux oxydes métalliques ; leur séparation ne pouvant pas être faite exactement, il faut seulement constater la présence du manganèse dans l'oxyde de fer. Nous devons renvoyer à notre quatrième partie pour les détails de ces diverses opérations.

Après avoir réuni et concentré toutes les liqueurs contenant les alcalis et les terres alcalines, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque ; on pèse la terre à l'état de sulfate. On néglige la strontiane, car, pour constater la présence de cette base, il faut ordinairement opérer sur un volume d'eau beaucoup plus considérable.

On peut consacrer à la recherche de la strontiane les sulfates insolubles dans l'alcool obtenus dans la détermination de l'acide phosphorique. On décompose les sulfates par le carbonate de soude, par voie humide ; on dissout la partie insoluble par l'acide azotique, on sature d'abord par l'ammoniaque, et après séparation du précipité on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque ; c'est dans ce précipité qu'il faut chercher la strontiane. On le calcine, puis on le dissout dans l'acide azotique ; on évapore à sec, en ne dépassant pas 100 degrés, et on traite le résidu par l'alcool absolu. S'il reste une partie insoluble, on peut la considérer comme de l'azotate de strontiane, et transformer en sulfate pour le dosage de la terre alcaline. Il est cependant très-prudent de vérifier, après la pesée, que le sulfate contient réellement de la strontiane ; on transforme de nouveau le sulfate en carbonate, et celui-ci en azotate ou en chlorure, et on constate si le sel donne à la flamme de l'alcool, ou à celle du chalumeau la coloration particulière à la strontiane.

Les alcalis et la magnésie sont contenus dans une liqueur ammoniacale qui renferme les acides oxalique, sulfurique, chlorhydrique et azotique. On se débarrasse d'abord des acides sulfurique et chlorhydrique en acidifiant par l'acide azotique, et précipitant successivement par l'azotate d'argent et par l'azotate de baryte. Il faut ensuite chasser les sels ammoniacaux par évaporation à sec et par calcination modérée du résidu ; traiter par l'acide oxalique, à deux ou trois reprises, en évaporant chaque fois à

siccité ; chauffer le résidu jusqu'au rouge sombre, et reprendre par l'eau bouillante. Dans la dissolution, on n'a plus à chercher que les alcalis ; dans la partie insoluble, on ne doit doser que la magnésie.

Pour cette dernière base, les opérations sont assez simples : on dissout dans l'acide azotique, on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique, la baryte par l'acide sulfurique, et enfin la magnésie par le phosphate de soude et l'ammoniaque.

Pour les alcalis, on peut admettre qu'il s'agit seulement de la potasse et de la soude ; on transforme les carbonates en chlorures ; on pèse le chlorure double de platine et de potassium, et le chlorure de sodium.

La lithine est ordinairement en proportion très-faible, on ne peut constater sa présence qu'en opérant sur un volume d'eau beaucoup plus considérable. Les autres alcalis, autant du moins qu'on connaît maintenant leurs propriétés, doivent accompagner la potasse dans la séparation de la soude par le chlorure de platine et l'alcool : c'est donc dans le chlorure double de platine et de potassium qu'il convient de les chercher ; mais pour eux également, il est presque toujours indispensable de consacrer à leur recherche un volume d'eau beaucoup plus grand. Les propriétés de ces nouveaux alcalis ne sont pas encore assez bien connues pour que nous osions parler de leurs séparations ; nous nous occuperons seulement de la lithine.

On concentre par évaporation de vingt à vingt-cinq litres de l'eau minérale, jusqu'à ce que le volume soit réduit à environ deux litres : on sépare par décantation et filtration le dépôt de carbonates alcalins terreux et de sulfate de chaux : il faut le laver à l'eau bouillante et un peu longtemps, afin d'avoir la totalité des alcalis dans la liqueur concentrée. On acidifie par l'acide azotique, on évapore lentement jusqu'à sec : par cette opération, on expulse une grande partie de l'acide chlorhydrique. On pourrait même le chasser complètement en recommençant deux ou trois fois le traitement par l'acide azotique et l'évaporation à sec ; mais nous ne conseillons pas de suivre cette méthode, la perte des chlorures alcalins étant très-notable dans les évaporations : il vaut bien mieux traiter le premier résidu par l'eau acidulée par l'acide azotique, et séparer l'acide chlorhydrique par l'azotate d'argent. Après avoir séparé le précipité, on verse de l'azotate de baryte.

On obtient ainsi une dissolution ne renfermant pas d'autre acide que l'acide azotique, contenant les alcalis, la magnésie, un peu de chaux, de baryte et d'oxyde d'argent. On évapore à siccité, en terminant l'évaporation dans une capsule d'argent, et on calcine lentement le résidu au rouge sombre.

On décompose ainsi une grande partie des azotates ; on reprend par l'eau bouillante, on ajoute de l'acide oxalique en excès, et on recommence l'évaporation. On parvient ainsi à transformer les azotates en oxalates sans employer une trop grande quantité d'oxalique, ce qui est très-important, parce qu'on n'est pas certain de la pureté du réactif, et qu'on opère sur un poids considérable de sels divers. En calcinant modérément les oxalates, on obtient les alcalis, la baryte et la chaux à l'état de carbonates, la magnésie caustique, et l'argent en partie à l'état métallique. On traite ce mélange par l'eau bouillante, qui dissout seulement les carbonates alcalins.

Il faut enfin aciduler la dissolution alcaline par l'acide chlorhydrique, évaporer lentement à siccité, pulvériser le résidu, et le mettre en digestion dans un mélange d'alcool à 40 degrés et d'éther rectifié. Le chlorure de lithine seul se dissout. Après avoir séparé les chlorures de potassium et de sodium, et les avoir lavés avec le même mélange d'alcool et d'éther, on ajoute de l'eau à la liqueur, et on évapore lentement. Quand l'alcool et l'éther ont été entièrement volatilisés, on ajoute un faible excès d'acide sulfurique, on évapore à sec, et on calcine le résidu dans un creuset de platine taré d'avance ; on dose ainsi la lithine à l'état de sulfate.

La détermination n'est pas très-exacte, il est impossible d'éviter des pertes appréciables dans les évaporations répétées, dans les opérations faites sur de grandes quantités de sels. Mais au moins on peut obtenir une approximation suffisante pour la proportion de la lithine, et principalement la certitude de la présence ou de l'absence de cet alcali, alors même que l'eau minérale n'en contient qu'une très-faible proportion.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — Après avoir terminé toutes les recherches et tous les dosages, on écrit les résultats dans le tableau de l'analyse, en les rapportant à un même volume, soit un litre d'eau minérale, et en portant séparément les proportions

des bases et celles des acides. On calcule l'oxygène des bases, l'oxygène des acides, en prenant pour l'acide carbonique seulement la fraction qui entre dans les sels neutres. La comparaison de ces nombres permet de constater si l'eau minérale contient des sous-sels, des sels neutres, ou des sels acides. Il faut borner à ce calcul l'interprétation des résultats : il n'est pas permis, au moins pour les eaux qui sont un peu complexes, de chercher à réunir les bases et les acides, et à reconstituer les sels eux-mêmes.

On ne pourrait s'appuyer, pour faire ces calculs, que sur les dosages des bases et des acides, et sur le poids du résidu obtenu en évaporant à sec un litre de l'eau proposée ; or, les dosages ne peuvent être parfaitement exacts, et le poids du résidu calciné au rouge sombre ne représente pas exactement les sels contenus dans l'eau. Quand bien même toutes les déterminations seraient faites avec rigueur, on n'aurait pas encore le droit d'affirmer que telle base doit être combinée à tel acide plutôt qu'à tel autre, par la seule raison que cette hypothèse conduit à une vérification du poids du résidu, c'est-à-dire que la somme des poids des sels calculés reproduit à peu près exactement le poids trouvé pour le résidu de l'évaporation à sec d'un litre de l'eau minérale. La nature des sels est modifiée pendant l'évaporation, plusieurs même sont partiellement décomposés, et on manque des éléments nécessaires pour évaluer ces modifications et ces décompositions partielles.

Nous dirons même plus : si on dissout des poids déterminés de divers sels dans l'eau, la dissolution ne renferme probablement pas les sels tels qu'ils ont été pesés et mis en présence de l'eau. Par le fait même de la dissolution, les bases et les acides doivent se partager suivant leurs affinités réciproques, variables avec les conditions de l'expérience, en sorte que l'analyse de la liqueur étant faite avec exactitude, on pourrait reconstituer les sels qui ont été employés, mais on n'obtiendrait aucune indication certaine sur la nature des sels tels qu'ils existent réellement dans la dissolution.

Cette discussion nous a paru nécessaire parce que les tableaux d'analyses des eaux minérales, publiés depuis longues années, portent presque tous les sels eux-mêmes, et que les médecins admettent généralement ces résultats ; il importait de montrer que l'analyse des eaux ne fournit pas le moyen de reconstituer

les sels : elle permet seulement d'évaluer, avec plus ou moins d'approximation, les bases et les acides.

DÉPÔTS DES EAUX MINÉRALES.

La plupart des eaux minérales laissent déposer dans les bassins, dans les conduites, et même dans les bouteilles, des matières diverses dont il est curieux d'étudier la composition. Les dépôts sont généralement formés de carbonates alcalins terreux, de sulfate de chaux, de silice ; ils renferment quelquefois des sous-sels, phosphates, arsénates, sulfates d'alumine, d'oxydes de fer et de manganèse, etc. ; ils sont souvent imprégnés de matières organiques et des sels solubles qui existent dans les eaux elles-mêmes.

On se rend aisément compte de la nature des dépôts en les soumettant à un petit nombre d'essais qualitatifs, et on peut alors tracer la marche qu'il convient de suivre pour l'analyse.

Prenons pour exemple un dépôt, dans lequel des essais rapides indiquent des carbonates alcalins terreux et du peroxyde de fer. Il y a lieu de chercher : la silice, l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse, la chaux, la magnésie, la strontiane, les acides carbonique, sulfurique, phosphorique, arsénique, l'eau hygrométrique, l'eau combinée, les matières organiques. Il faut de plus se rendre compte de la proportion des sels solubles dont le dépôt est imprégné. Il importe surtout de constater la présence de la strontiane, des acides phosphorique et arsénique, en général de ceux des corps qui se trouvent dans l'eau elle-même en quantités à peine appréciables, et qui sont pour ainsi dire concentrés dans les dépôts.

ANALYSE. — On détermine l'eau hygrométrique par dessiccation sous la cloche de la machine pneumatique, ou bien en chauffant longtemps à 100 degrés sur un bain de sable ou dans une étuve.

La matière desséchée est ensuite traitée par l'eau, et la partie insoluble est desséchée de la même manière que le dépôt proposé. La différence de poids peut être considérée comme représentant, avec une approximation suffisante, la proportion des sels solubles, provenant de l'eau minérale, dont le dépôt est imprégné.

La quantité des sels dissous par l'eau est généralement très-faible, aussi faut-il opérer sur un poids considérable du dépôt pour pouvoir procéder à la recherche des bases et des acides.

Les opérations sont conduites absolument comme pour l'eau minérale, ce qui nous dispense d'insister sur cette partie de l'analyse.

Pour évaluer ensemble les matières organiques et l'eau combinée, on suit la marche ordinaire. On calcine assez fortement pour décomposer le carbonate de chaux, et on pèse.

La perte de poids comprend l'eau, l'acide carbonique et les matières organiques. Sur une autre partie du dépôt, préalablement traité par l'eau et ensuite desséché, on détermine l'acide carbonique. La comparaison de ces deux nombres permet de calculer l'eau et les matières organiques ; il peut y avoir une erreur appréciable dans cette détermination : par exemple, lorsque le dépôt contient une quantité dosable de carbonate de strontiane, car la silice est très-rarement en proportion suffisante pour produire l'expulsion de tout l'acide carbonique.

Pour se mettre à l'abri de cette cause d'erreur, il faut traiter par l'acide chlorhydrique la matière calcinée, et doser au besoin l'acide carbonique qui se dégage.

La recherche des bases et des acides est faite sur une autre partie du dépôt, également traité par l'eau et desséché. On sépare la silice en attaquant par l'acide azotique, évaporant à sec, et reprenant par le même acide : après avoir pesé la silice, on vérifie si elle contient un peu de sulfate de strontiane.

On verse de l'ammoniaque en excès dans la liqueur azotique. Le précipité contient : l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse, une partie des terres alcalines, les acides phosphorique et arsénique. La dissolution ammoniacale renferme seulement une partie de la chaux, de la magnésie et de la strontiane.

Le précipité est traité comme nous l'avons indiqué plusieurs fois dans les chapitres précédents, par l'acide sulfurique, le sulfate d'ammoniaque et l'alcool. Les acides phosphorique et arsénique sont à peu près en totalité dans la liqueur alcoolique, avec une partie du fer et du manganèse. La matière insoluble dans l'alcool contient les terres alcalines, l'alumine et une fraction des oxydes métalliques, à l'état de sulfates simples ou doubles.

On ajoute de l'eau à la liqueur alcoolique et on chauffe jusqu'à l'expulsion complète de l'alcool ; on précipite les deux métaux, fer et manganèse, à l'état de sulfures ; on dissout les sulfures dans l'acide chlorhydrique, et on conserve la liqueur pour la réunir à celle qu'on obtiendra d'un autre côté par le traitement

des sulfates insolubles dans l'alcool. On sépare ensuite l'arsenic de l'acide phosphorique en décomposant le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique. L'arsenic est ordinairement en quantité assez faible pour qu'on puisse employer l'appareil de Marsh. Lorsqu'il est en proportion suffisante, on pèse le précipité de soufre et de sulfure d'arsenic, produit par l'acide chlorhydrique, on dose le soufre, et on calcule l'arsenic par différence. L'acide phosphorique est pesé à l'état de phosphate de magnésie.

Les sulfates insolubles dans l'alcool sont décomposés par le carbonate de soude, et par voie humide; après avoir bien lavé le mélange des oxydes et carbonates, on les dissout dans l'acide azotique, on évapore à sec, on chauffe le résidu à 160 degrés environ, tant qu'il se dégage des vapeurs rutilantes, puis on reprend par l'azotate d'ammoniaque en dissolution saturée; la dissolution renferme les terres alcalines et doit être réunie à la première liqueur ammoniacale.

L'alumine et les oxydes de fer et de manganèse, insolubles dans l'azotate d'ammoniaque, sont calcinés, et soumis à l'action réductrice de l'hydrogène sec, au rouge vif; le fer métallique et le protoxyde de manganèse sont dissous par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique; l'alumine seule reste insoluble: on la pèse après calcination. Les deux liqueurs chlorhydriques qui contiennent le fer et le manganèse sont réunies; le fer est peroxydé par le chlore ou par l'acide azotique; l'acide est saturé par l'ammoniaque. Les deux oxydes sont d'abord pesés ensemble; on cherche ensuite à faire leur séparation, ou bien seulement à constater la présence du manganèse.

Pour déterminer les terres alcalines on opère d'abord comme si la dissolution ammoniacale contenait seulement chaux et magnésie; on précipite par l'oxalate d'ammoniaque, et ensuite par le phosphate de soude. La magnésie est pesée à l'état de phosphate. Le précipité donné par l'oxalate d'ammoniaque est d'abord calciné et pesé, puis dissous dans l'acide azotique; la liqueur est évaporée à siccité, et le résidu traité par l'alcool absolu. La présence de la strontiane est mise en évidence par le résidu que laisse l'alcool. Dans le cas où la strontiane est en quantité appréciable, il faut doser les deux terres alcalines par les méthodes que nous avons exposées dans notre seconde partie.

CHAPITRE III.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES MATÉRIAUX EMPLOYÉS DANS LES CONSTRUCTIONS.

On emploie dans les constructions des matériaux de natures très-diverses ; des pierres de taille, dont les joints sont en général dressés avec régularité ; des moellons de dimensions assez petites, mais taillés encore assez régulièrement ; des briques fabriquées avec plus ou moins de soins, ordinairement cuites à une température élevée ; des pierres de forme irrégulière ; des cailloux anguleux ou arrondis.

Ces matériaux sont reliés par des mortiers dont la composition est variable avec les dimensions des pierres, avec les conditions dans lesquelles sont faites les constructions. A l'air, on se sert principalement de chaux grasse seule, ou de chaux grasse mélangée de sable, plus rarement de timents. Dans les endroits humides et sous l'eau, les mortiers sont faits avec des chaux hydrauliques mélangées avec une forte proportion de sable, avec des ciments employés seuls ou avec du sable, avec des mélanges de pouzzolane, de chaux grasse ou de chaux hydraulique, et de sable.

Le rôle des mortiers a, dans tous les cas, d'autant plus d'importance que les pierres sont de plus petites dimensions et plus irrégulières. Ainsi, pour relier les pierres de taille, on cherche seulement à boucher complètement les vides que laissent entre eux les joints les mieux dressés ; la solidité de la construction est à peu près indépendante de la dureté que peut prendre le mortier. Au contraire, dans les bétons, dans toutes les constructions faites avec des pierres irrégulières, le mortier doit offrir une résistance comparable à celle des cailloux et des pierres ; c'est de lui principalement que dépendent la solidité et la durée des constructions.

Nous n'avons pas à nous occuper des pierres de taille, des moellons, des briques, des cailloux, dont la valeur ne peut être appré-

ciée par des analyses ; nous devons nous borner à l'examen des calcaires, des chaux grasses ou hydrauliques, des ciments et des pouzzolanes, et à l'étude des mortiers eux-mêmes. Les analyses de ces matériaux doivent être faites dans un but spécial ; il est donc indispensable de présenter des considérations générales sur les chaux, les ciments et les mortiers, avant d'exposer les procédés d'analyse qui doivent être employés dans chaque cas particulier.

Toutes les questions qui se rattachent aux constructions, faites en eau douce ou à la mer, présentent un intérêt tel, elles ont été si peu complètement étudiées jusqu'à présent, que nous ne pouvons pas nous borner à de simples considérations analytiques. Nous pensons rendre service aux ingénieurs en exposant, aussi complètement que possible, les réactions importantes qui déterminent la prise et le durcissement des matériaux hydrauliques, ainsi que les causes de décomposition des mortiers.

Nous passerons rapidement sur les mortiers de chaux grasse, utilisés seulement dans les constructions faites à l'air ; nous insisterons davantage sur les mortiers hydrauliques et sur les ciments.

§ 1. — Constructions à l'air. — Mortiers faits avec des chaux grasses.

Dans les constructions à l'air, la chaux grasse est employée seule lorsqu'il s'agit de relier des pierres de taille à joints bien dressés ; pour les constructions faites avec des matériaux plus irréguliers, on fabrique les mortiers avec de la chaux grasse et du sable plus ou moins fin. Il n'y a généralement aucune action chimique entre le sable et la chaux ; la solidité que prennent les mortiers provient principalement de la cohésion que prend l'hydrate de chaux par dessiccation extrêmement lente. Dans les parties exposées au contact de l'air, il y a, postérieurement à l'emploi, absorption progressive de l'acide carbonique, formation de carbonate de chaux, lequel produit à la surface du mortier une croûte un peu résistante, relativement peu perméable, capable de protéger les mortiers contre l'action dissolvante de l'eau de pluie. Cette croûte de carbonate de chaux, une fois formée, empêche également la pénétration de l'acide carbonique, et la chaux

reste dans l'intérieur, et pendant bien des années, à l'état d'hydrate un peu humide.

On procède de deux manières différentes pour amener à l'état de pâte la chaux grasse caustique : dans l'une, on éteint la chaux avec une proportion d'eau suffisante pour former l'hydrate, et pour produire la pâte ; dans l'autre, on éteint d'abord en poudre, c'est-à-dire qu'on ajoute progressivement une proportion d'eau à peine suffisante pour former l'hydrate, qui tombe en poudre à mesure que la chaux se délite ; on ajoute ensuite l'eau nécessaire pour former une pâte de bonne consistance.

Le volume de pâte obtenu dans les deux cas avec le même poids de chaux présente d'assez grandes différences ; il est ordinairement beaucoup plus grand par le premier procédé que par le second. Ce dernier doit être préféré au point de vue de la solidité des mortiers, car l'hydrate prend par dessiccation lente une cohésion plus forte pour un retrait notablement moindre.

La chaux grasse réduite en pâte peut être employée de suite, ou bien être conservée pendant plusieurs mois, ou même pendant des années, avant d'être mise en œuvre. La conservation prolongée de la chaux en pâte dans des fosses était bien plus appliquée autrefois que de nos jours ; elle est devenue maintenant presque impossible, en présence de l'activité fébrile qui préside aux travaux actuels.

Les anciens constructeurs attachaient une très-grande importance à ne pas se servir de chaux récemment éteinte ; ils la conservaient pendant deux ou trois ans dans des fosses bien recouvertes de sable¹. Cette opinion des anciens paraît très-rationnelle ; l'hydratation et l'imbibition d'eau doivent être parfaitement régulières dans la pâte, lorsqu'elle est conservée longtemps en masses considérables ; de plus la consistance doit augmenter notablement avec le temps ; elle doit être encore plus grande que celle de la pâte obtenue par le second des procédés dont nous avons parlé plus haut.

Dans les mortiers, composés de chaux grasse et de sable, les proportions adoptées sont assez variables ; on emploie généralement de 0^mc,30 à 0^mc,50 de pâte par 1 mètre cube de sable.

Le point essentiel est toujours que la chaux hydratée puisse,

¹ La coutume de la conservation de la chaux se retrouve encore dans quelques départements, mais seulement dans les campagnes.

après dessiccation lente, remplir à peu près complètement tous les vides laissés entre les grains de sable.

§ 2. — Constructions faites sous l'eau.

On emploie dans les constructions faites sous l'eau des mortiers très-divers ; on doit distinguer trois classes principales :

1° Les mortiers de chaux hydrauliques mélangés avec du sable ;
2° Les mortiers de ciments, à prise lente ou rapide, avec ou sans sable ;

3° Les mortiers composés de pouzzolanes, de chaux grasse ou de chaux hydraulique, également avec ou sans addition de sable.

Les chaux hydrauliques et les ciments sont obtenus par la cuisson de calcaires argileux ou siliceux, ou bien par la cuisson de mélanges artificiels de calcaires à peu près purs avec des argiles, ou avec du sable quartzéux très-fin. Les matières employées comme pouzzolanes sont ordinairement des silicates, partiellement siliés complètement attaquables par les agents de la voie humide. La silice naturelle, et même le silex réduit en poudre impalpable, se comportent également comme pouzzolanes.

MORTIERS DE CHAUX HYDRAULIQUES.

Les chaux hydrauliques de diverses provenances présentent de grandes différences, pour leur énergie, pour la rapidité avec laquelle les mortiers font prise et durcissent sous l'eau, pour la résistance que ces mortiers opposent aux décompositions. Dans chaque construction, il faut faire un choix attentif de la qualité de la chaux. La mise en œuvre exige des précautions spéciales qu'une longue pratique peut seule faire connaître. Nous ne pouvons pas insister ici sur la mise en œuvre ; nous devons nous borner à des considérations générales sur la composition chimique des chaux hydrauliques, sur les réactions qui déterminent la prise des mortiers, sur les causes de décomposition auxquelles ils sont exposés dans l'eau douce et dans l'eau de mer.

FABRICATION DES MORTIERS. — Les chaux hydrauliques sont rarement employées de suite après la cuisson ; elles sont presque toujours conservées en magasin pendant un certain temps avant

d'être envoyées à leur destination. Pendant ce temps, la chaux libre qu'elles contiennent absorbe un peu d'eau et d'acide carbonique; il n'en résulte aucun inconvénient, autant du moins que cette altération ne dépasse pas certaines limites, et que le produit renferme encore, au moment de l'emploi, une proportion suffisante de chaux caustique. On est, au contraire, obligé de soumettre à une seconde cuisson les chaux hydrauliques qui ont été trop mouillées par suite d'accidents dans le transport, et celles qui, par négligence, sont restées trop longtemps exposées à l'air humide.

Les chaux hydrauliques sont d'abord éteintes en poudre; d'après quelques expériences, la quantité d'eau employée est à peu près égale à celle qui est nécessaire pour faire passer à l'état d'hydrate la totalité de la chaux caustique. Les chaux sont ensuite mélangées aussi intimement que possible avec le sable préalablement mouillé; on ajoute enfin la proportion d'eau convenable pour le gâchage, et l'on procède à la mise en œuvre.

La prise des mortiers commence seulement au bout de plusieurs jours; elle est accompagnée d'une contraction qui fait sulter en dehors des mortiers une certaine quantité d'hydrate de chaux. Le durcissement et la contraction font ensuite des progrès plus ou moins rapides, et n'atteignent souvent leurs limites qu'au bout de plusieurs mois. La vitesse de prise, la lenteur et l'intensité du durcissement, dépendent d'une multitude de circonstances: de la composition de la chaux hydraulique, du mode de fabrication, de la nature de l'eau, de l'époque de l'immersion, etc.

Assez fréquemment les mortiers se décomposent avant d'avoir atteint la dureté à laquelle on pouvait s'attendre d'après la nature des matériaux employés; d'autres fois, la décomposition ne commence qu'après le durcissement complet, alors qu'on pouvait espérer une stabilité presque indéfinie de la construction.

COMPOSITION DES CHAUX HYDRAULIQUES.—Les chaux hydrauliques sont produites, ainsi que nous l'avons déjà dit, par la cuisson des mélanges naturels ou artificiels de calcaire et de sable fin, ou bien de calcaire et d'argile. La cuisson est faite à une température assez élevée pour expulser la totalité, ou du moins à peu près la totalité de l'acide carbonique. La composition chimique est diffé-

rente dans les deux cas ; il est indispensable de les considérer séparément.

Chaux
siliceuses.

Supposons d'abord un mélange intime de calcaire et de sable très-fin. Sous l'influence de la chaleur, l'acide carbonique est expulsé, et l'acide silicique se combine avec une certaine proportion de chaux. L'oxyde de fer, lorsque le calcaire proposé en renferme une certaine quantité, perd son eau de combinaison, et reste à l'état anhydre dans le mélange. Il ne peut y avoir formation de silicate de fer que dans des cas exceptionnels, par exemple lorsqu'on opère sur un calcaire très-siliceux et en même temps très-ferrugineux. Or, l'expérience pratique a démontré depuis longtemps que, pour donner des chaux hydrauliques, les calcaires ne doivent pas être mélangés avec une proportion de sable quartzeux très-fin supérieure à 15 ou 16 pour 100, et les calcaires très-chargés d'oxyde de fer n'ont pas encore été employés.

D'après cela, les chaux hydrauliques sortant du four contiennent ordinairement :

Oxyde de fer anhydre, silicate de chaux, chaux caustique, et quelquefois un peu de sable quartzeux et de carbonate de chaux, lorsque la température n'a pas été suffisamment élevée dans toutes les parties des matières soumises à la cuisson.

Il est impossible de déterminer avec certitude, par l'analyse, la composition du silicate de chaux ; il faut, en effet, commencer par dissoudre la chaux caustique par l'eau ; on doit ensuite doser, dans la partie insoluble, le sable quartzeux, le carbonate de chaux et l'oxyde de fer, afin d'arriver à l'évaluation de l'acide silicique et de la chaux qui sont combinés ensemble. En employant un grand excès d'eau pour dissoudre la chaux caustique, on peut décomposer partiellement le silicate de chaux formé par voie sèche. La composition du silicate de chaux donnée par l'analyse se rapporte au silicate insoluble et stable en présence de l'eau, c'est-à-dire au silicate produit dans la cuisson, et peut-être modifié par l'action de l'eau.

Comme les chaux hydrauliques doivent être employées en présence de l'eau, on a réellement plus d'intérêt à connaître la composition de ce silicate qu'à déterminer celle du composé tel qu'il a été produit par la cuisson. Le résultat donné par l'analyse est donc très-satisfaisant au point de vue de l'application, bien qu'il ne le soit nullement pour la partie théorique de la question, c'est-

à-dire pour faire connaître dans quelles limites la cuisson fait agir le sable très-fin sur la chaux.

Des analyses assez nombreuses, faites sur des chaux hydrauliques diverses provenant de calcaires siliceux naturels, assez différents sous le rapport de la composition, et sur des chaux siliceuses artificielles, donnent des nombres très-peu variables pour la composition du silicate de chaux, stable en présence de l'eau et insoluble. Les nombres obtenus se rapprochent beaucoup de ceux que représente la formule $\text{SiO}^3 + 3\text{CaO}$,

Acide silicique.....	35,57
Chaux.....	64,63
	<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 100,00

Nous dirons dès maintenant que l'examen des mortiers faits avec des chaux hydrauliques siliceuses très-diverses, donne la même composition pour le silicate de chaux qu'ils contiennent, et qu'elle indique, en outre, la proportion d'eau avec laquelle se combine ce silicate ; le silicate hydraté, qui détermine la prise des mortiers, a pour composition :

Acide silicique.....	24,40
Chaux.....	44,55
Eau.....	31,05
	<hr style="width: 100%; border: 0; border-top: 1px solid black; margin: 0;"/> 100,00

Ces nombres sont représentés par la formule $\text{SiO}^3 + 3\text{CaO} + 6\text{HO}$.

Considérons maintenant séparément les chaux naturelles et les chaux artificielles.

Chaux naturelles.—Les bancs de calcaires siliceux, qui donnent par cuisson convenable des chaux plus ou moins hydrauliques, contiennent presque tous du sable fin, du sable en grains de dimensions appréciables, et un peu d'oxyde de fer : quelques-uns renferment de la magnésie, d'autres sont imprégnés de matières bitumineuses et de pyrites de fer. Le mélange de ces matières diverses n'est pas intime, ni surtout homogène. L'hétérogénéité des morceaux soumis à la cuisson est encore augmentée par la manière d'exploiter le calcaire ; dans la plupart des carrières, on abat en même temps plusieurs bancs, dont les fragments sont envoyés, irrégulièrement mélangés, aux fours à chaux.

Pendant la cuisson, la température n'est pas également élevée dans toutes les parties des fragments ; dans l'intérieur des morceaux un peu gros, elle n'est pas toujours assez forte pour expulser complètement l'acide carbonique. De plus, la chaux ne peut transformer complètement en silicate que le sable quartzeux très-fin, intimement mélangé avec le calcaire ; elle n'exerce qu'une action partielle sur les grains de sable de dimensions appréciables,

La matière retirée des fours contient de la chaux caustique, de l'oxyde de fer, du quartz en sable, du carbonate de chaux et du silicate de chaux. Elle renferme, en outre, lorsqu'elle provient de calcaires magnésiens et bitumineux : de la magnésie, du silicate de magnésie et du sulfate de chaux. Tous ces corps différents sont en proportion assez variable d'un morceau à l'autre, quelquefois même dans les diverses parties de chaque morceau. Les silicates qui ont été soumis à des degrés de chaleur trop différents ne sont pas aptes à se comporter de la même manière avec l'eau, à s'hydrater dans les mêmes limites de temps.

On sépare assez aisément par un triage les parties mal cuites, celles qui renferment encore une proportion un peu grande de carbonate de chaux ; elles ont très-souvent une énergie hydraulique beaucoup plus grande que celle des parties bien cuites, car le carbonate qu'elles renferment est inerte en présence de l'eau, et dans la fraction de la matière sur laquelle l'eau peut avoir de l'action, la proportion du silicate de chaux, comparée à la chaux caustique, est beaucoup plus grande.

La séparation des *incuits* par triage ne donne pas au reste de la chaux une homogénéité suffisante ; l'homogénéité des produits ne peut résulter que de celle du calcaire lui-même, et de plus d'une régularité convenable dans la cuisson. Sans entrer ici dans l'exposé des réactions qui ont lieu dans l'emploi des chaux hydrauliques, nous pouvons poser, comme principe évident, que leur homogénéité est une condition essentielle de la facilité de l'emploi, et de la régularité de la prise. On doit donc attacher une grande importance à ne soumettre à la cuisson que des calcaires siliceux convenablement homogènes, et à disposer les fours de telle manière que toutes les parties des fragments calcaires soient exposées à très-peu près au même degré de chaleur.

Lorsqu'il faut employer des calcaires très-hétérogènes, on doit

chercher à obtenir par une double cuisson le degré d'homogénéité désirable dans les chaux hydrauliques. Après la première cuisson, on éteint en poudre ; on mélange mécaniquement avec des râpeaux, ou mieux encore sous des meules. On ajoute de l'eau à la matière ainsi rendue presque homogène, de manière à faire une pâte très-consistante ; on la façonne en briquettes, que l'on soumet à une seconde cuisson, après les avoir fait sécher.

Les frais sont nécessairement assez élevés, mais la qualité des chaux est de beaucoup supérieure ; c'est là un fait démontré par la pratique, qui en cela du moins s'accorde parfaitement avec les considérations théoriques.

Chaux artificielles. — Jusqu'à présent on n'a pas préparé industriellement des chaux hydrauliques siliceuses artificielles, on a seulement fait des expériences sur une large échelle. On obtient des chaux hydrauliques très-bonnes en soumettant à la cuisson des mélanges intimes de calcaires à peu près purs et de sable siliceux très-fin, ou bien du silex réduit en poudre presque impalpable. En faisant varier la proportion du sable ou du silex dans les limites de 12 à 20 pour 100 de calcaire, en prenant toutes les précautions nécessaires pour que le mélange des deux matières soit intime, pour que la cuisson soit bien régulière, on obtient des chaux dont l'énergie hydraulique est variable suivant les besoins, et qui sont reconnues d'une qualité supérieure à celle des chaux naturelles à une seule cuisson. L'élévation des frais de leur fabrication s'oppose seule à ce que les chaux artificielles soient employées partout de préférence aux chaux naturelles.

La partie délicate de la fabrication est le mélange intime des deux matières avant la cuisson ; le procédé le plus simple pour l'obtenir est le suivant : le calcaire est d'abord passé seul dans le four ; la chaux qui en résulte est éteinte en poudre, puis mélangée avec la proportion convenable de sable fin ou de silex pulvérisé, d'abord au râpeau, ensuite sous des meules ; ce mélange est façonné en briquettes, et soumis à une seconde cuisson.

La chaux artificielle ainsi obtenue est très-homogène ; elle contient de la chaux caustique, un peu de carbonate de chaux, du silicate de chaux, de l'oxyde de fer lorsque les calcaires employés sont un peu ferrugineux. Elle répond pour sa qualité, comme aussi pour son prix de revient, aux chaux naturelles à double

cuisson, faites avec des calcaires siliceux à peu près purs, exempts de magnésie et de pyrites de fer.

Chaux
hydrauliques
alumineuses.

Ces chaux sont produites par la cuisson des calcaires qui ferment, à l'état de mélange à peu près intime et homogène, une proportion d'argile comprise entre certaines limites. Lorsque la proportion d'argile descend au-dessous de 7 pour 100 dans le calcaire, la chaux produite a une faculté hydraulique trop faible pour être utilisée; quand le calcaire renferme plus de 18 pour 100 d'argile, la chaux est éminemment hydraulique, et commence à se rapprocher des ciments. Il n'y a rien d'absolu dans les nombres que nous venons de citer. L'intimité du mélange de l'argile avec le carbonate de chaux, les soins pris pendant la cuisson, le mode de conservation de la chaux avant l'emploi, les précautions prises dans la mise en œuvre, ont une influence très-grande sur l'énergie hydraulique.

Les calcaires employés sont rarement homogènes, presque tous contiennent un peu de sable en grains plus ou moins gros, et de l'oxyde de fer; plusieurs calcaires à chaux hydrauliques renferment de la magnésie, des matières bitumineuses, des pyrites de fer, et même du sulfate de chaux.

Considérons d'abord les réactions qui ont lieu pendant la cuisson d'un calcaire argileux, contenant seulement un peu de sable et d'oxyde de fer, et de plus à peu près homogène; nous examinerons ensuite les calcaires hétérogènes, ainsi que les calcaires magnésiens et pyriteux.

CALCAIRES ARGILEUX A PEU PRÈS PURS ET HOMOGÈNES. — Nous supposons d'abord que la cuisson est faite à une température relativement peu élevée, c'est-à-dire seulement suffisante pour l'expulsion complète de l'acide carbonique; nous admettons de plus que la chaleur pénètre à peu près également dans toutes les parties des fragments des calcaires. Dans ces hypothèses, la chaux, qui se trouve en excès considérable, décompose entièrement l'argile, en produisant du silicate et de l'aluminate de chaux: elle agit de même sur le sable quartzueux, partiellement ou complètement, suivant la grosseur des grains; elle n'exerce aucune action appréciable sur l'oxyde de fer.

Il est impossible de déterminer la composition du silicate et de l'aluminate de chaux qui se forment pendant la cuisson; on peut

seulement reconnaître avec quelque approximation dans quel rapport l'acide silicique et la chaux se trouvent combinés après le traitement des chaux hydrauliques par une grande quantité d'eau : le silicate est alors à l'état d'hydrate. L'analyse de nombreux échantillons ont démontré que cet hydrate s'éloigne fort peu de celui que contiennent les chaux purement siliceuses, également traitées par l'eau ; il est encore représenté par la formule $\text{SiO}^3 + 3\text{CaO} + 6\text{HO}$. L'analyse ne donne pas aussi nettement la composition de l'aluminate, auquel l'eau employée pour l'analyse enlève une certaine quantité de chaux : sa composition paraît se rapprocher de celle que représente la formule $\text{Al}^2\text{O}^3 + 3\text{CaO}$; mais il serait utile de vérifier le fait par une série d'expériences spéciales, et en même temps de chercher quelle proportion d'eau prend l'aluminate, lorsqu'il s'hydrate en présence de l'eau en excès.

Les chaux hydrauliques provenant des calcaires argileux à peu près homogènes contiennent, à l'état de mélange presque régulier : de l'oxyde de fer, peut-être un peu de carbonate de chaux et de gros sable, matières qui peuvent être considérées comme inertes dans les mortiers ; de la chaux libre en forte proportion ; du silicate et de l'aluminate de chaux, dont l'hydratation ultérieure détermine la prise des mortiers. Nous disons ici *l'hydratation* ; mais, ainsi que nous l'avons exposé précédemment, la composition du silicate et de l'aluminate hydratés est peut-être différente de celle des composés existant dans la chaux sortant des fours : l'hydratation peut être accompagnée d'une transformation des composés produits pendant la cuisson. Quoi qu'il en soit, il est évident que les réactions auxquelles l'eau donne naissance se font avec plus ou moins de facilité, suivant que le silicate et l'aluminate ont été moins ou plus fortement chauffés ; la régularité de la prise et, par conséquent, la qualité des chaux, dépendent beaucoup de l'uniformité de la répartition de la chaleur pendant la cuisson.

CALCAIRES ARGILEUX PEU HOMOGENES. — La plupart des bancs calcaires présentent peu d'homogénéité, c'est-à-dire que le sable et l'argile ne sont pas régulièrement mélangés avec le carbonate de chaux. La cuisson de ces calcaires hétérogènes donne encore les produits que nous venons d'indiquer. Cependant la différence entre

les chaux hydrauliques obtenues dans les deux cas est très-grande; avec les calcaires que nous considérons maintenant, la proportion du silicate et de l'aluminate, comparée à celle de la chaux caustique, est plus ou moins variable d'un morceau à l'autre, quelquefois même dans les diverses parties d'un même morceau. La faculté hydraulique est par là rendue très-irrégulière, la mise en œuvre dans les constructions est bien plus difficile, la prise est inégale, et le durcissement n'atteint pas la même limite dans toutes les parties.

Le seul moyen de remédier d'une manière efficace à cette irrégularité est de soumettre la chaux à une seconde cuisson, après l'avoir éteinte en poudre, mélangée mécaniquement, et façonnée en briquettes. Ce moyen entraîne à des dépenses assez fortes, et il n'a été employé, pour ce motif, que dans un petit nombre de cas,

CALCAIRES ARGILEUX ET MAGNÉSIENS. — On a employé dans quelques localités des chaux hydrauliques provenant de la cuisson de calcaires dolomitiques, renfermant de l'argile dans des proportions peu différentes de celles énoncées précédemment, de 12 à 18 pour 100. Les résultats ont été peu favorables, les mortiers se sont décomposés en peu de temps, et par suite l'examen des causes de la décomposition présente un grand intérêt.

Nous laissons de côté l'hétérogénéité de ces calcaires, et nous considérons seulement le cas le plus favorable, celui d'un mélange assez intime et régulier d'argile, de carbonates de chaux et de magnésia, et d'oxyde de fer; nous supposons de plus que la cuisson est conduite avec les soins convenables, et que toutes les parties des matières sont exposées à peu près au même degré de chaleur.

La magnésie ayant, par voie sèche comme par voie humide, pour la silice et pour l'alumine des affinités presque aussi énergiques que celles de la chaux, la cuisson détermine la formation de silicate et d'aluminate de magnésie. La chaux sortant des fours contient, en mélange à peu près homogène, de l'oxyde de fer, de la chaux et de la magnésie caustique, peut-être un peu de carbonate de chaux, du silicate et de l'aluminate de chaux, du silicate et de l'aluminate de magnésie. Les derniers composés des deux terres alcalines sont susceptibles de s'hydrater et de faire prise; mais les réactions n'ont pas lieu au même moment et de la même manière pour les composés de la chaux et pour ceux de la

magnésie. C'est là qu'il faut voir la principale cause de la décomposition des mortiers faits avec des chaux magnésiennes.

CALCAIRES PYRITEUX. — Dans presque tous les bancs calcaires, on trouve des noyaux de pyrites de fer, qu'on a soin de séparer avant de procéder à la cuisson. Cette séparation est impossible pour les calcaires imprégnés de matières bitumineuses, dans lesquels se trouvent presque toujours des mouches très-fines de pyrites de fer, disséminées avec plus ou moins de régularité.

La cuisson est toujours faite en présence d'un grand excès d'air, par conséquent dans une atmosphère oxydante qui pénètre dans l'intérieur de tous les morceaux. Dans ces conditions, le soufre des pyrites passe en grande partie à l'état de sulfate de chaux. La chaux hydraulique obtenue contient donc, outre les corps précédemment énumérés, une proportion plus ou moins notable de sulfate de chaux. La présence de ce composé, plus ou moins uniformément réparti, est la seule différence entre les chaux hydrauliques données par les calcaires argileux à peu près purs, et celles qui sont produites par les calcaires argileux contenant des pyrites.

CALCAIRES CONTENANT DU SULFATE DE CHAUX. → La même observation s'applique aux calcaires qui renferment du sulfate de chaux: ce composé n'est pas détruit, même partiellement, pendant la cuisson par l'action de l'argile, grâce à la présence de la chaux libre qui se trouve toujours en grand excès. Il est utile d'observer que le sulfate de chaux, soumis à une température élevée pendant un temps très-long, n'a plus, comme le plâtre cuit modérément, la faculté de se combiner facilement avec l'eau. Mis en contact avec elle, il peut encore s'hydrater, cristalliser, ou se dissoudre, mais seulement avec une très-grande lenteur.

CHAUX ARTIFICIELLES. — On fabrique dans quelques localités des chaux hydrauliques artificielles avec des mélanges de calcaire et d'argile, ou bien de chaux grasse éteinte en poudre et d'argile. Dans les deux cas, il faut prendre les précautions nécessaires pour que le mélange des matières soit parfaitement intime; on doit ensuite le façonner en briquettes, et les soumettre à une cuisson convenable.

La proportion d'argile est ordinairement de 16 à 22 pour 100

de calcaire. Lorsque le mélange a été bien fait, l'argile est entièrement utilisée, la silice et l'alumine passent en totalité à l'état de silicate et d'aluminate de chaux, et la qualité des chaux artificielles est au moins égale à celle des meilleures chaux naturelles, ce qu'on doit attribuer à leur plus grande homogénéité. Elles contiennent, du reste, les mêmes corps : oxyde de fer, un peu de carbonate de chaux, chaux caustique en grand excès, silicate et aluminate de chaux¹.

réactions qui ont lieu pendant la prise des mortiers. — Prenons pour exemple un mortier fait avec de la chaux hydraulique et du sable quartzeux, employé à la fabrication de blocs en béton : les blocs sont conservés à l'humidité jusqu'au moment de l'immersion ; ce sont les conditions qui sont reconnues les plus favorables à la prise stable des mortiers. Nous supposons qu'il

¹ On a employé dans quelques constructions des chaux hydrauliques imparfaitement cuites, contenant encore une forte proportion de carbonate de chaux : on a obtenu des résultats assez favorables, en ce sens que la faculté hydraulique a été trouvée plus énergique que celle des chaux produites par les mêmes calcaires parfaitement cuits. Avec des calcaires différents, la cuisson incomplète donne, au contraire, des chaux très-irrégulières et fort peu hydrauliques.

Ces différences s'expliquent par les considérations suivantes : un calcaire renfermant en mélange très-intime une certaine proportion, soit 9 à 10 pour 100 de sable très-fin ou d'argile, est soumis à une cuisson prolongée, à température assez élevée pour expulser la totalité de l'acide carbonique ; le produit est une chaux qui renferme environ la moitié de son poids de chaux caustique, ou bien environ la moitié de son poids des composés susceptibles de faire prise sous l'eau. Si le même calcaire est soumis à une cuisson incomplète, qui laisse environ 25 pour 100 de carbonate de chaux non décomposé, la température ayant été cependant assez élevée pour déterminer la combinaison avec la chaux de la totalité de l'acide silicique et de l'alumine, le produit renferme : 35 pour 100 de carbonate de chaux, matière inerte assimilable au sable qui est employé dans tous les mortiers ; 22 à 23 pour 100 de chaux caustique ; 42 à 43 pour 100 de silicate et d'aluminate de chaux. La proportion de ces composés, comparée à celle de la chaux caustique, est donc bien plus grande que dans le cas d'une cuisson complète ; l'énergie hydraulique de la chaux est donc réellement plus grande.

Mais ce résultat dépend entièrement de l'action complète de la chaux sur le quartz et sur l'argile, à une température insuffisante ou trop peu prolongée pour expulser tout l'acide carbonique. Cela n'a pas lieu pour tous les calcaires, notamment pour ceux qui renferment du sable en grains de dimensions appréciables, ou dans lesquels l'argile n'est pas très-finement disséminée. Pour ces calcaires, une cuisson prolongée, et faite à haute température, peut seule faire agir entièrement la chaux sur le sable et sur l'argile ; le produit d'une cuisson incomplète est nécessairement très-irrégulier.

Comme conséquence de ces observations, nous dirons qu'il est convenable de ne pas mélanger les parties mal cuites avec la chaux bien cuite, puisqu'il y a certainement une différence notable dans les facultés hydrauliques de ces deux parties, bien qu'elles proviennent d'un même calcaire.

s'agit d'un travail à la mer, et nous considérons successivement les chaux siliceuses et les chaux provenant de calcaires argileux.

CHAUX SILICEUSES. — La chaux est éteinte avec de l'eau de mer; la même eau est employée pour le gâchage du mortier; elle contient un peu d'acide carbonique, quelquefois de l'hydrogène sulfuré, et différents sels, chlorhydrates et sulfates, dont les bases sont la soude, la chaux et la magnésie; le chlorure de sodium est en proportion beaucoup plus grande que tous les autres.

La première de toutes les réactions a lieu pendant l'extinction en poudre, c'est l'hydratation de la chaux caustique; elle est suivie presque immédiatement de l'action de la chaux hydratée sur l'acide carbonique, sur l'hydrogène sulfuré, sur les sels de magnésie contenus dans l'eau de mer.

On ajoute une nouvelle quantité d'eau pour le gâchage, et pour la fabrication du béton. Dans cette période, il y a encore formation d'un peu de carbonate et de sulfate de chaux, précipitation d'une petite quantité de magnésie, dissolution d'un peu de chaux.

Mais ce sont là des réactions relativement peu importantes, sauf l'hydratation de la chaux. Nous les avons énoncées afin de bien poser la question. Au moment où le bloc de béton est terminé, le mortier contient: le silicate de chaux encore anhydre, un excès de chaux à l'état d'hydrate, un peu de carbonate de chaux, d'oxyde de fer et de magnésie hydratée; il est imprégné d'eau tenant en dissolution de la chaux et des sels de chaux et de soude, qui ne peuvent exercer d'action chimique sur la chaux et sur le silicate, mais qui retardent certainement, en raison de leur affinité pour l'eau, l'hydratation de ce dernier composé.

La pâte du mortier doit remplir exactement les vides laissés par les grains de sable et par les cailloux; c'est là une condition très-difficile à remplir; même lorsque le sable a été bien mouillé, il reste des bulles d'air assez nombreuses, qui contribuent à rendre le mortier plus ou moins poreux. Les soins les plus minutieux doivent être pris dans la fabrication pour éviter autant que possible ces bulles d'air; on y arrive en mouillant parfaitement le sable avant de le mélanger avec la chaux en poudre, et en battant longtemps la matière en pâte avant d'introduire les cailloux du béton. On a tout le temps nécessaire pour ces opérations, les mortiers ne faisant prise qu'au bout de plusieurs jours.

Le bloc étant terminé, et maintenu dans un état permanent d'humidité, soit par des linges mouillés, soit par telle autre disposition qui paraît la plus commode dans chaque cas particulier, le silicate de chaux s'hydrate avec une lenteur qui dépend de bien des circonstances différentes : du degré de cuisson, de la proportion d'eau introduite dans le mortier, des sels et de la chaux que cette eau tient en dissolution, de la quantité de chaux hydratée qui englobe les molécules de silicate.

Il est impossible de reconnaître à quel moment commence cette hydratation, car ce n'est pas elle seule qui détermine la *prise* du mortier : la solidification, toujours accompagnée de contraction, ne peut être attribuée qu'à une cristallisation du silicate hydraté, dont les molécules ne peuvent se réunir qu'en surmontant les résistances qu'opposent à leur mouvement toutes les matières qui les séparent. Cette réunion des molécules du silicate ne se fait que progressivement ; elle a lieu avec plus de facilité lorsque le silicate entre en proportion plus grande dans la pâte du mortier ; elle cesse d'être possible, ou au moins de pouvoir donner au mortier une solidité suffisante, lorsque la chaux hydraulique employée contient trop peu de silicate.

Les mouvements moléculaires ne peuvent avoir lieu qu'autant que les matières qui séparent les molécules de silicate restent à l'état mou. De là résulte la nécessité absolue d'empêcher le bloc de se dessécher avant l'immersion. Lorsqu'on ne parvient pas à éviter la dessiccation partielle, les mouvements moléculaires continuent dans l'intérieur, qui reste longtemps humide, tandis qu'ils s'arrêtent dans les parties voisines de la surface : le durcissement du bloc est irrégulier, ce qui est une cause évidente de décomposition ultérieure.

La cristallisation du silicate de chaux hydraté produit une contraction dont l'effet est de pousser sur les parois extérieures une partie de la chaux hydratée. La contraction est faible, parce que les mortiers de chaux hydraulique et sable contiennent une proportion toujours très-peu élevée de silicate de chaux, et que les cailloux du béton diminuent encore cette proportion relativement au bloc entier ; le sable et les cailloux s'opposent d'ailleurs à un changement de volume appréciable. La petite quantité de chaux qui est ainsi portée vers la surface ne suffit pas ordinairement pour recouvrir entièrement le bloc.

L'acide carbonique de l'air fait passer lentement à l'état de carbonate la chaux hydratée ; cette action est toute superficielle, l'acide carbonique ne pénètre pas dans l'intérieur.

Supposons que le bloc soit immergé plusieurs mois seulement après la fabrication, alors que le mortier a déjà pris une assez grande dureté, et que le silicate de chaux hydraté a pu cristalliser à peu près en totalité, le mortier se trouve alors soumis à des actions nouvelles qui peuvent entraîner sa décomposition.

L'eau pénètre dans l'intérieur et se renouvelle avec plus ou moins de facilité, suivant la position occupée par le bloc, suivant que l'eau est plus ou moins agitée, et aussi suivant la porosité du mortier. L'eau chargée d'acide carbonique, contenant en dissolution des sels de soude, de chaux, de magnésie, tend à dissoudre l'hydraté de chaux encore libre du mortier, en même temps qu'il se produit du carbonate de chaux, et un dépôt de magnésie hydratée, par l'action de l'hydraté de chaux sur l'acide carbonique et sur les sels de magnésie. Ces réactions progressent de la surface vers l'intérieur, en suivant la direction dans laquelle l'eau traverse le bloc : il faut bien remarquer que l'eau est privée de son acide carbonique, que l'action sur les sels de magnésie est complète près de la surface d'entrée de l'eau, et par suite, que dans l'intérieur la seule action de l'eau est de dissoudre lentement la chaux.

Ainsi, tandis qu'à la surface il y a dépôt de carbonate de chaux et de magnésie, qui peuvent avoir l'effet extrêmement utile de boucher les pores du mortier, ou tout au moins, de compenser la dissolution partielle de la chaux, l'intérieur devient de plus en plus poreux par suite de la dissolution de la chaux. La pénétration de l'eau dans le bloc ne peut être rendue nulle, ou du moins négligeable, que si le dépôt de carbonate de chaux et de magnésie suffit pour boucher complètement les pores dans les parties voisines de la surface, et pour former ainsi autour du bloc une véritable enveloppe imperméable.

Or, ce résultat dépend de tant de conditions différentes, qu'il ne peut être que bien rarement obtenu. La condition la plus importante est que la proportion de chaux hydratée qui se trouve dans le mortier, près des parois, puisse être rapidement et entièrement transformée en carbonate par l'acide carbonique que l'eau tient en dissolution. Dans les eaux contenant relativement beaucoup d'acide carbonique, il faut employer des mortiers conte-

nant bien plus de chaux libre que ceux dont l'immersion doit se faire dans l'eau contenant peu de gaz acide. Nous n'insistons pas sur le dépôt de magnésie, parce qu'il ne fait que compenser la dissolution de la quantité correspondante de chaux.

Il est fréquemment impossible de conserver pendant plusieurs mois le béton dans un état d'humidité convenable, et de plus on doit craindre que dans le mortier, gâché en pâte ferme, il n'y ait pas dans toutes les parties une proportion d'eau suffisante pour l'hydratation du silicate de chaux. Dans ces cas, la prise ne peut pas être régulière, l'hydratation et la cristallisation se faisant à des moments différents pour les diverses parties du béton. Aussi, dans un grand nombre de travaux hydrauliques, on immerge le béton très-peu de temps après sa fabrication. Il est alors indispensable de le maintenir dans une eau tranquille, et autant que possible dans une enceinte limitée. Lorsqu'on parvient à empêcher l'eau de se renouveler dans l'intérieur du bloc, la prise se fait avec régularité, le durcissement est atteint à peu près dans le même temps; seulement le mortier est toujours plus poreux que dans les bétons immergés plusieurs mois après leur fabrication.

Il est facile de se rendre compte de cette porosité plus grande en se reportant aux réactions que nous avons exposées précédemment; il y a dissolution d'une quantité de chaux toujours très-appreciable, quelquefois même très-grande, lorsque l'eau se renouvelle dans le béton avant le durcissement complet du mortier.

CHAUX ALUMINEUSES. — Considérons maintenant les mortiers faits avec les chaux hydrauliques, naturelles ou artificielles, provenant de calcaires argileux à peu près purs et homogènes. Les mortiers et bétons sont fabriqués et mis en œuvre absolument de la même manière que lorsqu'il s'agit de chaux siliceuses. Les réactions qui déterminent la prise sont également fort analogues, la différence principale résulte de la présence de l'aluminate de chaux; ce composé s'hydrate comme le silicate, et contribue au durcissement par un arrangement moléculaire particulier, que nous continuerons à désigner par le mot de cristallisation.

La régularité de la prise résulte évidemment du parallélisme entre la cristallisation des deux composés hydratés, parallélisme qui s'obtient assez aisément dans la pratique, grâce à la lenteur

avec laquelle les mortiers de chaux hydrauliques prennent leur dureté définitive. On opère du reste comme avec les chaux siliceuses, soit par immersion presque immédiate, soit par immersion après plusieurs mois, pendant lesquels les bétons sont conservés humides.

Dans le premier cas, le béton est toujours un peu plus poreux que dans le second, au moment où la dureté du mortier étant devenue suffisante les blocs sont exposés aux actions auxquelles ils doivent assister.

Causes de décomposition. — Les causes de décomposition des mortiers, en eau douce comme à la mer, sont très-nombreuses ; nous ne pouvons les discuter toutes dans un traité d'analyse minérale ; nous devons nous borner à l'indication des principales, de celles surtout qu'il importe de connaître pour diriger convenablement les analyses des calcaires, des chaux hydrauliques, et des mortiers eux-mêmes.

Admettons qu'on ait pris dans la fabrication, et pour l'immersion, toutes les précautions dont l'expérience pratique a démontré la nécessité, les causes de décomposition sont de deux catégories différentes : les unes proviennent de la composition des chaux hydrauliques, ou de celle du sable employé pour faire les mortiers ; les autres résultent des actions chimiques exercées sur les mortiers par l'eau, par les gaz, ou par les sels que l'eau tient en dissolution. Pour la seconde catégorie il nous suffira de considérer les actions de l'eau de mer ; celles de l'eau douce s'en déduiront sans difficulté, car la seule différence essentielle est l'absence des sels de magnésie dans l'eau douce.

Certains calcaires, contenant du sable fin ou de l'argile, en proportion suffisante pour donner des chaux hydrauliques, renferment en même temps de la dolomie, du sulfate de chaux, des pyrites de fer, du sable quartzeux en grains assez gros.

Composition
des chaux
hydrauliques.

L'oxyde de fer doit être considéré comme matière inerte, et bien rarement comme nuisible au durcissement des mortiers : lorsqu'il existe dans les calcaires en forte proportion, intimement mélangé avec les composés actifs, il oppose une certaine résistance aux mouvements moléculaires qui déterminent la prise. Là se borne en général son action, et ce n'est pas lui qui peut être considéré comme une cause de décomposition. Il en est

de même du sable en gros grains ; il ne produit pendant la cuisson qu'une quantité insignifiante de silicate de chaux ; on peut par conséquent admettre qu'il reste à peu près inerte dans toutes les réactions.

Nous n'avons donc à examiner que l'influence de la magnésie et du sulfate de chaux, les pyrites ne pouvant avoir d'autre action que celle du sulfate de chaux, auquel elles donnent naissance pendant la cuisson.

Calcaires magnésiens. — Les chaux hydrauliques produites par les calcaires magnésiens contiennent du silicate et de l'aluminate de magnésic, en même temps que les composés correspondants de la chaux. Pour que la prise des mortiers soit régulière et stable, il faut que les quatre combinaisons s'hydratent et cristallisent à peu près en même temps. La pratique a démontré qu'il n'en est pas ainsi ; les mortiers faits avec des chaux hydrauliques magnésiennes ont d'abord fait prise, ont même acquis une certaine dureté, mais tous ont été décomposés au bout de quelques mois. Les décompositions se sont produites par désagrégation, ce qui porte à penser que le silicate et l'aluminate de magnésic s'hydratent postérieurement aux composés de la chaux, et qu'ils donnent lieu, dans les mortiers déjà durcis, à des mouvements moléculaires qui détruisent la solidité primitivement acquise.

D'après des expériences, faites il est vrai au laboratoire, le silicate et l'aluminate de magnésic produits par voie sèche sont susceptibles de s'hydrater, et d'acquies sous l'eau une dureté plus grande encore que celle du silicate et de l'aluminate de chaux. Ces résultats ne sont pas susceptibles d'application pratique, parce que la magnésic à peu près pure est beaucoup trop rare ; mais ils apportent une confirmation relative à l'opinion que nous venons d'émettre sur la décomposition des mortiers fabriqués avec des chaux magnésiennes ; la décomposition provient du défaut de concordance dans l'hydratation, et surtout dans la cristallisation des composés de la chaux et de ceux de la magnésic.

Influence du sulfate de chaux. — Les chaux hydrauliques contenant une proportion un peu forte de sulfate de chaux ne peuvent pas être considérées comme étant de bonne qualité, et cependant il est impossible de fixer, d'après les observations faites jusqu'à présent, la limite à laquelle ce composé devient dangereux pour la stabilité des mortiers.

Il est assez facile de se rendre compte des réactions auxquelles le sulfate de chaux peut donner lieu. Après avoir été longtemps et fortement chauffé, il s'hydrate avec une lenteur très-grande, et sa cristallisation doit se faire après la prise du mortier ; l'augmentation de volume peut faire éclater quelques parties du béton, et c'est là effectivement ce qui a été constaté en quelques circonstances pour des mortiers fabriqués avec des chaux hydrauliques contenant du sulfate de chaux ; on a observé le soulèvement d'écailles successives.

La cristallisation du sulfate de chaux ne peut se faire que si le composé existe en proportion un peu forte dans le mortier lui-même, et par suite elle n'est à craindre que pour les chaux qui contiennent du sulfate irrégulièrement réparti, car alors il peut se trouver concentré par places en quantités appréciables. Lorsqu'il est à peu près uniformément disséminé dans la chaux, sa proportion dans le mortier est ordinairement trop faible pour qu'il puisse cristalliser, ou du moins pour que sa cristallisation puisse faire éclater le béton.

On comprend, d'après cela, qu'avant d'accepter ou de refuser une chaux hydraulique qui renferme du sulfate, il convient de s'assurer si sa proportion est faible ou notable, et surtout s'il est mélangé uniformément, ou réparti d'une manière irrégulière ; on peut employer, sans grave inconvénient, les chaux qui ne renferment que 1 à 2 pour 100 de sulfate de chaux réparti dans la masse avec quelque régularité.

Dans chaque localité on emploie, pour la fabrication des mortiers, le sable qui peut être obtenu aux conditions économiques les plus favorables. Lorsqu'il renferme seulement des grains de quartz et de carbonate de chaux, il ne peut exercer aucune action chimique pendant et après la prise. Les grains forment l'ossature du mortier ; ils sont maintenus en place par la chaux, et en même temps ils s'opposent au retrait qui se produit toujours, au moment de la prise et même quelque temps après, dans les chaux hydrauliques lorsqu'elles ont été gâchées seules. L'action du sable est alors purement mécanique.

Il faut observer cependant que la présence du sable en forte proportion dans les mortiers les rend nécessairement poreux, et diminue beaucoup le degré de densité que les chaux hydrauliques peuvent prendre sous l'eau. Ces deux effets sont

Influence
du sable.

inévitables, car si le sable donne au mortier l'invariabilité de volume, très-utile dans les constructions, il produit en même temps le fractionnement de la chaux hydraulique, qui remplit seulement les vides laissés entre les grains de sable.

Le rôle des sables argileux, de ceux qui renferment du silix, ou bien des silicates lentement attaquables par la chaux, par voie humide et à la température ordinaire, est infiniment plus complexe, et les actions chimiques qui ont lieu postérieurement à la prise peuvent devenir des causes de décomposition. La chaux hydratée en proportion considérable agit lentement sur les silicates contenus dans le sable, et produit une nouvelle quantité de silicate de chaux hydraté, ou bien de silicate et d'aluminate de chaux, hydratés tous les deux, qui se solidifient à mesure qu'ils sont produits.

Il en résulte dans la masse du mortier des actions moléculaires progressives, qui ne cessent ordinairement que longtemps après la prise due aux chaux hydrauliques, et qui peuvent amener la désagrégation des mortiers lorsqu'elles acquièrent une intensité suffisante. Les actions nuisibles sont celles qui ont lieu après la prise; car celles qui la précèdent doivent être considérées plutôt comme favorables, puisqu'elles augmentent la quantité absolue des composés auxquels le durcissement peut être attribué, et qu'elles rendent toujours plus forte l'adhérence de la chaux et du sable.

D'après ces considérations, il est possible d'utiliser en partie l'action de la chaux libre sur le silix, sur les silicates contenus dans le sable, et de se mettre à l'abri du danger de la décomposition, en modifiant le mode ordinairement adopté pour la préparation des mortiers. Il faut mélanger aussi intimement que possible le sable bien mouillé avec la chaux éteinte en poudre, et laisser le mélange en repos pendant plusieurs mois, avant de gâcher en pâte et de mettre en œuvre le mortier.

Pendant ce contact prolongé du sable et de la chaux hydratée, en présence d'une quantité d'eau insuffisante pour l'hydratation du silicate et de l'aluminate de chaux, l'action chimique de la chaux libre sur la partie attaquable du sable est préparée; lorsque ensuite on gâche le mortier, l'hydratation des composés qui en résultent se fait à peu près en même temps que celle des composés correspondants contenus dans les chaux hydrauliques.

Il y a bien encore, après la prise, une certaine action de la chaux sur le sable ; mais elle est beaucoup plus faible que si l'on n'avait pas eu recours à la *digestion* préalable ; le mortier est, par conséquent, beaucoup moins exposé à subir une désagrégation, une décomposition provenant des actions chimiques dont nous nous occupons maintenant.

La conservation du mélange des chaux hydrauliques et du sable mouillé doit être faite dans des magasins humides, afin qu'il n'y ait pas dessiccation des matières ; mais il est essentiel que ces magasins soient parfaitement couverts, et que l'eau soit en quantité trop faible pour qu'il puisse se former du silicate et de l'aluminate de chaux hydratés.

On peut faire une objection à cette manière d'opérer : la chaux éteinte en poudre, conservée dans des magasins humides pendant des semaines, ou même pendant plusieurs mois, attire l'acide carbonique de l'air ; une portion plus ou moins grande de la chaux *active* passe à l'état de carbonate de chaux *inerte*. L'inconvénient n'a pas de gravité dans la plupart des cas, les mortiers de chaux hydraulique et sable contenant ordinairement un grand excès de chaux libre ; souvent même, ainsi que nous allons l'exposer bientôt, on a un avantage évident à diminuer la proportion de la chaux non combinée avec la silice et avec l'alumine.

Il est, du reste, assez facile de limiter l'action de l'acide carbonique de l'air, en formant, avec les matières, préparées comme nous venons de l'indiquer, des tas un peu compacts et très-élevés, recouverts de toiles, qu'on entretient légèrement humides. L'action de l'acide carbonique est alors toute superficielle et nécessairement très-limitée. Quant à la durée de la digestion préalable, nous ne pouvons donner des nombres même approchés ; elle doit évidemment varier dans des limites très-étendues, d'après la nature du sable, d'après celle de la chaux employée. Des expériences attentives peuvent seules faire connaître combien il faut la prolonger dans chaque cas particulier.

L'action de l'eau de la mer sur les mortiers est très-complexe et, de plus, assez variable, c'est-à-dire que les chaux, et les procédés de fabrication des mortiers, qui réussissent dans un port, donnent de très-mauvais résultats dans un autre. Dans une même localité, les mortiers offrent à la décomposition une résistance plus ou moins grande, suivant la position des constructions, sui-

Action
de l'eau
de la mer.

vant les efforts mécaniques des vagues et des courants, suivant la puissance qui tend à faire filtrer l'eau à travers les mortiers, etc.

Laissons de côté les efforts purement mécaniques, dont l'influence est facile à comprendre, et considérons seulement les actions chimiques. L'expérience démontrant qu'elles sont variables entre des limites très-étendues, nous pouvons conclure avec certitude que l'eau elle-même et que les sels qu'elle tient en dissolution ne sont, en réalité, qu'une partie des agents de décomposition. Les gaz acide carbonique et hydrogène sulfuré doivent exercer une action relativement beaucoup plus importante, puisque ces gaz sont les seuls corps dont les proportions soient variables d'un point à l'autre, dans la même localité, et dans les différents ports.

Examinons séparément les actions de l'eau, des sels et des gaz dissous,

ACTION DE L'EAU. — Nous prenons encore pour exemple un béton fabriqué avec les soins convenables, immergé seulement après la prise, ou du moins livré aux actions de l'eau quand son durcissement est devenu suffisant. Le mortier est toujours un peu poreux, et se laisse traverser par l'eau avec plus ou moins de facilité; par conséquent, toutes les fois que la construction est placée dans un courant, ou dans d'autres circonstances qui tendent à faire passer l'eau à travers le béton, l'eau se renouvelle, dans l'intérieur du mortier, avec une rapidité qui dépend, au moins en grande partie, de sa porosité.

L'eau dissout lentement la chaux hydratée, et, par là, le mortier est rendu de plus en plus poreux et perméable à l'eau. Par conséquent, et en considérant seulement l'action de l'eau, la chaux non combinée avec la silice, l'alumine, l'acide carbonique, ne doit pas tarder à être enlevée complètement; le mortier est alors réduit à la partie solide et insoluble. L'action de l'eau se porte ensuite sur l'aluminate de chaux, auquel elle enlève lentement la chaux. La décomposition ne fait plus ensuite de progrès, car l'eau n'agit pas sensiblement sur le silicate et sur le carbonate de chaux.

Le mortier peut donc encore conserver une solidité suffisante lorsque la proportion du silicate de chaux est convenable. Mais la dissolution inévitable de la chaux hydratée, et de la chaux de l'aluminate, n'en a pas moins pour résultat de diminuer la soli-

dité du mortier, et de transformer ce mortier, plus ou moins compacte au moment de la prise, en une masse très-poreuse, très-perméable à l'eau, bien plus accessible par suite aux actions chimiques des corps en dissolution dans l'eau.

Les chaux hydrauliques siliceuses doivent résister un peu mieux que les chaux alumineuses à l'action de l'eau, en ce qu'elles contiennent une proportion plus forte de silicate pour une même énergie hydraulique. Les mortiers qu'elles produisent perdent encore la totalité de la chaux hydratée par l'action de l'eau, et deviennent aussi, bien qu'à un degré plus faible, poreux et perméables.

On peut diminuer notablement la porosité que l'action de l'eau tend à donner aux mortiers, en ne laissant dans les chaux hydrauliques que la quantité de chaux non combinée qui est nécessaire pour le gâchage; mais d'un côté les difficultés de l'application sont assez grandes, et d'un autre côté ce n'est là qu'une demi-mesure.

Pour préserver les mortiers de l'action de l'eau, il est nécessaire d'empêcher l'eau de pénétrer facilement, et surtout de se renouveler dans l'intérieur : c'est ce qui arrive pour certaines constructions qui sont recouvertes en peu de temps par des coquillages, par de la vase, par des herbes marines. Sous cette enveloppe presque imperméable, des mortiers médiocres résistent parfaitement depuis bien des années, tandis que les mêmes mortiers, placés dans des circonstances où l'enveloppe préservatrice n'a pu se former, se sont décomposés rapidement.

ACTION DES SELS CONTENUS DANS L'EAU DE MER. — Examinons maintenant les actions auxquelles peuvent donner lieu les différents sels contenus dans l'eau de la mer,

Les sels de soude et de chaux ne peuvent agir ni sur la chaux hydratée, ni sur la chaux combinée avec la silice, avec l'alumine, avec l'acide carbonique; on ne doit donc pas les considérer comme étant des causes de décomposition.

Au contraire, les sels de magnésie sont décomposés par la chaux, peut-être même par l'aluminate de chaux; d'après une série d'expériences faites au laboratoire, ils sont sans aucune action sur le silicate de chaux. L'eau de la mer contenant très-peu de sels magnésiens, leur action doit être très-faible; elle se réduit à une précipitation très-lente de magnésie hydratée,

remplaçant pour ainsi dire la chaux qui produit la précipitation, et à la formation d'aluminate de magnésie.

Cette dernière réaction peut seule devenir une cause réelle de désagrégation des mortiers, mais exclusivement dans le cas où l'aluminate de magnésie, qui se forme dans une période de temps assez courte, se trouve en quantité suffisante pour produire dans le mortier des mouvements moléculaires un peu énergiques. Ce cas doit être très-rare, car la plupart des chaux hydrauliques contiennent très-peu d'aluminate de chaux, et l'aluminate de magnésie est, au moins partiellement, entraîné par l'eau à mesure qu'il se produit ; il n'en reste dans le mortier lui-même qu'une proportion extrêmement faible.

L'action des sels de magnésie est donc en général analogue à celle de l'eau elle-même ; elle est même moins énergique, puisqu'elle remplace successivement par des composés insolubles les combinaisons de la chaux sur lesquelles elle s'exerce.

Pendant, quelques ingénieurs persistent à voir dans les sels de magnésie l'une des causes principales de la décomposition des mortiers ; il n'est pas inutile d'appuyer les considérations précédentes par des observations d'un autre genre.

D'après les analyses qui ont été faites de l'eau de mer dans différents ports, la proportion des sels de magnésie ne serait pas rigoureusement constante ; ainsi, différents chimistes ont avancé que les eaux de l'Océan et de la Méditerranée ne contiennent pas la même quantité de terre alcaline.

Constatons d'abord que la différence qui existe entre les nombres donnés par les analyses d'eaux de mer est très-faible, prise en valeur absolue ; elle est beaucoup trop petite pour expliquer les résultats différents qu'on obtient avec les mortiers dans l'Océan et la Méditerranée, et même dans les constructions faites dans des ports voisins dans l'Océan, dans la Manche, etc. D'après le simple bon sens, on peut conclure que les sels de magnésie étant en proportion à peu près constante et toujours très-faible, leur action sur les mortiers de chaux hydrauliques doit être à peu près la même dans les diverses localités : or, les décompositions des mortiers hydrauliques sont très-variables ; donc on ne peut pas les attribuer principalement aux sels de magnésie de l'eau de mer.

Nous observerons ensuite qu'il n'est pas du tout prouvé que la

proportion de la magnésie contenue dans la mer soit réellement variable : le dosage de la magnésie est très-difficile, toujours peu exact quand on doit faire la séparation de cette base et des alcalis ; les erreurs commises dans les dosages sont de beaucoup supérieures aux différences que présentent les nombres donnés par les analyses.

D'après ces observations, nous considérons la proportion des sels de magnésie comme étant sensiblement constante, et nous pensons qu'ils doivent avoir dans la décomposition des mortiers une influence beaucoup moins grande que celle de l'eau elle-même : leur action doit être à très-peu près la même dans toutes les mers ; elle est probablement beaucoup moins sensible sur les mortiers faits avec des chaux siliceuses que sur les mortiers fabriqués avec des chaux alumineuses.

ACTION DE L'ACIDE CARBONIQUE. — La proportion d'acide carbonique que l'eau de la mer tient en dissolution est extrêmement variable avec les circonstances atmosphériques, et avec les conditions locales. Ainsi, par exemple, dans les ports de l'Océan elle est bien plus forte dans les bassins à flot que dans les avant-ports ; dans ces derniers, elle est plus grande qu'à une certaine distance de la côte. Elle n'est pas du tout la même dans l'Océan que dans la Méditerranée. En raison même de l'absence de marées appréciables, les eaux de la Méditerranée doivent contenir, dans la même saison, plus d'acide carbonique que les eaux de l'Océan, au moins dans les ports et près des côtes, c'est-à-dire dans les points où s'élèvent les constructions. Cette différence est confirmée par un certain nombre d'analyses.

En rapprochant cette variabilité dans la proportion de l'acide carbonique et la différence des résultats obtenus, avec les mêmes mortiers, dans la Méditerranée et dans l'Océan, on est conduit à penser que l'acide carbonique a un rôle très-important dans la conservation comme dans la décomposition des mortiers. On est conduit au même résultat par l'examen théorique des actions chimiques que peut produire l'acide carbonique sur les mortiers, pendant et après la prise.

Nous avons déjà dit précédemment que pendant la prise l'acide carbonique fait passer à l'état de carbonate de chaux une partie de la chaux hydratée : lorsque le durcissement a lieu sous l'eau

stagnante, dans une enceinte limitée, l'acide carbonique agit pendant toute la période du durcissement, et forme encore une quantité très-notable de carbonate de chaux, lequel, produit lentement, adhère assez fortement au mortier.

Cette action se passe principalement à la surface du béton, vers laquelle la chaux se trouve portée par suite de la contraction du mortier.

La production du carbonate a donc un effet très-favorable, celui de rendre la matière beaucoup moins perméable vers la surface. Dans la période que nous venons de considérer, et dans l'hypothèse que le durcissement a lieu sous l'eau stagnante, le mortier est soumis à des actions différentes et qui progressent de la surface vers l'intérieur : l'eau, en dissolvant la chaux hydratée, rend le mortier plus poreux ; l'acide carbonique, en rendant la chaux insoluble, tend à boucher tous les pores. L'une ou l'autre de ces actions est dominante, suivant la composition de la chaux hydraulique, suivant la perméabilité du mortier, suivant le degré de contraction que produit le durcissement, et enfin suivant la proportion d'acide carbonique que l'eau tient en dissolution.

Le résultat le plus favorable est atteint quand l'acide carbonique est en quantité suffisante pour faire passer à l'état de carbonate la majeure partie de la chaux hydratée qui existe, ou qui est portée vers la surface. L'état du mortier, au moment où, le durcissement étant devenu suffisant, on l'expose aux actions auxquelles il doit résister, dépend donc, en grande partie, de la relation qui existe entre la chaux libre et l'acide carbonique de l'eau de mer. Lorsque les chaux hydrauliques employées contiennent beaucoup de chaux libre, et que l'eau renferme très-peu d'acide carbonique, il est indispensable de laisser le béton durcir à l'air et à l'humidité, autant du moins que ce mode de mise en œuvre est praticable.

Pour examiner les actions postérieures à la prise, prenons le cas le plus favorable ; supposons que le mortier, durci à l'air humide ou sous l'eau stagnante, contienne une assez forte proportion de carbonate de chaux vers la surface ; cette espèce d'enveloppe est rarement imperméable, mais elle s'oppose à une pénétration trop rapide de l'eau dans l'intérieur du béton.

L'eau plus ou moins chargée d'acide carbonique donne en-

core lieu à deux actions différentes : l'eau dissout, ou tend à dissoudre la chaux, et par suite à rendre le mortier de plus en plus poreux ; l'acide carbonique forme du carbonate de chaux qui adhère au mortier et tend à boucher les pores, mais seulement lorsqu'il se forme avec lenteur et lorsque le mouvement de l'eau dans l'intérieur du béton est très-lent.

L'acide carbonique est donc une cause de préservation des mortiers dans certaines conditions, qu'il est en général possible de réaliser. Ces conditions sont : la pénétration lente du mortier par l'eau ; un rapport convenable entre la chaux libre et l'acide carbonique dissous dans l'eau de la mer.

Dans des conditions différentes, l'acide carbonique est, au contraire, une cause de décomposition. En effet, lorsque le mortier contient trop de chaux libre relativement à l'acide carbonique de l'eau de mer, ou bien lorsque, le mortier n'étant pas assez compacte, l'eau le traverse avec trop de facilité, l'action dissolvante de l'eau sur la chaux rend le mortier de plus en plus poreux ; l'eau le traverse avec plus de facilité, le carbonate de chaux ne peut plus adhérer au mortier ; l'influence préservatrice de l'acide carbonique est annulée. Après un temps plus ou moins long, toute la chaux libre du mortier est entraînée, il ne reste plus que les composés insolubles de la chaux, formant une masse poreuse et perméable. L'acide carbonique agit alors sur l'aluminate et sur le silicate, et en sépare lentement la chaux, sans donner naissance à aucun composé susceptible de durcir, et de remplacer le silicate et l'aluminate de chaux. La désagrégation du mortier est alors inévitable ; elle est complète au bout de quelques mois, au bout de plusieurs années, suivant la proportion de l'acide carbonique, et la rapidité avec laquelle l'eau se renouvelle dans l'intérieur du mortier.

Ainsi, pour les mortiers fabriqués avec des chaux hydrauliques et du sable, le point essentiel est d'éviter la perméabilité. Le résultat est obtenu naturellement dans certaines localités par des dépôts de coquillages, d'herbes, de vase, etc., qui entourent en peu de temps les constructions d'une enveloppe assez épaisse pour s'opposer au mouvement de l'eau. Quand ce dépôt naturel ne se forme pas, il est encore possible d'obtenir des mortiers imperméables par des soins convenables apportés à la fabrication ; mais les précautions à prendre sont très-déliées, car il faut que

peu de temps après l'immersion il se soit formé à la surface, ou près de la surface, une croûte de carbonate de chaux imperméable, grâce à l'action de l'acide carbonique de l'eau sur la chaux libre du mortier.

Toutes les fois qu'un mortier est pénétré, et traversé par l'eau chargée d'acide carbonique, sa décomposition est certaine, et cette conclusion s'applique aussi bien aux chaux siliceuses qu'aux chaux alumineuses, aux constructions dans l'eau douce comme à celles qui sont faites à la mer.

ACTION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ. — L'hydrogène sulfuré existe en quantité très-notable en dissolution dans l'eau de la mer, principalement dans certains ports de la Méditerranée ; il se présente aussi, bien que plus rarement, dans les ports à marées, de l'Océan, de la Manche, etc. Partout où il se trouve en proportion appréciable, il exerce une action assez énergique sur les mortiers. Il suffira, pour mettre en évidence l'influence de ce gaz, de considérer un béton ayant fait bonne prise, immergé dans un avant-port, alternativement découvert et recouvert par l'eau à chaque marée. Dans ces conditions, que l'expérience indique être des plus défavorables à la bonne conservation des mortiers, l'eau pénètre dans toute la masse du béton pendant qu'il est recouvert par l'eau, et s'écoule à la marée descendante.

L'hydrogène sulfuré forme avec la chaux libre, tant qu'elle existe encore dans le mortier, ensuite avec la chaux de l'aluminate et du silicate, des composés plus ou moins solubles, dont il est bien difficile d'apprécier la nature. Au contact de l'air, et par conséquent deux fois par jour, ces composés se transforment en sulfate de chaux. Tant que la proportion de l'hydrogène sulfuré est très-faible, le sulfate se dissout successivement à la marée montante, il est en quantité trop faible pour cristalliser. L'hydrogène sulfuré agit alors pour désaggréger le mortier; le résultat diffère peu de celui qui est produit par l'eau chargée d'acide carbonique, traversant facilement un mortier poreux.

L'effet produit est différent lorsque l'hydrogène sulfuré se trouve accidentellement en proportion un peu grande; il se forme alors par places, et par suite des actions successives de l'hydrogène sulfuré et de l'air, des cristaux de sulfate de chaux; l'augmentation de volume qui accompagne la cristallisa-

tion fait soulever par écailles la croûte supérieure du mortier.

Ce genre de décomposition a été observé dans plusieurs ports, sur des mortiers faits avec des chaux hydrauliques, et sur d'autres mortiers faits avec des ciments ; chaux hydrauliques et ciments ne contenant pas de sulfate de chaux. Les mortiers placés dans les conditions précédentes ne peuvent être conservés en bon état que s'ils sont préservés de l'action de la mer par une enveloppe naturelle ou artificielle, de coquillages, de vase ou de carbonate de chaux.

La même décomposition n'a pas encore été signalée dans les blocs de béton immergés devant les ports de la Méditerranée, à Marseille par exemple, et cependant l'eau de la mer contient certainement une quantité notable d'hydrogène sulfuré. Le fait s'explique facilement : à Marseille, les blocs de béton sont immergés à une assez grande profondeur, dans une eau relativement peu agitée ; ils sont recouverts en très-peu de temps par des coquillages et par des herbes, qui seuls suffiraient pour les protéger.

De plus, même en l'absence de cette enveloppe, l'hydrogène sulfuré ne pourrait pas produire l'effet que nous avons signalé pour les ports à marées ; l'air ne vient pas en contact avec les blocs, il ne peut pas se former de cristaux de sulfate de chaux. Tout au plus peut-il y avoir dissolution lente des composés formés par l'hydrogène sulfuré, ce qui tend à rendre les mortiers un peu plus poreux.

Cette cause de désagrégation n'a pas beaucoup d'importance à Marseille, les mortiers sont faits avec de la chaux siliceuse du Theil, qui contient beaucoup de chaux caustique ; la fabrication des blocs est conduite avec des précautions telles que la majeure partie de la chaux non combinée avec la silice est transformée en carbonate de chaux, au moins jusqu'à une certaine distance de la surface, avant ou très-peu de temps après l'immersion. Les actions de l'hydrogène sulfuré et de l'eau elle-même ne peuvent plus s'exercer que sur une proportion très-faible de la chaux.

MORTIERS DE CIMENTS.

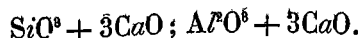
On emploie dans les travaux hydrauliques de nombreuses variétés de ciments naturels ou artificiels, à prise rapide, ou à prise plus ou moins lente.

Les ciments à prise très-rapide ne sont pas ordinairement mélangés avec du sable ; ceux au contraire dont le durcissement

a lieu quelques heures après le gâchage, servent fréquemment à faire des mortiers dans lesquels le sable entre dans une forte proportion. Les ciments artificiels, préparés avec les soins convenables, se comportent absolument comme les meilleurs ciments naturels. Au point de vue des réactions chimiques, que nous examinons ici plus spécialement, il nous paraît inutile de faire une distinction entre les produits naturels et artificiels, nous n'avons à étudier séparément que les ciments à prise rapide et ceux qui durcissent lentement.

Ciments à prise rapide. — On obtient des ciments à prise rapide en soumettant à une cuisson particulière des calcaires argileux, renfermant de 22 à 26 pour 100 d'argile, très-intimement mélangée avec le carbonate de chaux; ces calcaires contiennent presque tous un peu de sable quartzeux et de peroxyde de fer hydraté. La cuisson doit être conduite avec lenteur, dans des conditions telles que la chaleur puisse pénétrer dans l'intérieur des morceaux, et soit tout juste assez élevée pour que l'action de l'argile décompose complètement le carbonate de chaux. Ce mode de cuisson est bien différent de celui qui est adopté pour les chaux hydrauliques; pour elles la température est très-élevée, et c'est la chaux, amenée à l'état caustique par l'action de la chaleur, qui agit sur le quartz et sur l'argile.

D'après le mode de cuisson, les ciments contiennent, à la sortie des fours: du sable, de l'alumine et de l'oxyde de fer, matières inertes dans les réactions; une proportion extrêmement faible de chaux caustique et de carbonate de chaux non décomposé; du silicate et de l'aluminate de chaux, dont la composition se rapporte, d'après de nombreuses analyses faites sur des ciments vifs de bonne qualité, à celle qui est représentée par les formules:



Dans les bons ciments à prise rapide, ces deux composés forment presque la totalité de la matière, plus de 90 pour 100: la chaux caustique est en proportion à peine dosable; le sable, le carbonate de chaux, l'alumine non combinée avec la chaux, l'oxyde de fer, sont en quantité très-faible.

Les calcaires argileux peu homogènes, c'est-à-dire ceux dans lesquels le mélange de l'argile et du carbonate de chaux n'est pas

intime et régulier, donnent *assez souvent* des produits médiocres. Les parties dans lesquelles l'argile est dominante se trouvent contenir, après la cuisson, de l'argile calcinée, en même temps que les produits énumérés plus haut. Les morceaux dans lesquels le carbonate de chaux est relativement en excès contiennent, au contraire, du carbonate de chaux, ou de la chaux libre si la température a été suffisamment élevée vers la fin de la cuisson.

Nous devons faire ici, au sujet de la cuisson, une observation très-importante, intéressante surtout pour les calcaires argileux notablement hétérogènes.

Lorsque la chaleur est assez modérée pour ne pouvoir pas *seule* décomposer le carbonate de chaux, les diverses parties des ciments contiennent les mêmes corps actifs, silicate et aluminat de chaux, les mêmes corps inertes, sable, alumine, oxyde de fer, carbonate de chaux, argile calcinée ; les proportions de ces corps sont seules un peu variables. Dans toutes les parties du ciment, la quantité de chaux caustique est très-faible : le ciment est relativement homogène, au point de vue de la prise et des réactions chimiques qu'il aura plus tard à supporter.

Au contraire, si la chaleur est assez forte, vers la fin de la cuisson, pour décomposer le carbonate de chaux, certaines parties des ciments contiennent une proportion notable de chaux caustique, et se rapprochent des chaux hydrauliques, tandis que les autres parties contiennent les éléments ordinaires des ciments vifs. Les ciments sont alors *réellement hétérogènes*. L'influence du mode de cuisson sur la qualité des produits est donc plus grande que celle de l'homogénéité des calcaires employés.

Observation. — On n'a pas encore fabriqué des ciments à prise rapide avec des calcaires siliceux, ou bien avec des mélanges de carbonate de chaux ou de chaux grasse avec du sable quartzeux très-fin, avec du silex pulvérisé. Cela tient principalement à ce que les calcaires siliceux contiennent ordinairement le sable en grains trop gros, et d'ailleurs en proportion insuffisante, et, pour les produits artificiels, à la difficulté qu'on éprouve à porphyriser parfaitement le sable et le silex. L'argile se laisse, au contraire, très-aisément réduire en grains d'une finesse extrême, et peut être obtenue en mélange bien plus intime avec le carbonate de chaux. Pendant la cuisson des calcaires argileux, l'alumine est amenée en grande partie à l'état inerte ; la chaux est en quantité insuf-

fisante pour se combiner en même temps avec la silice et avec la totalité de l'alumine. L'élément actif principal des ciments vifs est le silicate de chaux ; l'aluminate se trouve toujours en proportion assez faible, variable, du reste, avec la composition des calcaires. Ce fait résulte de nombreuses analyses de ciments vifs ; ce n'est pas une conclusion théorique, déduite seulement des affinités comparées de la silice et de l'alumine pour la chaux.

CALCAIRES ARGILEUX IMPURS. — Nous désignons par ce nom les calcaires qui renferment, outre la proportion d'argile précédemment indiquée, du carbonate de magnésie, du sulfate de chaux, des pyrites de fer. Ils donnent par une cuisson convenable des ciments susceptibles de faire prise en quelques minutes, et généralement très-sujets à se décomposer sous l'eau. Ces ciments tiennent, en mélange plus ou moins intime, les corps indiqués déjà pour les produits donnés par les calcaires argileux à peu près purs, et de plus un peu de magnésie caustique, du silicate de magnésie, et du sulfate de chaux.

RÉACTIONS QUI DÉTERMINENT LA PRISE. — Les ciments réduits en poudre très-fine sont gâchés avec la quantité d'eau convenable, et appliqués immédiatement : la prise a lieu en quelques minutes, et au bout de très-peu de temps les ciments acquièrent leur maximum de dureté. Ils contiennent alors le silicate de chaux hydraté $\text{SiO}_2 + 3\text{CaO} + 6\text{H}_2\text{O}$, un peu d'aluminate de chaux également hydraté, un peu d'hydrate de chaux, puis des corps inertes, sable, oxyde de fer et alumine.

La rapidité de la prise est due à ce que le silicate de chaux se combine presque de suite avec l'eau ; l'arrangement moléculaire, que nous avons déjà désigné sous le nom de *crystallisation* (bien qu'il ne se forme pas de cristaux visibles) peut se faire avec la plus grande facilité, grâce à la faible quantité de matières inertes mélangées.

L'aluminate de chaux s'hydrate et cristallise vraisemblablement avec la même rapidité que le silicate, et concourt avec lui à la solidification.

Pour que la prise se fasse avec régularité, il est essentiel que toutes les parties du ciment pulvérisé soient également mouillées : c'est là que les ouvriers éprouvent la principale difficulté dans la

mise en œuvre des ciments vifs. Lorsque, par inexpérience ou par défaut d'attention, ils laissent quelques parties sèches dans la masse bien mouillée, celle-ci fait prise, tandis que les parties sèches restent d'abord inertes, et ne se trouvent en présence de l'eau qu'au moment où la contraction, qui accompagne la cristallisation du silicate, exprime une partie du liquide dont la masse était imprégnée. La prise se fait par fractions successives, et il en résulte des fissures dans les ciments.

Influence de la magnésie et du sulfate de chaux. — Pour les ciments qui contiennent du silicate de magnésie, la prise n'est pas régulière, car l'hydratation des composés de la chaux et de la magnésie ne se fait pas dans les mêmes limites de temps : les ciments magnésiens se fendillent très-peu de temps après avoir acquis une certaine solidité.

Le sulfate de chaux ne détermine pas, comme la magnésie, la décomposition des ciments presque immédiatement après la prise : il est très-lent à s'hydrater, après avoir été fortement et longtemps chauffé ; il se comporte comme matière inerte dans la partie des réactions que nous considérons maintenant.

CAUSES DE DÉCOMPOSITION. — Les ciments vifs sont employés à l'air et sous l'eau : il importe d'examiner les causes de décomposition auxquelles ils sont soumis dans les deux cas ; nous insisterons principalement sur le second.

Dans le premier, les ciments sont exposés aux intempéries atmosphériques, aux alternances de pluies, de sécheresse, de chaleur et de froid. Les pluies ne peuvent avoir qu'une action peu énergique sur les ciments qui ne contiennent pas une quantité notable de sulfate de chaux, ou du moins l'action est très-lente, car l'eau contient fort peu d'acide carbonique en dissolution. L'eau elle-même, en traversant le ciment, enlève seulement le peu de chaux à l'aluminate, elle n'agit pas sur le silicate : la désagrégation ne saurait être produite que par l'action de l'acide carbonique sur la chaux de l'aluminate et sur celle du silicate.

Il n'en est pas de même pour les ciments qui renferment du sulfate de chaux. Ce composé est encore anhydre après le durcissement complet : il s'hydrate à la longue, lorsque le ciment est maintenu très-humide par des pluies persistantes ; il cristallise,

Ciments
exposés
à l'air.

lorsqu'il est en quantité suffisante, et de là résulte une force expansive qui fait éclater le ciment.

Cet effet se produit nécessairement avec une grande irrégularité : la cristallisation du sulfate de chaux n'a lieu que si l'eau est pour ainsi dire stagnante dans les pores des ciments ; quand elle les traverse avec une certaine facilité, le sulfate est dissous progressivement, et sa présence n'a pas d'autre inconvénient que de rendre les ciments plus perméables.

La chaleur du soleil, une sécheresse longtemps prolongée, sont à peu près sans action sur les ciments qui ont été mis en œuvre avec les soins convenables ; le silicate de chaux retient l'eau d'hydratation à une température plus élevée que celle des rayons solaires, au moins dans nos climats.

L'aluminate se déshydrate avec moins de difficulté, mais il est douteux que la chaleur du soleil soit suffisante pour lui enlever une partie de son eau ; d'ailleurs, ce composé n'entre que pour une faible proportion dans la masse des ciments, sa dessiccation totale ne suffirait pas pour produire la désagrégation ; son hydratation ultérieure, sous l'influence des pluies, n'altérerait pas non plus la solidité du silicate hydraté.

Des froids un peu vifs, succédant brusquement à des périodes d'humidité, font souvent gercer les ciments, surtout auprès des angles : à cet égard, les ciments se comportent comme les autres pierres poreuses ; il n'y a là qu'un effet mécanique, dû à la cristallisation de l'eau dont les ciments sont imprégnés.

Ciments
immergés.

Les ciments à prise rapide sont d'un emploi peu commode dans les travaux hydrauliques qui exigent une certaine épaisseur de mortier ; on s'en sert principalement pour garnir à l'extérieur les joints des pierres de taille, des briques, etc. La fonction des ciments est de préserver, par une enveloppe imperméable, les mortiers qui forment les joints.

Tant que les ciments demeurent assez compactes pour s'opposer à la pénétration de l'eau, il n'y a généralement pas de décomposition : les ciments ne se désagrègent pas ; quelquefois, cependant, ils se soulèvent par écailles, mais seulement dans le cas où ils contiennent du sulfate de chaux. La présence de ce composé, lorsqu'il est en quantité notable, est alors une cause certaine de décomposition, car, dans l'hypothèse de l'imperméabilité des ciments, la cristallisation du sulfate de chaux est inévitable.

D'un autre côté, si les ciments laissent filtrer l'eau avec plus ou moins de facilité, ils ne remplissent pas le but pour lequel ils ont été employés, et ils doivent se désagréger, en un temps relativement assez court, par l'action de l'acide carbonique que toutes les eaux tiennent en dissolution. Les ciments résistent même moins bien que les mortiers de chaux hydrauliques, parce qu'ils ne contiennent pas de chaux libre, qui puisse former du carbonate de chaux, lequel, en bouchant les pores du mortier, s'oppose, au moins en partie, à la pénétration de l'eau.

Les ciments perméables ne se décomposent presque jamais par soulèvement d'écailles, même lorsqu'ils contiennent du sulfate de chaux, ou lorsque les eaux renferment de l'hydrogène sulfuré, car le sulfate de chaux est progressivement dissous et entraîné par l'eau.

Ciments à prise lente. — Les ciments à prise lente, mélangés avec du sable, forment des mortiers résistants, d'une mise en œuvre assez commode. On en fait maintenant très-fréquemment usage pour les blocs artificiels, pour la plupart des bétons ; on emploie plus rarement les mêmes ciments, sans sable, délayés en bouillie claire dans l'eau.

Il suffira de considérer les ciments lents destinés à la fabrication des bétons.

On obtient des ciments capables de faire prise en plusieurs heures, en cuisant à température très-élevée des calcaires argileux, ou bien des mélanges artificiels très-intimes de carbonate de chaux et d'argile, dans lesquels la proportion de l'argile (anhydre) est à celle de la chaux du carbonate à peu près dans le rapport de 1 : 2.

Les calcaires et l'argile contiennent en outre de l'oxyde de fer, quelquefois même de la dolomie, du sulfate de chaux, des pyrites de fer. Laissons de côté ces derniers corps, et considérons seulement le mélange assez intime, à peu près homogène, de carbonate de chaux, d'argile et d'oxyde de fer.

Pendant la cuisson, la chaleur est assez forte pour faire entrer en fusion pâteuse les angles des fragments, il ne reste plus trace de carbonate de chaux dans les matières à leur sortie des fours. Les ciments sont ordinairement réduits en sable fin, conservés pendant plusieurs mois dans des magasins peu humides, puis mis

en barils, et livrés à la consommation. Quelquefois on emploie les ciments tels qu'ils sont vendus par les fabricants, d'autres fois on sépare par tamisage tous les grains de dimensions un peu appréciables.

Ceux-ci sont écrasés et employés seuls; ils constituent des ciments beaucoup plus lents que la partie fine dont ils ont été séparés par le tamisage : ces grains contiennent la plus grande partie des matières qui ont été agglomérées ou fondues pendant la cuisson.

Les deux parties n'ont pas tout à fait la même composition chimique, il est utile de les examiner séparément, et dans l'état où elles se trouvent à la sortie des fours.

Partie non agglomérée. — Elle contient : un peu de chaux libre (en général, de 3 à 6 pour 100), de l'oxyde de fer et d'alumine non combinés, du silicate et de l'aluminate de chaux, dont la composition ne s'éloigne pas beaucoup de celles que représentent les formules précédemment indiquées, $\text{SiO}_3 + 3\text{CaO}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaO}$. Elle est, en outre, mélangée avec une certaine quantité de la matière agglomérée, qui a été partiellement réduite en poudre fine par l'écrasement; cette matière contient, comme nous allons l'indiquer, du silicate à plusieurs bases, alumine, chaux, oxyde de fer.

Partie agglomérée. — L'agglomération et la fusion plus ou moins parfaite qui se manifestent aux angles des fragments, là où l'action de la chaleur est la plus énergique, ne peuvent être attribuées qu'à la formation d'un silicate à plusieurs bases, lequel doit en partie sa fusibilité à la présence de l'oxyde de fer. Ce silicate constitue la majeure partie de la matière que nous considérons maintenant : il est seulement mélangé avec des grains non agglomérés qui, eux, renferment du silicate et de l'aluminate de chaux, un peu de chaux caustique et de l'oxyde de fer libre.

Ces matières sont essentiellement différentes; elles possèdent des facultés hydrauliques fort dissemblables; il y a un intérêt évident à les séparer avant la mise en œuvre.

Cette séparation n'étant pas adoptée par tous les constructeurs, nous prendrons le cas le plus complexe, les ciments écrasés et non tamisés.

CONSERVATION DANS LES MAGASINS. — Les fabricants attachent maintenant une assez grande importance à ne pas livrer les ci-

ments de suite après leur cuisson ; ils les conservent ordinairement pendant des semaines, ou même pendant quelques mois, dans des magasins un peu humides, dans lesquels les ciments absorbent de 1 1/2 à 2 pour 100 d'eau, et des traces d'acide carbonique.

Quelle influence cette conservation peut-elle exercer sur la qualité des ciments ? C'est une question pour laquelle l'analyse ne peut donner aucune réponse : il est seulement possible de se rendre compte du fait pratique, en examinant les réactions lentes qui peuvent avoir lieu entre les corps en présence. L'eau est certainement absorbée par la petite quantité de chaux qui se trouve à l'état caustique : l'hydrate de chaux étant le seul agent énergétique contenu dans les matières, on est naturellement porté à lui attribuer l'amélioration de qualité des ciments.

L'hydrate de chaux est sans action rationnelle sur le silicate et sur l'aluminate de chaux, sur l'oxyde de fer et sur l'alumine libres, sur le silicate multiple en grains de dimensions appréciables. Il peut agir, bien que lentement, sur le silicate multiple en poudre très-fine, et le transformer en plusieurs combinaisons séparées, silicate et aluminat de chaux, oxyde de fer libre ou peut être partiellement combiné avec la chaux. Cette action est extrêmement utile, car si elle n'est pas à peu près terminée dans les magasins, elle a lieu dans les ciments immergés, et quelque temps après la prise ; elle est alors une cause de décomposition des mortiers.

PRISE DES MORTIERS DE CEMENTS. — Pour fabriquer des mortiers avec des ciments lents, on n'opère pas tout à fait comme avec les chaux hydrauliques ; on mouille aussi régulièrement que possible le ciment pulvérisé, on en fait le mélange avec le sable, mouillé lui-même préalablement, et on applique immédiatement le mortier à l'usage auquel il est destiné. Prenons pour exemple un bloc artificiel de très-grandes dimensions, comme ceux qui ont été immergés à Cherbourg en avant de la jetée. Les blocs sont faits dans des moules, dont les pièces mobiles sont enlevées quand le mortier a pris une certaine solidité, plusieurs jours après la fabrication. Les blocs sont ensuite conservés pendant quelques semaines, soit à l'air humide, soit dans une eau relativement tranquille, avant d'être transportés à la place qu'ils doivent occuper définitivement dans la mer.

La prise commence quelques heures après le gâchage du ciment, mais la solidité du mortier augmente d'une manière continue, et n'atteint son maximum qu'au bout de plusieurs mois. Il y a bien encore contraction du ciment pendant la prise, mais elle n'a pas pour effet, comme dans le cas des chaux hydrauliques, d'exprimer une quantité notable de chaux hydratée vers la surface du mortier; la diminution de volume est rendue presque insensible par les blocailles et par le sable. Le résultat principal de la contraction est de rendre le mortier poreux et perméable. La porosité est plus ou moins grande, suivant les soins apportés à la fabrication; elle est inévitable et on peut la constater à l'œil nu, dans tous les mortiers de ciments, alors même que la proportion de sable employée est très-faible. On l'observe également dans les *coulis* de ciments, dans lesquels on ne se sert pas de sable.

Les réactions qui déterminent la prise sont analogues¹ à celles que nous avons énoncées dans les paragraphes précédents; le silicate et l'aluminate de chaux s'hydratent et cristallisent, ou plutôt leurs molécules tendent vers des positions d'équilibre, qu'elles atteignent seulement après un temps assez long. Les mouvements moléculaires ne sont pas gênés par une proportion considérable de matières inertes intimement mélangées, comme cela se présente pour les chaux hydrauliques. L'irrégularité dans la prise provient surtout du degré de chaleur auquel les diverses parties du ciment ont été soumises. L'hétérogénéité du mélange de carbonate de chaux et d'argile, pourvu qu'elle soit comprise entre des limites assez resserrées (ce que l'on obtient aisément dans la

¹ Dans un certain nombre de mortiers fabriqués avec des ciments artificiels à prise lente, notamment avec le ciment de Portland, la proportion d'eau combinée avec le silicate de chaux est de beaucoup inférieure à celle qui a été constatée par les analyses des ciments vifs et des mortiers de chaux hydraulique. La composition de l'hydrate se rapproche beaucoup de celle que représente la formule $\text{SiO}_3 + 3\text{CaO} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Les analyses ont été faites sur des blocs de béton immergés depuis longtemps, et bien conservés; elles mettent hors de doute l'existence et la stabilité de cet hydrate à trois équivalents d'eau; mais elles ne suffisent pas pour résoudre une question très-importante au point de vue théorique comme pour l'application. La différence dans le nombre d'équivalents d'eau que prend le silicate de chaux dépend-elle exclusivement du mode de production du silicate dans les ciments lents, ou bien ne résulte-t-elle pas du mode de mise en œuvre de ces ciments pour la fabrication des blocs?

Nous soumettons cette question aux ingénieurs et aux chimistes qui s'occupent spécialement des matériaux hydrauliques.

Nous ne parlons pas de l'état d'hydratation de l'aluminate, qui est en grande partie décomposé dans les blocs immergés depuis plusieurs années.

pratique), n'a pas, à beaucoup près, une importance aussi grande que le défaut d'uniformité dans la cuisson.

Dans ces premières réactions n'interviennent pas les parties du ciment qui ont été trop fortement chauffées, et qui ont éprouvé un commencement de fusion. Ces parties restent disséminées dans le mortier, avec une très-petite quantité de chaux hydratée, avec l'oxyde de fer, avec le sable fin; elles se comportent *d'abord* comme matières inertes.

Considérons maintenant l'effet que peut produire sur la solidité des blocs la manière dont ils sont traités, depuis la fabrication jusqu'à la mise en place.

Lorsque les blocs restent à l'air et à l'humidité, les diverses parties ne contiennent pas toutes la proportion d'eau qui est nécessaire à la facilité des mouvements moléculaires; aussi observe-t-on souvent, au moment de l'immersion, une diminution notable dans la dureté du mortier; il reprend du reste en très-peu de temps sa solidité. Quand, au contraire, les blocs sont immergés presque de suite dans une eau stagnante, la solidification se fait avec plus de rapidité, bien que la dureté et la résistance définitives ne soient pas plus fortes que dans le premier cas.

Ces faits s'expliquent aisément: sous l'eau, les diverses matières conservent l'état de mollesse qui favorise la réunion des molécules du silicate et de l'aluminate hydratés; l'eau remplace pour les mortiers de ciments la pâte de chaux hydratée des mortiers de chaux hydraulique. A côté de cet avantage, l'eau présente l'inconvénient de dissoudre la chaux hydratée, d'enlever même une partie de la chaux à l'aluminate. Elle facilite les mouvements moléculaires, mais elle rend le mortier plus poreux, et lui enlève une partie des éléments actifs; la solidité définitive peut donc être moins grande lorsque la solidification se fait entièrement à l'air humide. L'effet défavorable est encore plus grand lorsqu'au lieu d'opérer dans une eau stagnante, on place les blocs dans une position telle qu'ils soient alternativement à sec et recouverts par la mer.

Pendant cette période de solidification, la partie du ciment qui a été agglomérée ou fondue pendant la cuisson, peut donner lieu à des réactions qui sont variables suivant que les blocs sont placés à l'air et à l'humidité, ou bien immergés. Il n'y a pas à tenir compte de ces réactions, pour les raisons précédemment exposées,

lorsque les ciments pulvérisés ont été conservés dans des magasins humides avant d'être mis en œuvre.

C'est donc seulement pour les ciments employés peu de temps après la cuisson que nous présentons les considérations suivantes. Les blocs sont exposés à l'air humide, la chaux hydratée agit lentement sur les parties pulvérulentes du silicate multiple, et produit la transformation en silicate et en aluminate de chaux ; ces deux composés n'ont pas à leur contact immédiat, et dans toutes les parties des blocs, la quantité d'eau suffisante pour s'hydrater ; ils ne peuvent s'hydrater et cristalliser qu'après l'immersion ; ils donnent lieu à ce moment à des mouvements moléculaires qui peuvent quelquefois altérer la solidité du mortier. Dans ce mode de préparation des blocs, il est donc important de ne pas employer des ciments trop frais.

Dans le second mode de préparation, immersion des blocs dans une eau relativement stagnante, la chaux hydratée est enlevée rapidement, la transformation du silicate multiple en silicate de chaux hydraté ne peut plus se faire que par l'eau seule ; elle est extrêmement lente, et ne commence ordinairement qu'après la mise en place. C'est encore une cause de décomposition, mais agissant avec beaucoup plus de lenteur, et sur le mortier qui a déjà pris une solidité suffisante pour lui résister. Il vaut certainement mieux l'éviter, en conservant pendant quelques mois les ciments en magasin, mais il est utile de constater que son action est moins énergique que dans le cas des blocs solidifiés à l'air et à l'humidité.

CAUSES DE DÉCOMPOSITION. — Les bétons faits avec des ciments à prise lente ont jusqu'à présent résisté pendant plusieurs années dans l'eau douce et à la mer ; nous pensons cependant qu'on ne doit pas avoir une trop grande confiance dans leur durée, et nous devons par cette raison examiner avec quelques détails les causes diverses qui peuvent produire à la longue leur décomposition. Considérons encore successivement les causes de destruction qui proviennent de la composition des ciments, et celles qui résultent des actions de l'eau, des sels et des gaz qui sont dissous dans les eaux.

Influence
de la
composition.

Nous rappellerons ici, comme première cause de décomposition, la présence dans les ciments du silicate multiple, produit par

une grande inégalité dans la cuisson. Pour les parties pulvérisées de ce composé, les réactions qui peuvent produire une désagrégation sont ordinairement terminées, sinon dans les magasins et avant l'emploi, du moins avant la mise en place des blocs. Il n'en est pas de même pour les grains de dimensions appréciables, sur lesquels l'eau ne peut agir que très-lentement. Par le contact prolongé de l'eau, le silicate multiple se transforme en silicate de chaux hydraté ; il peut en résulter une désagrégation des mortiers lorsque ces grains sont en quantité notable : il est par suite très-prudent de séparer ces grains par un tamisage avant d'employer les ciments.

Oxyde de fer. — La proportion d'oxyde de fer que renferment les calcaires argileux, ou les mélanges artificiels, exerce une très-grande influence sur la quantité du silicate multiple qui se forme pendant la cuisson ; quand il y a beaucoup d'oxyde de fer intimement mélangé avec les matières, il se produit aussi beaucoup de silicate multiple. Dans ce cas principalement il convient de séparer par tamisage les grains agglomérés : il faut apporter une plus grande attention dans la conservation des ciments en magasin, et dans la fabrication des blocs.

La présence de l'oxyde de fer ne devient une cause de décomposition des mortiers que dans certains cas, lorsque les précautions nécessaires ne sont pas adoptées dans la mise en œuvre : l'oxyde de fer n'agit qu'indirectement, par la production du silicate multiple.

Magnésie. — Les calcaires dolomitiques contenant une proportion notable de magnésie produisent toujours des ciments assez médiocres. Pendant la cuisson, il se forme du silicate et de l'aluminate de magnésie, qui ne sont pas susceptibles de s'hydrater, et de cristalliser, aussi rapidement que les composés correspondants de la chaux. Les mortiers sont soumis, pendant la prise et pendant toute la période de durcissement, à des mouvements moléculaires qui ne sont pas concordants. La dureté définitive est certainement moindre que celle obtenue avec les calcaires non magnésiens ; souvent même il y a désagrégation.

Les expériences qui ont été faites jusqu'à présent sur les calcaires dolomitiques ne permettent pas d'affirmer que la magnésie soit une cause certaine de la décomposition des mortiers ; mais il est démontré par la pratique, comme par les considérations théoriques, que les ciments magnésiens sont de qualité inférieure, et

que souvent ils se désagrègent peu de temps après l'immersion.

Mélanges de ciments divers. — On a employé dans quelques ports de mer, pour la fabrication des blocs artificiels, des mélanges de ciments lents naturels avec des ciments artificiels, par exemple ceux de Parker, Medina et Portland. On a obtenu d'assez bons résultats, en ce sens que les blocs ont pu résister pendant huit ou dix années à l'action de l'eau de la mer ; mais plus tard on a signalé divers exemples de décomposition des mortiers dans les blocs ainsi fabriqués,

Une décomposition aussi tardive peut être déterminée par bien des causes différentes ; il n'est pas rationnel de l'attribuer aux mélanges de ciments de natures diverses. Ces mélanges peuvent cependant avoir une certaine influence sur la résistance définitive des mortiers, et les prédisposer pour ainsi dire à la décomposition. En admettant même que les divers ciments aient à peu près la même composition chimique, ils présentent entre eux des différences notables pour la vitesse de prise, résultant de ce que la cuisson n'a pas été faite pour tous à la même température. Le point de départ pour l'hydratation, et pour les arrangements moléculaires qui déterminent le durcissement progressif, est donc différent pour les silicates et aluminates de chaux des divers ciments mélangés,

La stabilité parfaite des mortiers ne peut résulter que du parallélisme promptement établi entre ces mouvements moléculaires, qui n'ont pas commencé au même instant. Ce parallélisme peut-il s'établir dans certaines conditions spéciales de fabrication des blocs ? Cela est possible, cela paraît même démontré par la bonne résistance que les blocs de Cherbourg ont opposé pendant des années aux actions de la mer. Mais, ni la théorie ni la pratique ne peuvent indiquer, au moment actuel, quelles sont les précautions indispensables pour obtenir ce résultat ; dans le doute, il est prudent de n'employer qu'avec la plus grande réserve ces mélanges de ciments divers.

Sulfate de chaux. — Le sulfate de chaux dans les ciments provient principalement des pyrites de fer que renferment les calcaires imprégnés de matières bitumineuses ; il existe bien plus rarement tout formé dans les calcaires. Lorsqu'il se trouve en proportion notable dans les ciments, il produit fréquemment le gonflement des mortiers et leur décomposition. Après avoir été for-

tement chauffé, il ne peut s'hydrater qu'au bout d'un temps assez long, et par conséquent postérieurement à la prise; il y a décomposition, et soulèvement d'écailles, toutes les fois que les blocs sont placés dans des conditions telles que le sulfate de chaux puisse cristalliser. Il ne se produit pas de décomposition des mortiers quand le sulfate est progressivement dissous, et entraîné par l'eau à mesure qu'il s'hydrate; mais par le fait de cette dissolution les mortiers sont rendus plus poreux, plus perméables, et par suite plus exposés aux causes de décomposition qui proviennent de l'eau, des sels et des gaz en dissolution.

Ces actions sont analogues à celles que nous avons indiquées pour les mortiers de chaux hydrauliques; la différence principale résulte de ce que les mortiers faits avec des ciments renferment très-peu de chaux hydratée.

Action de l'eau. — Les mortiers, étant toujours plus ou moins poreux, sont pénétrés avec assez de facilité par l'eau. Pour les blocs immergés à une certaine profondeur, dans l'eau peu agitée, celle dont les mortiers sont imprégnés reste à peu près stagnante; elle ne se renouvelle avec rapidité que sous l'influence des courants, ou pendant les tempêtes. Ce renouvellement de l'eau est impossible quand les blocs sont recouverts par des coquillages, etc.

Dans les cas les plus défavorables, c'est-à-dire quand l'eau traverse assez facilement les mortiers, l'action de l'eau elle-même est faible, et ne suffit pas pour produire la désagrégation. Elle enlève lentement la chaux à l'aluminate, mais elle n'agit pas sensiblement sur le silicate; or, ce dernier entre dans les ciments pour une proportion considérable: l'effet produit par l'eau seule est donc de rendre les mortiers plus poreux.

Action des sels. — De tous les sels contenus dans l'eau de la mer, ceux de la magnésie peuvent seuls exercer une action appréciable, et encore cette action est-elle nécessairement très-faible, puisque les mortiers, immergés depuis quelque temps, ne contiennent plus de chaux hydratée.

La double décomposition entre l'aluminate de chaux et les sels de magnésie, en admettant qu'elle puisse avoir lieu facilement, ne rend pas les mortiers notablement plus poreux; le dépôt de l'aluminate de magnésie, se faisant très-progressivement, ne donne pas lieu à des mouvements moléculaires capables de désagréger le silicate de chaux hydraté.

Action de l'acide carbonique. — Le gaz carbonique, dissous dans l'eau, agit sur les mortiers de ciments plus rapidement que sur les mortiers fabriqués avec des chaux hydrauliques. Les ciments ne contiennent pas assez de chaux hydratée pour que les pores des mortiers soient bouchés par la formation de carbonate de chaux ; l'action de l'acide carbonique s'exerce de suite sur l'aluminate et sur le silicate. La désagrégation des mortiers est inévitable.

Comme toutes les eaux renferment de l'acide carbonique, il est indispensable d'employer les mortiers de ciments seulement dans des conditions spéciales, telles que l'eau ne puisse pas se renouveler dans l'intérieur, soit par suite du mode de construction, soit par suite de dépôts coquilliers, etc., se formant en peu de temps à la surface. Les blocs de fortes dimensions doivent être immergés à une grande profondeur, afin d'être, autant que possible, à l'abri du mouvement des vagues. Mais dans ce cas même, la conservation des blocs n'est pas assurée ; on n'obtient qu'une grande lenteur dans le renouvellement de l'eau, et l'acide carbonique doit à la longue produire la décomposition de ceux des blocs qui ne sont pas préservés par des coquilles, par des herbes ou par de la vase. C'est effectivement ce qui a été observé dernièrement à Cherbourg : des blocs qui ont résisté pendant des années commencent à se désagréger à la surface.

On a cherché à combattre l'action de l'acide carbonique, en employant pour la fabrication des mortiers des ciments mélangés avec de la chaux grasse, ou bien avec de la chaux hydraulique. Les résultats n'ont pas été très-favorables ; cependant il importe d'examiner quelles réactions peuvent avoir lieu, et dans quelles conditions ce mélange de chaux avec les ciments lents peut produire un bon effet.

Nous ne parlerons pas des chaux hydrauliques ; leur vitesse de prise est trop différente de celle des ciments pour qu'on puisse obtenir facilement la concordance des mouvements moléculaires, qui est indispensable au durcissement régulier des mortiers. Considérons donc seulement un mélange intime de ciment lent pulvérisé et de chaux grasse éteinte en poudre, dans lequel cette dernière représente de 8 à 10 pour 100.

Le mortier est fait, et mis en œuvre, avec les précautions ordinairement adoptées pour les chaux hydrauliques. Le bloc de béton est conservé à l'air humide pendant plusieurs semaines avant d'être immergé.

Pendant toute la période qui précède l'immersion, les actions chimiques de la chaux sont peu importantes ; elle agit seulement sur la partie pulvérulente du silicate multiple que contient le ciment, et la transforme en totalité en silicate et en aluminat de chaux. Cette action est assez rapide, grâce à l'excès de la chaux hydratée, en sorte qu'il n'est plus indispensable de conserver le ciment dans les magasins avant de l'employer.

Il est, au contraire, bien plus nécessaire de séparer par tamisage les grains un peu gros de ce silicate multiple, car la chaux en excès, agissant lentement sur eux, produit une transformation partielle, et peut donner naissance à une quantité notable de silicate et d'aluminat, dont la cristallisation ne coïncide certainement pas avec le durcissement régulier des autres parties. La contraction progressive du mortier porte vers la surface du bloc une grande partie de la chaux libre, et par conséquent, le mortier se trouve placé, relativement à l'action de l'acide carbonique après l'immersion, dans des conditions analogues à celles des mortiers de chaux hydrauliques. Il est possible de régler la proportion de chaux ajoutée, en se guidant d'après les résultats d'expériences préalables, de telle manière que la majeure partie de la chaux libre soit transformée en carbonate de chaux, qui bouche à peu près complètement les pores du mortier, et s'oppose à la pénétration facile de l'eau.

L'emploi de la chaux dans les ciments convient seulement pour les constructions faites dans des eaux très-chargées d'acide carbonique : en effet, la contraction du ciment porte presque toute la chaux libre soit aux parois des pores, soit à la surface extérieure, et il faut, pour que le but désiré soit atteint, que cette chaux libre soit entièrement et rapidement carbonatée. Si cet effet n'est pas produit, une partie de la chaux est dissoute par l'eau, le mortier reste poreux, et sa décomposition n'est que peu ralentie par le mélange de la chaux grasse avec le ciment.

Les mortiers ainsi fabriqués, et employés avec les soins convenables, ont plusieurs avantages sur les mortiers de chaux hydrauliques : ils font prise en moins de temps, ils acquièrent une solidité plus grande ; il est plus facile de régler la proportion de chaux libre, d'après celle de l'acide carbonique en dissolution dans l'eau de la mer.

Action de l'hydrogène sulfuré. — L'action de l'hydrogène sul-

furé sur les mortiers de ciments est généralement à peu près sans importance ; il agit avec une si grande lenteur sur la chaux de l'aluminate, peut-être même aussi sur celle du silicate, qu'il ne peut se former des cristaux de sulfate de chaux que dans des conditions exceptionnelles. Il doit être considéré seulement comme une cause possible de désagrégation, excessivement lente, et presque négligeable comparativement à l'action de l'acide carbonique.

POZZOLANES.

On emploie comme pouzzolanes des matières très-diverses : la silice naturelle, le silex porphyrisé, des roches volcaniques, des argiles modérément calcinées, des laitiers, des scories, des cendres de combustibles minéraux, etc. Toutes ces matières contiennent une proportion assez forte d'acide silicique susceptible de se combiner par voie humide avec la chaux. Elles n'agissent pas toutes avec la même énergie ; mais, en somme, il y a peu de différence dans les réactions qui déterminent la prise et le durcissement progressif des mortiers fabriqués avec de la chaux et les diverses pouzzolanes.

Considérons d'abord les roches volcaniques, qui sont celles de toutes les matières énoncées ci-dessus qu'on emploie le plus ordinairement comme pouzzolanes. Ces roches sont des silicates à plusieurs bases, alumine, oxyde de fer, chaux, magnésie, alcalis, renfermant plus de 50 pour 100 d'acide silicique. Elles sont partiellement attaquables par les acides ; elles sont également attaquées, mais avec une lenteur beaucoup plus grande, par la chaux hydratée, agissant à la température ordinaire. Ainsi, le *traass* de Hollande porphyrisé, traité par l'acide chlorhydrique, l'évaporation à sec, etc., abandonne ensuite à une dissolution faible de potasse environ la moitié de la silice qu'il contient.

FABRICATION ET EMPLOI DES MORTIERS: — Les mortiers sont faits avec des pouzzolanes, des chaux grasses ou des chaux hydrauliques et du sable. Les proportions sont un peu variables ; assez ordinairement, lorsqu'on se sert de chaux grasse, on emploie parties égales, en volume, des trois matières ; c'est le cas que nous allons d'abord examiner.

Chaux grasse. La pouzzolane est pulvérisée ; la chaux est éteinte en poudre, et le sable est mouillé. Ces matières sont bien mélangées, rebat-

tues à plusieurs reprises sans addition d'eau. On ajoute ensuite la proportion d'eau nécessaire pour faire des mortiers d'une consistance convenable, et on les emploie dans les constructions. La prise se fait à l'humidité dans un temps assez variable, de deux à huit jours ; la dureté des mortiers augmente ensuite avec une grande lenteur. L'immersion a lieu presque toujours peu de temps après la prise : lorsqu'elle doit être retardée, il importe de maintenir les mortiers à l'humidité. On peut citer de nombreux exemples de mortiers de pouzzolanes qui ont parfaitement résisté à l'action de la mer, pendant des années, et même pendant des siècles, mais aussi, on a obtenu dans ces derniers temps de très-mauvais résultats.

On doit donc considérer l'emploi de ces matériaux comme très-difficile, et admettre qu'il exige des précautions spéciales qui ne sont pas encore bien connues. L'examen des réactions qui déterminent la prise et le durcissement rend assez bien compte des difficultés devant lesquelles les constructeurs de notre époque ont échoué trop souvent.

RÉACTIONS QUI DÉTERMINENT LA PRISE. — La prise et le durcissement progressif des mortiers de pouzzolanes sont dus à la formation des deux composés hydratés de la silice et de l'alumine avec la chaux, et à un arrangement particulier de leurs molécules. Les pouzzolanes sont trop complexes pour que l'analyse des mortiers donne avec certitude la composition de ces deux hydrates ; elle peut seulement mettre leur existence hors de doute. C'est plutôt par analogie qu'en s'appuyant sur des résultats analytiques qu'on admet, pour le silicate et pour l'aluminate, des compositions analogues à celles que nous avons écrites précédemment, $\text{SiO}_2 + 3\text{CaO} + 6\text{HO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaO} + \text{eau}$.

Mais il y a une bien grande différence entre les mortiers de pouzzolanes et ceux qui sont fabriqués avec des chaux hydrauliques et des ciments : dans ces derniers, le silicate et l'aluminate de chaux sont produits par voie sèche¹, la prise des mortiers est due à leur hydratation ; dans les premiers, au contraire, le silicate et l'aluminate hydratés se forment entièrement par voie humide, par l'action de la chaux sur le silicate multiple qui constitue les pouzzolanes.

¹ Cependant, dans les ciments lents, il y a toujours une certaine quantité de silicate multiple qui se comporte comme pouzzolane.

Cette action de la chaux est nécessairement très-lente, elle continue bien longtemps après que la prise a été déterminée par la cristallisation d'une certaine proportion de silicate et de l'aluminate hydratés. Le durcissement progressif est dû à la formation et à la cristallisation successives de nouvelles quantités de ces deux composés. De là résulte, comme condition essentielle de la solidité définitive des mortiers, que ces cristallisations successives ne peuvent pas détruire chacune l'effet de la précédente, c'est-à-dire que les mortiers conservent une certaine mollesse jusqu'à l'épuisement de l'action de la chaux sur le silicate. Cet état de mollesse ne peut être maintenu que par un excès de chaux hydratée.

Il faut de plus que les mortiers ne soient soumis à aucun effort extérieur un peu considérable, à aucune cause de décomposition, et de dissolution de la chaux libre, jusqu'au moment où l'action utile de la chaux est à peu près achevée.

On est conduit, par ces raisonnements, à suivre dans l'application des mortiers de pouzzolanes une pratique bien différente de celle qui est généralement adoptée, à conserver pendant plusieurs mois à l'humidité, ou tout au plus dans une très-petite quantité d'eau stagnante, les mortiers qui ont fait prise. On peut quelquefois réussir en immergeant presque immédiatement les mortiers, mais seulement quand les constructions sont placées dans des conditions telles que les mortiers ne supportent pas d'efforts, et que l'eau ne se renouvelle pas dans leur intérieur. C'est dans ces conditions que se sont trouvés la plupart des mortiers de pouzzolanes qui ont bien réussi après une immersion immédiate.

Il importe également d'éviter toute dessiccation des mortiers pendant le temps qui s'écoule entre la fabrication et l'immersion, car l'hydrate de chaux perd par dessiccation la consistance molle qui est indispensable au durcissement progressif.

On peut expliquer par des défauts de soins convenables, dans la préparation et l'immersion, presque tous les exemples de décomposition des mortiers de chaux grasse et de pouzzolanes, qui ont été signalés dans ces dernières années.

Les précautions à prendre sont en général très-déliées, souvent même il est impossible de conserver longtemps les mortiers à l'humidité avant de les immerger; il faut alors renoncer à l'emploi de ces mortiers, ou bien tourner pour ainsi dire les diffi-

cultés, en modifiant le mode de préparation. Le mélange de chaux éteinte en poudre, de sable un peu mouillé, et de pouzzolane pulvérisée, est conservé pendant plusieurs mois dans des magasins un peu humides, et rebattu à sec à diverses reprises. Il est ensuite gâché et mis en œuvre. La prise se fait assez rapidement et les mortiers acquièrent, en un temps relativement très-court, un degré de dureté suffisant pour qu'on puisse les immerger sans grand danger. La raison de la modification est facile à comprendre; pendant la conservation dans les magasins, que nous nommerons *digestion préalable*, la chaux hydratée décompose la majeure partie de la pouzzolane, et donne naissance à une proportion assez grande de silicate et d'aluminate de chaux, lesquels restent anhydres, ne se trouvant pas en présence de la quantité d'eau nécessaire à l'hydratation.

Les matières sont ainsi préparées dans les magasins, et lors du gâchage il ne reste plus à faire que l'hydratation des composés déjà existants. En opérant ainsi, on expose les mortiers à une autre cause de décomposition. Le durcissement ayant lieu dans un intervalle de temps assez court, les mortiers ne peuvent plus supporter sans se désagréger les mouvements moléculaires, qui résultent de la formation progressive de nouvelles quantités de silicate et d'aluminate hydratés. Il est donc nécessaire que peu de temps après la prise, les matières ne contiennent plus que très-peu de chaux libre, afin que l'action de la chaux sur la pouzzolane encore inattaquée, cesse au moment où le durcissement est devenu suffisant.

Il faut donc employer beaucoup moins de chaux grasse quand on adopte ce mode de préparation, et compenser cette plus faible proportion de la chaux par un mélange parfaitement intime avec la pouzzolane. Il est impossible de donner des indications numériques sur les quantités relatives de chaux et de pouzzolane qu'il convient d'employer; on ne peut les déterminer, pour chaque pouzzolane, que par des tâtonnements, en cherchant dans les expériences préliminaires à obtenir les résultats suivants: arriver pour les mortiers à un durcissement assez rapide, au degré de solidité désiré, en ne laissant dans les mélanges, au moment de l'emploi, que la quantité de chaux libre suffisante pour le gâchage, et pour la préservation ultérieure des mortiers contre l'action de l'acide carbonique dissous dans l'eau.

Chaux
hydrau-
liques.

L'emploi des chaux hydrauliques dans les mortiers de pouzzolanes exige des précautions encore plus grandes. Considérons d'abord le mode de préparation le plus généralement adopté; la chaux éteinte en poudre, la pouzzolane pulvérisée, le sable mouillé, sont mélangés à sec, battus à deux ou trois reprises. Les mortiers sont ensuite gâchés et employés; l'immersion a lieu quelque temps après la fabrication. La prise se fait au bout de deux ou trois jours; le durcissement augmente plus rapidement que pour les mortiers de chaux grasse; mais les exemples de décomposition sont peut-être encore plus nombreux.

Les réactions qui suivent la prise sont en effet plus compliquées. La chaux hydraulique étant un mélange de chaux libre, de silicate et d'aluminate de chaux, ces deux composés s'hydratent et cristallisent, en même temps que la chaux hydratée exerce sur la pouzzolane les actions lentes que nous avons exposées précédemment. On conçoit combien il est difficile que la concordance désirable puisse s'établir entre les divers mouvements moléculaires, qui sont la suite de ces réactions; la désagrégation des mortiers doit presque toujours avoir lieu avant qu'ils aient atteint leur durcissement normal. On ne peut l'éviter qu'en introduisant dans les mortiers une quantité considérable d'hydrate de chaux, qui leur conserve un degré de mollesse et d'élasticité qui puisse amortir les tiraillements moléculaires. Mais à mesure qu'on augmente la quantité de chaux, on fait prédominer de plus en plus l'effet hydraulique de cette chaux elle-même, ce qui tend à donner une rigidité plus grande aux mortiers peu de temps après leur fabrication.

On est conduit par cette considération à rejeter l'emploi des chaux véritablement hydrauliques dans les mortiers de pouzzolanes, et à se servir seulement de chaux faiblement hydrauliques; et pour elles encore le durcissement définitif et convenable est plus difficilement atteint qu'avec les chaux grasses.

Le second mode de préparation des mortiers, par conservation prolongée dans des magasins humides, doit donner des résultats bien plus favorables, en diminuant beaucoup les inconvénients et les causes de décomposition que nous venons de signaler. Après digestion préalable, l'action de la chaux hydratée sur la pouzzolane étant fort avancée, les mortiers contiennent, au moment de l'emploi, du silicate et de l'aluminate de chaux, qui, bien qu'ayant deux origines différentes, sont à peu près également préparés

pour l'hydratation. La prise et le durcissement peuvent avoir lieu avec une régularité suffisante, pourvu que la proportion de chaux libre n^e soit pas trop grande. Il est possible d'obtenir par ce mode de préparation des mortiers résistants, dont la dureté dépasse celle qu'on peut attendre de la chaux hydraulique employée avec du sable, ou des mortiers faits avec la pouzzolane, de la chaux grasse et du sable.

Nous n'avons considéré jusqu'ici qu'une partie des corps contenus dans les pouzzolanes, la silice, l'alumine et la chaux, mais les roches volcaniques d'Italie, du lac de Laach, etc., qui sont considérées comme les meilleures pouzzolanes naturelles, renferment en outre de l'oxyde de fer, de la magnésie, des alcalis. On doit se demander de quelle manière ces oxydes interviennent dans les réactions. Cette question ne paraît pas de nature à être résolue par des analyses, et jusqu'à présent on n'a pas fait d'expériences suivies, destinées spécialement à mettre en évidence le rôle que peuvent jouer ces divers oxydes. C'est donc seulement par des considérations théoriques qu'il est permis d'aborder cette question.

Oxydes
contenus
dans les
pouzzolanes.

Ces oxydes ne sont pas indispensables à la prise et au durcissement, car on a fabriqué de bons mortiers avec des pouzzolanes artificielles qui n'en contiennent pas une proportion appréciable ; l'oxyde de fer, la magnésie et les alcalis ne sont donc pas des éléments utiles.

L'étude de leurs propriétés chimiques porte de plus à admettre qu'ils ne sont pas très-nuisibles. En effet, l'oxyde de fer doit se combiner avec la chaux, et former un composé analogue à l'aluminat de chaux, capable de concourir entre certaines limites à la prise et au durcissement. Il n'est cependant pas encore démontré que le composé hydraté, formé par l'oxyde de fer avec la chaux, puisse acquérir sous l'eau une dureté comparable à celle de l'aluminat, et nous ne devons pas considérer l'oxyde de fer comme certainement utile. La magnésie est séparée à l'état d'hydrate par la chaux qui se trouve en excès ; l'hydrate de magnésie est à peu près insoluble dans l'eau, il conserve sous l'eau son état un peu gélatineux, et ne peut nuire en aucune manière à la prise et au durcissement des mortiers.

Il est bien plus difficile de se rendre compte de ce que de-

¹ La magnésie entre seulement pour une très-faible proportion dans la composition des pouzzolanes naturelles, et une partie seulement de la roche est décomposée par la chaux.

viennent les alcalis ; on ne peut pas admettre qu'ils soient entièrement séparés de la silice et de l'alumine par la chaux, bien que cette base soit en excès considérable ; il est plus que probable que la séparation ne se fait qu'à la longue et après l'immersion, par suite de l'action dissolvante de l'eau. On est donc porté à considérer les alcalis comme s'opposant jusqu'à un certain point à la formation de silicate et d'aluminate de chaux, c'est-à-dire comme rendant plus lente et moins efficace l'action de la chaux sur la pouzzolane. Ce retard a peu d'importance réelle, à cause de la proportion très-forte dans laquelle la pouzzolane entre dans la fabrication des mortiers.

CAUSES DE DÉCOMPOSITION. — Examinons maintenant les réactions qui peuvent avoir lieu après l'immersion, dans les deux conditions les plus opposées : 1° Les mortiers sont placés dans des circonstances telles que l'eau n'a aucune tendance à les traverser, et par conséquent à se renouveler dans l'intérieur ; 2° les mortiers font partie de maçonneries qui supportent sur leurs deux faces des charges d'eau différentes, en sorte qu'ils sont traversés par l'eau avec plus ou moins de facilité.

Premier cas. — L'eau ne se renouvelant pas dans l'intérieur des mortiers, il y a seulement dissolution très-lente de la chaux libre, et même cette dissolution est-elle presque complètement nulle quand l'eau contient une proportion suffisante d'acide carbonique : le carbonate de chaux formé près des surfaces de la maçonnerie s'oppose à toute action ultérieure de l'eau. C'est là le cas le plus favorable à la conservation et au durcissement des mortiers, car ils restent imprégnés d'eau stagnante, qui conserve à l'hydrate de chaux son élasticité : les composés hydratés, silicate et aluminate, qui continuent à se former, peuvent cristalliser sans amener la désagrégation des mortiers ; dont la solidité va, au contraire, en augmentant d'une manière continue.

Si plus tard l'eau peut se faire jour jusque dans l'intérieur des mortiers, elle dissout en partie la chaux libre ; une autre partie de l'hydrate alcalin terreux est transformée en carbonate ; les mortiers deviennent plus poreux, mais ils sont capables de résister longtemps à l'action de l'eau, grâce à la forte proportion de silicate et d'aluminate de chaux qu'ils renferment. Les constructions peuvent même se tenir debout, et résister à l'action

des vagues, alors qu'après plusieurs siècles l'eau chargée d'acide carbonique a enlevé presque toute la chaux au silicate et à l'aluminate. L'alumine et la silice hydratées, qui résultent de ces décompositions très-lentes, suffisent pour conserver aux mortiers presque entièrement décomposés un certain degré de cohésion.

Ce fait s'observe dans un grand nombre de constructions à la mer faites par les Romains : dans les parties qui sont encore debout, les mortiers ne contiennent plus que des traces de chaux, et encore la terre alcaline, que donnent les analyses, peut-elle provenir de la portion de la pouzzolane qui est restée inerte pendant les années qui ont suivi l'immersion.

Second cas. — Nous supposons que les mortiers sont fabriqués avec toutes les précautions convenables, qu'ils ont durci lentement à l'air humide, ou dans une eau stagnante, et qu'ils sont exposés aux actions auxquelles ils doivent résister seulement après qu'ils ont acquis une grande solidité.

Ils contiennent à ce moment : du silicate et de l'aluminate de chaux hydratés ; de la chaux hydratée en proportion plus ou moins forte, suivant le mode de préparation, c'est-à-dire, suivant qu'on a ou qu'on n'a pas eu recours à la digestion préalable ; de la pouzzolane non attaquée ; de l'oxyde de fer combiné avec la chaux ; des composés de la silice et de l'alumine avec les alcalis ; de la magnésie hydratée ; du sable inerte. De plus, une partie de la chaux hydratée a été transformée en carbonate, soit à la surface seulement, soit à une très-faible distance.

Dans ces conditions, si l'eau contient une proportion d'acide carbonique suffisante pour carbonater rapidement toute la chaux, ou la plus grande partie de la chaux encore libre, à la paroi par laquelle l'eau tend à pénétrer, et si, de plus, le carbonate est suffisant pour boucher tous les pores, la pénétration de l'eau est arrêtée ; les mortiers se trouvent alors placés dans les circonstances que nous avons d'abord examinées (premier cas). Mais cette préservation des mortiers est un cas exceptionnel, le carbonate de chaux qui se produit ne suffit pas ordinairement pour boucher les pores ; l'eau traverse les mortiers avec plus ou moins de rapidité : elle dissout la chaux hydratée, décompose les silicates et les aluminates alcalins, les combinaisons de la chaux avec l'alumine et l'oxyde de fer. Son action est aidée par celle de l'acide carbonique, action qui devient notable à partir du moment où toute

la chaux hydratée est dissoute. La désagrégation est alors inévitable, absolument comme pour les mortiers de ciments et de chaux hydrauliques, traversés par l'eau chargée d'acide carbonique.

Nous n'insistons pas sur les réactions de l'hydrogène sulfuré ; elles sont identiques avec celles que nous avons signalées précédemment pour la chaux hydraulique.

Des considérations qui précèdent il résulte que les mortiers de pouzzolanes ne peuvent résister à la mer, ou en eau douce, que dans un très-petit nombre de cas. Non-seulement il est essentiel que l'eau n'ait aucune tendance à les traverser, mais il faut encore, même en eau à peu près tranquille, que pendant plusieurs années après l'immersion l'eau ne puisse pas se renouveler dans leur intérieur, et dissoudre une proportion appréciable de la chaux libre qu'ils contiennent au moment de l'emploi. Pour les mortiers de pouzzolanes, comme pour tous les autres, les causes principales de décomposition sont évitées quand ils sont promptement recouverts de coquillages, d'herbes, de vase, ou bien quand il se forme à leur surface une croûte de carbonate de chaux suffisante pour arrêter les mouvements de l'eau,

POUZZOLANES ARTIFICIELLES. — Parmi les matières très-diverses employées comme pouzzolanes, nous examinerons :

Les argiles à peu près pures, calcinées au rouge ; les terres à briques, cuites à une température plus ou moins élevée ; les silicates multiples, produits stériles des usines métallurgiques, tels que les laitiers ; les cendres de combustibles minéraux.

Argiles calcinées. — Les argiles à peu près pures, calcinées au rouge, à la température nécessaire pour leur enlever l'eau et les rendre poreuses, sont partiellement attaquées par la chaux hydratée ; l'action est beaucoup plus lente que celle de la terre alcaline sur les roches volcaniques, mais elle est de même nature, et relativement plus simple.

Il se produit lentement du silicate et de l'aluminate de chaux. Ces argiles peuvent donc remplacer, jusqu'à un certain point, les pouzzolanes naturelles : leur énergie est moindre ; les mortiers font prise au bout d'un temps plus long, et n'acquièrent pas le même degré de solidité.

On obtient des mortiers plus résistants avec les chaux hydrauliques qu'avec les chaux grasses, mais il faut suivre pour la pré-

paration de ces mortiers, chaux hydrauliques, argiles calcinées et sable, les précautions dont nous avons déjà signalé l'importance : il faut faire subir aux matières mélangées presque à sec une digestion préalable de plusieurs mois, avant de gâcher et d'employer les mortiers. Il est même prudent de ne pas exposer de suite les maçonneries à l'action de l'eau, et de laisser les mortiers prendre leur durcissement progressif à l'air humide, ou dans une eau tout à fait stagnante. Les causes de décomposition postérieures à l'immersion sont du reste toujours les mêmes ; les mortiers ne peuvent résister que si la pénétration facile par l'eau peut être évitée.

Terres à briques. — Nous désignons sous ce nom les diverses variétés d'argiles impures, mélanges plus ou moins réguliers d'argile, de sable, d'oxyde de fer et de carbonate de chaux, qu'on a cherché à utiliser comme pouzzolanes, et qui, du reste, ont toutes donné de très-mauvais résultats.

Ces terres sont calcinées plus ou moins fortement, de manière à éviter l'agglomération ; elles sont ensuite pulvérisées, et la poudre est employée à la fabrication des mortiers, tout à fait comme les pouzzolanes naturelles. Les mortiers font prise en deux ou trois jours, durcissent ensuite pendant plusieurs mois, quelquefois même pendant des années ; mais ils finissent tous par se décomposer, alors même que la destruction ne peut pas être expliquée par les actions de l'eau et de l'acide carbonique. En réfléchissant avec un peu d'attention à la composition de ces pouzzolanes artificielles, on se rend aisément compte des résultats donnés par leur application.

Pretons pour exemple une terre à briques, calcinée à une température assez élevée pour expulser entièrement l'eau et l'acide carbonique ; la pouzzolane contient : du silicate de chaux, de l'alumine et de l'oxyde de fer anhydres, du sable quartzueux, de l'argile rendue poreuse par la calcination ; c'est donc, en laissant de côté les matières inertes, un mélange d'argile capable de se comporter comme pouzzolane et de silicate de chaux.

Le mortier fabriqué avec cette matière, de la chaux grasse éteinte en poudre et du sable, se trouve dans le même cas que les mortiers faits avec les bonnes pouzzolanes et les chaux hydrauliques, avec la différence que l'argile calcinée est moins énergique que la plupart des pouzzolanes naturelles. Or, nous avons déjà expliqué que ces mortiers ne peuvent, en général, durcir

régulièrement qu'à la suite d'une très-longue digestion préalable. Cette précaution n'a pas encore été adoptée pour les mortiers fabriqués avec les terres à briques, et nous pensons, qu'avant de les rejeter définitivement, il conviendrait de faire quelques expériences, et de constater quel effet utile peut produire la conservation dans des magasins humides des matières mélangées à sec.

Il faudrait, comme nous l'avons déjà dit, mélanger et battre à plusieurs reprises la pouzzolane, la chaux éteinte en poudre et le sable mouillé, et laisser en magasin pendant plusieurs mois avant de gâcher le mortier et de l'employer.

Laitiers de hauts fourneaux. — Les laitiers des hauts fourneaux contiennent principalement des silicates à plusieurs bases, alumine et chaux, quelquefois alumine, chaux, magnésie, oxydes de fer et de manganèse. Ils sont plus facilement attaquables par les acides que les roches volcaniques employées comme pouzzolanes, et se prêtent encore mieux que ces roches aux actions de la chaux hydratée, agissant à la température ordinaire. Les laitiers, réduits en poudre fine, doivent donc se comporter comme pouzzolanes énergiques : le fait est démontré par des expériences faites sur une petite échelle, mais nous ne possédons aucun exemple de l'application de ces mortiers à de grands travaux.

Les laitiers pulvérisés présentent sur les pouzzolanes naturelles de grands avantages et un grave inconvénient.

L'action de la chaux hydratée est complète, et terminée en un temps relativement assez court ; il est plus facile de régler les proportions des matières qui entrent dans la composition des mortiers : la prise et le durcissement se font avec régularité, et même avec rapidité, quand on a préparé les mortiers par digestion préalable.

A côté de ces avantages, les laitiers apportent en eux-mêmes une cause de décomposition des mortiers : ils contiennent presque tous du sulfure de calcium, souvent même du phosphore et de l'arséniure. Ces composés sont par eux-mêmes indifférents, et ne contribuent pas à la prise ; mais ils s'oxydent assez facilement au contact de l'eau tenant de l'air en dissolution, et se transforment en sulfate, phosphate et arséniate de chaux. La cristallisation du sulfate de chaux suffit à elle seule pour faire éclater les mortiers.

La formation du sulfate de chaux n'aura certainement pas lieu dans un grand nombre de constructions, cependant on ne peut

jamais être assuré d'éviter les circonstances dans lesquelles elle peut se produire. Il faut donc attacher une grande importance au choix des laitiers destinés à servir de pouzzolanes, ou mieux encore soumettre les laitiers pulvérisés à un grillage fait à basse température, et les laisser ensuite pendant quelque temps en contact avec l'eau. Le grillage fait passer le sulfure, le phosphore et l'arséniure à l'état de sulfate, de phosphate et d'arséniate; l'eau enlève ensuite la majeure partie, sinon la totalité du sulfate de chaux. Ces opérations ne sont pas très-économiques, mais elles donnent aux laitiers une valeur bien plus grande comme pouzzolanes, assez grande peut-être pour compenser l'augmentation du prix de revient.

Scories. — Les scories de forge, composées principalement de silicates de fer, sont attaquables par la chaux hydratée plus facilement encore que les laitiers. Elles se comportent cependant comme pouzzolanes moins énergiques, et leur emploi présente des difficultés spéciales, provenant de l'énorme quantité d'oxyde de fer que renferment les scories. Cet oxyde, séparé de l'acide silicique par voie humide, se combine au moins en partie avec la chaux, mais le composé ne paraît pas avoir des propriétés hydrauliques bien prononcées. Les mortiers contiennent une proportion considérable de matières inertes, intimement mélangées avec le silicate de chaux, et s'opposant au durcissement que le silicate de chaux peut seul produire.

Les scories de forge doivent donc être considérées comme de mauvaises pouzzolanes.

Cendres de combustibles minéraux. — On emploie dans un grand nombre de localités, et principalement pour les fondations faites dans des terrains très-humides, des mortiers composés de chaux grasse et de cendres des combustibles minéraux; presque partout les résultats obtenus sont favorables, les mortiers durcissent, et résistent parfaitement à l'humidité.

Dans ces mortiers, les cendres agissent comme pouzzolanes par l'argile, et par les silicates divers qu'elles contiennent: la chaux grasse est employée en proportion considérable, assez grande pour que les mortiers puissent conserver longtemps une certaine élasticité, à l'humidité, et à l'abri du contact de l'air. L'action de la chaux sur les silicates et sur l'argile peut se continuer presque indéfiniment sans produire la désagrégation. Le sulfate de

chaux que renferment souvent les cendres minérales peut même cristalliser impunément.

Ces mortiers ne conviennent pas pour les constructions faites sous l'eau : d'abord les cendres sont très-hétérogènes, ensuite elles contiennent ordinairement du sable, de l'argile, du silicate de chaux, des silicates multiples de chaux, d'alumine et d'oxyde de fer, de la chaux libre, de l'oxyde de fer anhydre, du sulfate de chaux. L'action de la chaux hydratée sur les divers composés silicatés est nécessairement irrégulière : on ne parvient à donner un peu de régularité à la prise et au durcissement que par une très-longue digestion, précédant le gâchage ; et même dans ce cas, les mortiers renferment du sulfate de chaux, qui est une cause possible, sinon probable, de décomposition.

SILEX ET SILICE.—On n'a fait jusqu'à présent que des expériences sur l'action pouzzolanique du silix porphyrisé et de la silice naturelle ; le silix est très-abondant, mais il paraît plus convenable de l'utiliser pour la fabrication des chaux hydrauliques ; la silice ne se trouve en abondance que dans un très-petit nombre de localités, et l'attention des ingénieurs n'a pas encore été appelée sur ses propriétés éminemment utiles.

Silix. — Le silix porphyrisé, mélangé avec la chaux hydratée en excès, est lentement attaqué, et passe à l'état de silicate de chaux : il se comporte donc comme pouzzolane ; il a sur les roches volcaniques le très-grand avantage de la simplicité des réactions qui déterminent la prise et le durcissement des mortiers. Il offre comme inconvénient la résistance qu'il oppose à l'action de la chaux : les mortiers ne peuvent pas être préparés par les procédés ordinairement employés. Il est indispensable de faire le mélange intime de la chaux hydratée avec le silix, de laisser ce mélange pendant plusieurs mois dans des magasins un peu humides ; ce n'est qu'après cette longue digestion qu'on peut ajouter du sable mouillé, gâcher le mortier, et l'employer. Dans les expériences qui ont été faites dans des cuves, les briquettes préparées avec ces précautions ont fait prise en quelques jours ; elles ont atteint en quelques mois une dureté supérieure à celle des mortiers fabriqués de la même manière avec des pouzzolanes naturelles, mais les mortiers se sont ensuite décomposés.

Il manque encore aux mortiers de silex et de chaux grasse la consécration de la pratique.

Silice. — La silice naturelle se combine avec la chaux hydratée en quelques heures ; son énergie, comme pouzzolane, est beaucoup plus grande que celle des roches volcaniques les plus estimées. On peut préparer d'excellents mortiers en opérant de la manière suivante : on mélange intimement un volume de silice avec deux volumes de chaux grasse éteinte en poudre : on laisse en repos pendant quelques heures ; on ajoute le sable mouillé, puis la quantité d'eau suffisante pour le gâchage. Les mortiers doivent être employés de suite, car la prise est très-rapide, et les mortiers atteignent en peu de temps leur dureté normale.

La prise et le durcissement sont dus à des réactions très-simples, la formation du silicate de chaux, son hydratation, et sa cristallisation. Toute la silice employée entre en combinaison avec la chaux, et, par conséquent, on peut régler la proportion de la chaux de telle manière que le durcissement se fasse avec la lenteur convenable. On sait d'avance, et avec beaucoup d'approximation, quelle est la quantité de chaux libre contenue dans les mortiers au moment de l'immersion ; on peut la diminuer ou l'augmenter, suivant que l'eau est moins ou plus chargée d'acide carbonique.

De toutes les matières employées jusqu'à présent comme pouzzolanes, la silice naturelle est certainement celle qui peut donner le plus simplement les meilleurs mortiers.

§ 3. — Procédés d'analyse.

D'après les considérations précédentes, les qualités des mortiers, la résistance qu'ils opposent à la décomposition une fois qu'ils sont immergés, dépendent en grande partie de la composition chimique des matériaux employés ; mais les précautions prises dans la préparation, dans la fabrication et dans la mise en œuvre, ont aussi une très-grande influence sur la solidité des constructions. Nous laisserons maintenant de côté tout ce qui concerne l'application, et nous nous occuperons exclusivement de la composition chimique.

Nous indiquerons aussi brièvement que possible de quelle ma-

nière il convient de procéder à l'examen des calcaires, des chaux grasses, des chaux hydrauliques, des ciments, des pouzzolanes et des mortiers. Nous insisterons surtout sur la marche qu'il convient de suivre pour résoudre les questions réellement utiles ; nous abrègerons beaucoup les détails des analyses, pour lesquels nous avons donné des explications suffisantes dans la seconde partie de cet ouvrage.

CALCAIRES.

Il s'agit de déterminer si un calcaire peut donner, par une cuisson convenable, de la chaux grasse, de la chaux plus ou moins hydraulique, ou du ciment ; il importe surtout d'obtenir des indications sur la qualité des produits hydrauliques.

On reconnaît presque toujours aisément, à l'aspect du calcaire, s'il contient une proportion un peu forte d'argile ou de sable quartzeux, mais des petites quantités de ces corps ne peuvent souvent être mises en évidence que par l'analyse. La série des opérations est du reste très-simple lorsqu'on cherche seulement à se rendre compte de la nature, grasse ou hydraulique, de la chaux qui sera produite.

On attaque 5 grammes par l'acide azotique très-étendu, et on néglige l'action que cet acide peut exercer sur l'argile ; on pèse le résidu et on l'examine à la loupe ; lorsque, d'après son poids et son aspect, le calcaire ne contient pas au moins 8 pour 100 de sable fin ou d'argile, on peut être assuré qu'il ne donnera pas à la cuisson des produits notablement hydrauliques.

Cette première indication étant obtenue, on analyse le calcaire avec plus ou moins d'attention, suivant l'usage auquel il est destiné. Les calcaires à chaux grasses, destinées aux constructions à l'air, sont examinés par la méthode que nous avons exposée dans le chapitre du calcium ; mais lorsqu'il s'agit de constructions hydrauliques, tous les calcaires doivent être analysés avec plus de soin.

La marche à suivre étant du reste à peu près la même pour tous, nous prendrons un seul exemple, celui d'un calcaire à chaux hydraulique, contenant de 12 à 15 pour 100 de sable fin et d'argile. Nous supposons d'ailleurs qu'on a pris, dans le choix de l'échantillon qui est soumis aux expériences de laboratoire, toutes les précautions nécessaires pour que cet échantillon repré-

sente bien la moyenne du banc, ou des bancs calcaires exploités dans la carrière. Les résultats donnés par l'analyse se rapportent pour ainsi dire à l'ensemble des pierres sorties de l'exploitation, mais ils ne sont pas toujours suffisants.

Les bancs calcaires superposés diffèrent généralement entre eux pour la proportion, et pour l'intimité du mélange de l'argile et du sable fin avec le carbonate de chaux; il y a même ordinairement à cet égard de grandes différences entre les diverses parties d'un même banc; il est très-important de se rendre compte de ces différences, afin d'obtenir les limites entre lesquelles varie d'un morceau à l'autre la qualité de la chaux obtenue.

Il faut donc prélever dans la carrière, et soumettre aux mêmes opérations au laboratoire, et l'échantillon moyen et des fragments nombreux pris dans les bancs successifs, et sur toute l'étendue de l'exploitation.

Pour la série des opérations dont se compose l'analyse, il convient de distinguer deux classes de calcaires : ceux qui ne contiennent pas une proportion appréciable de matières organiques; ceux qui sont imprégnés de substances bitumineuses; ces derniers contiennent presque toujours des mouches de pyrites, disséminées à peu près régulièrement.

CALCAIRES NON BITUMINEUX. — Ces calcaires renferment quelquefois des pyrites, mais elles se présentent en rognons ou en nids, qu'il est facile de séparer par triage, et qui ne sont pas chargés dans les fours à chaux. Nous pouvons donc admettre que l'échantillon soumis à l'analyse ne renferme pas de pyrites. Il peut contenir du sable en grains de dimensions appréciables, du sable quartzeux presque impalpable, de l'argile, de l'oxyde de fer, du sulfate de chaux, des carbonates de chaux et de magnésie. Nous ne parlons pas du phosphate de chaux, parce que ce composé se trouve bien rarement en proportion appréciable dans les bancs calcaires; il n'exerce d'ailleurs aucune influence sensible sur la qualité des chaux hydrauliques; les erreurs auxquelles on s'expose, en négligeant sa présence dans les opérations analytiques, n'ont qu'une importance secondaire.

L'argile, l'oxyde de fer et le sulfate de chaux contiennent de l'eau combinée; le calcaire lui-même est imprégné d'eau hygrométrique.

Détermination du gros sable. — On pulvérise grossièrement de 20 à 25 grammes du calcaire, en cherchant à éviter le plus possible l'écrasement des grains de sable; puis on lave à l'auget la matière pulvérisée, absolument comme s'il s'agissait d'enrichir par lavage un minerai métallique. Sur l'auget restent tous les grains un peu gros, tandis que les matières fines sont entraînées par l'eau. On traite les grains par l'acide azotique étendu, et on lave de nouveau sur l'auget la partie insoluble : les gros grains quartzeux restent alors seuls ; on les reçoit dans une capsule tarée d'avance, on sèche et on pèse.

On peut encore arriver au même résultat en opérant d'une manière un peu différente : on traite le calcaire lui-même, non pulvérisé, par l'acide azotique très-étendu. Quand l'attaque paraît être complète, on lave à plusieurs reprises par décantations la matière insoluble, en cherchant à entraîner par l'eau toute la partie fine, qu'on parvient à mettre en suspension par une agitation répétée. Les grains de sable de dimensions appréciables restent seuls dans la fiole ; on les reçoit sur un filtre, et on les pèse. Ce second moyen a sur le premier le grand avantage de ne pas exiger la pulvérisation du calcaire ; il donne peut-être avec plus de certitude la proportion du gros sable.

Eau hygrométrique. — *Eau combinée.* — *Acide carbonique.* — On détermine l'eau hygrométrique par dessiccation à 100 degrés sur un bain de sable ; on évalue ensuite l'eau combinée et l'acide carbonique par calcination au rouge vif sous le moufle d'un four de coupelle. Il est presque toujours peu intéressant de doser séparément l'acide carbonique ; lorsque ce dosage paraît utile, on procède comme nous l'avons déjà indiqué plusieurs fois.

Sulfate de chaux. — La détermination du sulfate de chaux demande quelque attention. Comme ce composé est généralement en proportion très-faible dans les calcaires, il faut opérer sur un poids assez grand, afin d'avoir une évaluation suffisamment exacte.

On porphyrise de 15 à 20 grammes du calcaire proposé ; on fait digérer pendant plusieurs jours dans l'eau distillée, et dans une grande fiole qu'on a soin d'agiter fréquemment. On décante et on laisse de nouveau deux ou trois jours dans l'eau : on filtre, et on conserve la matière insoluble. On évapore séparément les deux parties du liquide : dans le cas où la seconde laisse encore un

résidu appréciable, on n'est pas encore certain d'avoir dissous la totalité du sulfate de chaux; il faut encore une fois reprendre par l'eau la matière insoluble, filtrer après deux ou trois jours de contact, évaporer le liquide et réunir le résidu aux deux premiers.

Après avoir pesé ces résidus, il est prudent de les analyser, et de doser l'acide sulfurique et la chaux. Lorsque les nombres obtenus correspondent à la composition du sulfate de chaux, on peut considérer la somme de ces deux poids comme donnant la proportion du sulfate contenu dans le calcaire. On doit ensuite comparer les deux pesées partielles au poids total des résidus : s'il y a une différence un peu notable, on peut présumer que le calcaire renferme des sels alcalins, mais il est inutile de chercher à les évaluer, car ils ne peuvent exercer aucune influence sur la qualité de la chaux hydraulique.

Analyse. — Nous supposons que l'opération précédente indique seulement des traces de sulfate de chaux; dans ce cas, on fait l'analyse sur le calcaire lui-même; dans le cas contraire, on opère sur une fraction de la matière qui a été traitée par l'eau. On attaque au moins 3 grammes par l'acide azotique, on évapore à sec, on reprend par l'acide azotique.

On pèse la partie insoluble, après l'avoir bien lavée, séchée et calcinée. Ce résidu contient : le sable en gros grains, le sable fin, l'argile inattaquée, et enfin la silice provenant de la portion de l'argile que l'acide azotique a décomposée. La liqueur azotique renferme l'oxyde de fer, un peu d'alumine, la chaux et la magnésie.

Le résidu insoluble dans l'acide azotique (après l'évaporation à sec) est traité par une dissolution très-faible de potasse pure, chauffée à une température modérée, de 40 à 50 degrés.

Partie
insoluble.

On cherche à dissoudre la silice qui provient de l'action de l'acide azotique sur l'argile, et à ne pas attaquer sensiblement l'argile elle-même. On lave la partie insoluble, d'abord par décantations, ensuite sur un filtre; on sèche, on calcine et on pèse. La différence de poids est considérée comme représentant la silice dissoute par la liqueur alcaline. Ce nombre n'a en lui-même aucune signification nette, mais il peut servir de terme de comparaison pour l'état de l'argile dans des calcaires différents, analysés tous de la même manière.

On peut présumer que la facilité avec laquelle l'argile se laisse attaquer par l'acide azotique provient d'une division plus grande,

et qu'elle indique un mélange plus intime du calcaire avec l'argile, condition évidemment favorable à l'action de la chaux pendant la cuisson.

La matière insoluble dans la liqueur alcaline ne renferme plus que le sable en gros grains, le sable fin et l'argile inattaquée : on connaît déjà la proportion du gros sable ; on en déduit celle du sable fin et de l'argile. On fond cette matière avec 4 parties de carbonate de soude, au creuset de platine ; on traite par l'acide chlorhydrique et on procède à la détermination de la silice et de l'alumine.

On n'obtient pas ainsi la proportion de l'argile elle-même, dont la composition est inconnue : on ne peut avoir à cet égard qu'une approximation assez incertaine, en admettant que l'argile pure contient 2 parties de silice pour 1 partie d'alumine ; et encore faut-il attendre, pour faire le calcul, qu'on ait dosé dans la liqueur azotique la portion de l'alumine qui a été dissoute par l'acide. Ce calcul permet seulement d'apprécier quelle est à peu près la proportion du sable fin dans le calcaire, et de distinguer dans le tableau de l'analyse : le sable en gros grains, le sable fin, la silice et l'alumine qui constituent probablement de l'argile. L'argile et le sable fin doivent être considérés seuls comme pouvant entrer facilement en combinaison avec la chaux pendant la cuisson : l'action du gros sable n'est certainement pas nulle, mais on ne peut pas prévoir dans quelle proportion elle aura lieu ; il est donc prudent de ne pas en tenir compte dans la comparaison des calcaires à chaux hydrauliques.

Dissolution
azotique.

La dissolution acide qui renferme les différentes bases du calcaire et l'alumine de l'argile attaquée par l'acide, est évaporée à sec ; le résidu est chauffé de manière à produire la décomposition des azotates d'alumine et de fer ; la chaux et la magnésie sont ensuite séparées de l'alumine et de l'oxyde de fer par une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque.

Dans la dissolution, la chaux et la magnésie sont précipitées successivement par l'oxalate d'ammoniaque et par le phosphate de soude ; elles sont pesées à l'état de chaux caustique et à l'état de phosphate de magnésie.

Les deux sesquioxides sont d'abord calcinés et pesés ensemble ; il faut ensuite en faire la séparation, peser le peroxyde de fer, et enfin évaluer l'alumine par différence.

Il est impossible de distinguer avec certitude à quel état se trouve dans le calcaire l'alumine qui est obtenue dans la dissolution azotique ; elle peut exister à l'état d'alumine hydratée, simplement mélangée avec les autres corps, comme l'est souvent le peroxyde de fer ; elle peut aussi provenir de la fraction de l'argile que l'acide azotique a décomposée. On doit faire la comparaison des quantités d'alumine et de silice qui sont dosées, l'une dans la liqueur azotique, l'autre dans le résidu insoluble, et vérifier si elles sont entre elles à peu près dans le rapport de 1 : 2. Dans ce cas, on peut présumer que l'alumine de la liqueur azotique provient seulement de l'argile : dans le cas où la proportion de l'alumine est plus forte, on doit admettre que le calcaire renferme de l'alumine hydratée. Mais ces indications sont peu certaines, parce que la détermination de la silice soluble dans la potasse n'offre pas un degré suffisant d'exactitude, et surtout parce que le calcaire lui-même peut contenir de la silice soluble dans une dissolution faible de potasse, et cependant non combinée avec l'alumine.

CALCAIRES BITUMINEUX. — L'analyse des calcaires imprégnés de matières bitumineuses doit être faite d'une manière un peu différente. Ces calcaires renferment presque toujours des pyrites de fer, disséminées en grains ou en mouches qu'il n'est pas facile de reconnaître à la loupe. Elles sont nuisibles à la qualité des chaux hydrauliques par le sulfate de chaux auquel elles donnent naissance pendant la cuisson, et c'est la proportion de ce sulfate qui se trouvera dans la chaux hydraulique qu'il importe principalement d'évaluer. Quant aux pyrites elles-mêmes, il n'y a aucun intérêt réel à déterminer leur quantité.

La première opération à laquelle on doit soumettre un calcaire bitumineux est donc un grillage sous le moufle, suivi du dosage du sulfate de chaux produit. Le grillage dans une atmosphère très-oxydante, fait sur un poids très-faible (10 à 15 grammes) de calcaire, ne produit certainement pas le même effet que la cuisson dans les fours à chaux : il doit se former une proportion plus grande de sulfate de chaux. On est obligé de se contenter du résultat obtenu, dans l'impossibilité de réaliser au laboratoire les conditions de la pratique.

Le grillage est conduit lentement, à une température un peu

supérieure au rouge sombre, bien suffisante pour la décomposition des matières organiques, et pour l'oxydation totale du soufre : on cherche à expulser le moins possible d'acide carbonique.

Pour évaluer le sulfate de chaux produit, on peut suivre deux méthodes différentes : traiter par l'eau la matière grillée, en prolongeant le contact pendant un temps assez long pour que tout le sulfate de chaux soit dissous ; décomposer le sulfate par voie humide par le carbonate de soude, en dissolution concentrée, chauffée à l'ébullition. Dans les deux cas, on dose l'acide sulfurique en le précipitant à l'état de sulfate de baryte, et d'après son poids, on calcule le sulfate de chaux. Ce nombre étant obtenu, on est assez embarrassé pour l'interpréter, c'est-à-dire pour fixer à quelle limite la chaux hydraulique contient trop de sulfate de chaux pour être employée sans inconvénients. On peut seulement considérer la chaux comme plus mauvaise, lorsqu'elle contient plus de sulfate que telle autre chaux, dont la valeur pratique est connue.

Le sulfate de chaux est d'ailleurs bien plus nuisible dans les ciments lents, et surtout dans les ciments vifs, que dans les chaux hydrauliques. Les termes de comparaison sont variables, suivant l'énergie hydraulique des produits de la cuisson ; nous devons dire, en outre, que jusqu'à présent on n'a pas fait d'expériences suffisantes pour pouvoir avancer qu'une chaux, ou qu'un ciment, est de mauvais emploi lorsque la proportion du sulfate dépasse un chiffre déterminé.

On détermine, comme pour les calcaires non bitumineux, le gros sable, l'eau hygrométrique, et la perte que le calcaire éprouve par calcination, après avoir été desséché. Cette perte donne avec quelque approximation l'eau combinée, les matières organiques, et l'acide carbonique : le nombre obtenu est un peu trop faible à cause de la transformation que subissent les pyrites, transformation variable avec le mode de calcination. Quand on opère sous le moufle, et à une température très-progressivement élevée jusqu'au rouge, le fer passe en totalité à l'état de peroxyde, et le soufre à l'état d'acide sulfurique.

Pour tous les autres dosages, la présence des pyrites et des matières bitumineuses introduit des difficultés assez grandes ; aussi conseillons-nous de faire l'analyse du calcaire grillé sous le moufle, au lieu de celle du calcaire naturel. On opère de manières différentes, suivant que le sulfate de chaux se trouve en

proportion négligeable, ou bien en quantité un peu grande. Considérons seulement ce dernier cas.

On traite par l'eau un poids déterminé du calcaire, après l'avoir grillé sous le moufle au rouge sombre seulement; on prolonge l'action de l'eau jusqu'à dissolution complète du sulfate de chaux. Dans la liqueur, on doit doser la chaux totale, qui est sous les deux états, de sulfate de chaux et de chaux libre : il est, de plus, convenable de doser encore une fois l'acide sulfurique, comme vérification de la quantité de sulfate de chaux trouvée dans la première opération.

La partie insoluble dans l'eau est attaquée par l'acide azotique, la liqueur est évaporée à sec, etc. On suit tout à fait la marche que nous avons indiquée précédemment pour les calcaires non bitumineux. Il est cependant inutile de séparer, par une dissolution faible de potasse, la silice du résidu insoluble dans l'acide azotique : il se produit pendant le grillage une certaine quantité de silicate de chaux, et par conséquent, le poids de la silice soluble dans une liqueur alcaline ne peut plus donner d'indication utile sur l'état chimique de l'argile, et sur la portion de l'argile qui est attaquée par l'acide azotique. Au poids de la chaux obtenue dans cette partie de l'analyse, on doit ajouter la terre alcaline qui a été dosée dans la dissolution de l'eau.

On porte au tableau de l'analyse :

L'eau hygrométrique; la perte par calcination; le gros sable, le sable fin, l'argile et la silice; l'alumine soluble dans l'acide azotique, après grillage; le peroxyde de fer; la chaux et la magnésie; on note ensuite la proportion de sulfate de chaux qui a été trouvée dans le calcaire grillé.

Ce dernier résultat permet de calculer approximativement le soufre contenu dans les pyrites, et même la proportion des pyrites elles-mêmes. Mais, pour arriver à cette conclusion, il faut : 1° pouvoir isoler une certaine quantité des pyrites, et déterminer leur composition; 2° vérifier l'absence du sulfate de chaux tout formé dans le calcaire proposé, ou bien évaluer sa proportion, en traitant 15 ou 20 grammes du calcaire par l'eau, et dosant l'acide sulfurique dans la dissolution. Ces opérations sont assez longues, et le résultat qu'on peut atteindre n'a pas d'importance réelle au point de vue pratique; il est donc inutile de les faire, au moins dans la plupart des cas.

CHAUX HYDRAULIQUES ET CIMENTS.

Dans les analyses des chaux hydrauliques et des ciments, on doit attacher une grande importance à déterminer l'état chimique de tous les corps contenus, soit au moment de la sortie des fours, soit, après quelques mois de conservation dans des magasins plus ou moins humides, au moment de l'emploi. Nous n'insisterons pas de nouveau sur l'hétérogénéité des chaux et des ciments ; nous supposerons qu'on a pris toutes les précautions nécessaires pour que les échantillons soumis à l'analyse représentent, à peu près exactement, les produits industriels dont on veut déterminer la composition.

Il faut évaluer dans les chaux et dans les ciments :

L'eau qui a été absorbée depuis que les fragments calcaires ont été soumis dans les fours au maximum de chaleur ;

Le carbonate de chaux, qui n'a pas été décomposé, ou qui a pu se reformer à l'air depuis la cuisson ;

La chaux à l'état caustique, ou à l'état d'hydrate, la magnésie libre ;

La silice, l'alumine, la magnésie et la chaux, qui forment, par leurs combinaisons susceptibles de s'hydrater, la partie réellement hydraulique de la matière proposée ;

L'oxyde de fer, le gros sable, quelquefois même de l'argile, qui doivent être considérés comme substances inertes ;

Dans le cas des ciments fortement cuits, il serait extrêmement utile de déterminer la proportion des silicates multiples, qui se sont formés par agglomération, ou par fusion plus ou moins complète ; mais cela est impossible dans l'état actuel de la science chimique, on ne peut pas distinguer ces silicates du silicate et de l'aluminate de chaux : c'est seulement à la vue qu'on peut reconnaître si le ciment en contient peu ou beaucoup.

Enfin, il est indispensable de constater la proportion du sulfate de chaux, bien que l'on ne sache pas encore, ainsi que nous l'avons déjà dit, quelles limites ce composé ne doit pas dépasser, tant dans les chaux que dans les ciments.

La série des opérations est la suivante :

1° On calcine, au rouge vif, et on constate la perte de poids ; elle comprend l'eau et l'acide carbonique : on évalue l'acide car-

bonique en opérant sur une autre partie de la matière proposée. De ces deux résultats on déduit l'eau et le carbonate de chaux.

2° On traite par l'eau 4 à 5 grammes de matière porphyrisée, en se servant d'une grande fiole à peu près remplie d'eau distillée récemment bouillie, et de plus maintenue bien fermée, de manière à éviter l'accès de l'air extérieur, qui contient toujours de l'acide carbonique. On laisse l'eau agir pendant trois jours au moins; pendant tout ce temps il faut agiter fréquemment, afin d'éviter la *prise* au fond de la fiole de la chaux ou du ciment. L'eau dissout : la chaux caustique ou hydratée, et le sulfate de chaux ; mais elle agit aussi, du moins en partie, sur l'aluminate, et lui enlève un peu de chaux. C'est là une cause d'incertitude très-grave pour l'appréciation, par l'analyse, de la qualité hydraulique de la matière proposée.

On ne peut éviter la décomposition partielle de l'aluminate qu'en employant relativement peu d'eau, et en prolongeant son action tout au plus pendant deux jours. Mais alors on est exposé à ne pas dissoudre la totalité du sulfate de chaux. Entre ces deux inconvénients, il faut choisir celui qui a le moins d'importance, c'est-à-dire chercher à ne pas décomposer notablement l'aluminate, au risque de laisser un peu de sulfate de chaux non dissous. Il faut, de plus, faire une seconde fois l'opération en employant beaucoup plus d'eau, en la renouvelant à deux ou trois reprises, jusqu'à ce qu'elle ne dissolve plus de chaux.

Dans les deux cas, on divise la liqueur en deux parties : dans l'une on dose la chaux, dans l'autre on détermine l'acide sulfurique, et on calcule la proportion correspondante du sulfate de chaux. La première opération donne, avec une approximation suffisante, la chaux caustique ou hydratée ; de la seconde opération on obtient le sulfate de chaux et la chaux qui se trouve à l'état caustique, à l'état d'hydrate, et la plus grande partie de la chaux de l'aluminate. En comparant ces résultats, on obtient donc une indication approximative sur la quantité de chaux qui est combinée avec l'alumine.

Lorsque la proportion d'acide sulfurique est un peu notable, on doit faire les opérations suivantes sur la matière traitée par l'eau ; dans le cas contraire, on peut opérer sur la matière elle-même. La marche à suivre et les précautions sont du reste les

mêmes; nous pouvons donc admettre que l'acide sulfurique est en quantité négligeable.

3° On traite 3 grammes de la chaux ou du ciment par l'acide azotique, on évapore à sec, et on reprend par le même acide. Dans la liqueur, on dose l'oxyde de fer, l'alumine, la chaux et la magnésie, en suivant les méthodes précédemment exposées. La partie insoluble dans l'acide contient : la silice des silicates formés pendant la cuisson, le sable resté inerte, et quelquefois de l'argile sur laquelle la chaux n'a pas eu d'action.

Après avoir pesé ces substances, on les traite par une dissolution faible de potasse, qui dissout la silice, et laisse insolubles le sable et l'argile. On pèse ce nouveau résidu, et on conclut par différence la proportion de silice des silicates attaqués. On observe à la loupe, ou même au microscope, le dernier résidu : lorsqu'il contient de l'argile en quantité appréciable, on est dans l'incertitude relativement à la silice et à l'alumine qui ont été dosées; c'est-à-dire qu'on n'est pas en droit de conclure que les nombres qui ont été trouvés pour ces deux corps, représentent à peu près exactement les proportions de silice et d'alumine qui entrent dans la composition du silicate de chaux, de l'aluminate de chaux, et des silicates multiples. Une portion inconnue des deux corps dosés peut également provenir de l'argile inerte, partiellement attaquée par l'acide azotique. Ce cas se présente très-rarement; presque toujours la matière insoluble dans la liqueur alcaline est seulement du sable quartzueux, ou bien ne contient que très-peu d'argile, et l'incertitude dont nous venons de parler n'existe pas.

Au tableau de l'analyse, on écrit d'abord tous les nombres obtenus; il faut de plus en faire la discussion, et mettre en évidence les divers états de combinaison de la chaux.

L'interprétation des résultats est difficile pour les chaux et pour les ciments qui contiennent une quantité notable de magnésie; cette base étant à peu près insoluble dans l'eau, il est impossible de distinguer quelle portion de la magnésie est à l'état libre, quelle portion est combinée avec la silice et avec l'alumine. Les produits hydrauliques magnésiens ne doivent pas être employés, ainsi que nous l'avons exposé dans le paragraphe précédent, il n'y a donc aucun intérêt à chercher à faire pour ces produits la discussion des résultats de l'analyse. Considérons en

conséquence seulement les chaux et les ciments qui ne renferment pas de magnésie.

On déduit du poids total de la chaux :

1° Les fractions qui se trouvent à l'état de carbonate et de sulfate, calculées d'après les nombres trouvés pour l'acide carbonique et pour l'acide sulfurique ;

2° La partie de la chaux soluble dans l'eau, qui peut être considérée comme existant à l'état caustique ou à l'état d'hydrate ; le reste de la chaux est celle qui se trouve combinée avec la silice et avec l'alumine. On a de plus une approximation pour la composition de l'aluminate, en comparant les quantités de chaux solubles dans l'eau, dans les deux expériences précédemment indiquées, lorsqu'on emploie relativement peu de liquide et quand on fait agir l'eau en grand excès : on fait, dans les deux cas, la déduction de la chaux dissoute à l'état de sulfate.

On peut ordinairement déduire de cette discussion la composition approchée du silicate et de l'aluminate de chaux, non pas tels qu'ils sont formés pendant la cuisson, mais tels qu'ils sont modifiés par l'eau, au moment de la prise.

CHAUX ET CIMENTS AYANT FAIT PRISE. — L'analyse des chaux et ciments qui ont fait prise, mais qui n'ont pas encore été immergés, doit être conduite de la même manière.

Il faut seulement déterminer exactement l'eau hygrométrique, afin de pouvoir calculer la proportion d'eau combinée avec l'aluminate et avec le silicate de chaux.

Il y a toujours un peu d'incertitude pour cette proportion qui est évaluée par différence, et sur laquelle se trouvent reportées les erreurs commisés dans le dosage de l'acide carbonique et dans la détermination de l'eau hygrométrique : aussi conseillons-nous de ne pas tirer de conclusions trop absolues de l'analyse d'un seul échantillon. La composition certaine du silicate et de l'aluminate de chaux hydratés ne peut être déduite que d'un assez grand nombre d'analyses, faites sur des échantillons convenablement choisis.

POZZOLANES.

D'après les explications que nous avons présentées dans le paragraphe précédent sur le mode d'action des pouzzolanes, il est à peu près impossible d'obtenir, par l'analyse d'un échantillon

isolé, une indication utile sur son emploi pour la fabrication des mortiers.

Il faudrait démontrer par des expériences analytiques de quelle manière la chaux agit, à la température ordinaire et au contact de l'eau, sur le silicate plus ou moins complexe, et reconnaître avec quelle rapidité se forment le silicate et l'aluminate de chaux hydratés. Non-seulement ces expériences exigeraient un temps beaucoup trop long, probablement des années, mais encore l'analyse serait impuissante pour faire reconnaître, à un moment donné, la proportion du silicate et de l'aluminate déjà formés. On ne doit chercher à obtenir, par l'analyse, que des termes de comparaison pour l'énergie probable des différentes substances qui peuvent être employées comme pouzzolanes.

On y arrive en examinant quelle action exercent sur ces substances les réactifs énergiques, employés habituellement dans les analyses, l'acide azotique, et la potasse en dissolution un peu étendue. En déplaçant ainsi la question, on n'obtient quelque comparabilité dans les résultats qu'en opérant toujours de la même manière, avec les réactifs au même degré de concentration, et dans les limites presque rigoureusement égales de temps et de température. Dans ces conditions, il est possible d'admettre que les silicates divers sont décomposés lentement par la chaux, et lui cèdent de la silice et de l'alumine, avec une facilité comparable à celle qui est constatée pour l'action de l'acide azotique, et pour celle d'une dissolution de potasse.

D'après ces considérations, nous indiquons la marche suivante pour l'analyse des pouzzolanes.

On attaque 5 grammes de la matière (amenée par la pulvérisation au degré de finesse adopté dans la pratique pour la fabrication des mortiers) par l'acide azotique pur et concentré : on laisse l'acide agir sur le silicate pendant vingt-quatre heures, à la température de 50 à 60 degrés ; on évapore à sec, et on reprend par l'acide azotique étendu. Dans la liqueur acide, on dose l'alumine, l'oxyde de fer, la chaux, la magnésie et les alcalis. On pèse la partie insoluble, après l'avoir calcinée ; on la fait ensuite digérer pendant douze heures dans une dissolution faible de potasse, chauffée à 40 degrés environ. On lave avec soin la partie insoluble dans la dissolution alcaline, on sèche, on calcine et on pèse. La différence entre les deux pesées est considérée comme représen-

tant la silice rendue soluble par les actions successives de l'acide et de l'alcali ; c'est là le résultat important de l'analyse, c'est lui qui sert à la comparaison des diverses pouzzolanes.

Il est utile de compléter l'analyse en déterminant la composition de la partie du silicate qui n'a pas été attaquée par les deux réactifs de la voie humide. On la mélange intimement avec un poids égal de chaux parfaitement pure, et on chauffe au rouge vif. Après refroidissement, on attaque par l'acide azotique et on dose la silice et les bases. On a soin de retrancher, dans la pesée de la chaux, le poids de cette base qui a été ajouté pour rendre le silicate attaquable.

Cette marche générale de l'analyse doit être modifiée lorsqu'il s'agit de la silice naturelle et du silex porphyrisé. Il suffit, pour ces deux substances, de déterminer la proportion de silice qui peut être dissoute par une dissolution un peu concentrée de potasse, chauffée seulement à 50 degrés. Il n'y a, du reste, aucune comparaison à tenter entre le silex et la silice naturelle, entre ces deux pouzzolanes et les silicates naturels ou artificiels. On ne doit faire la comparaison que pour les diverses variétés de silex entre elles, ou bien pour les différents gisements de silice naturelle. On peut donc sans aucun inconvénient faire varier le degré de concentration de la dissolution alcaline, suivant la nature de la substance qu'il s'agit d'examiner. C'est seulement pour les pouzzolanes de même nature qu'il faut attacher de l'importance à employer des réactifs d'une énergie constante.

L'examen des argiles pures ou impures, utilisées comme pouzzolanes, exige toute une série d'expériences. Il faut appliquer la méthode générale que nous venons d'exposer pour les silicates, d'abord à l'argile elle-même, ensuite à l'argile soumise à différents degrés de cuisson, afin de reconnaître, par une série de tâtonnements, à quelle température chaque qualité d'argile doit être portée pour acquérir son maximum d'action pouzzolanique,

MORTIERS.

L'examen analytique des mortiers qui ont été soumis pendant un temps plus ou moins long à l'action de l'eau douce, ou à celle de l'eau de la mer, doit permettre de résoudre plusieurs questions différentes.

Il faut reconnaître la nature et la proportion des composés hydratés insolubles auxquels est due la solidité du mortier ; il importe de constater les actions chimiques que le mortier a déjà subies, et d'apprécier celles qui pourront encore avoir lieu ; il faut pouvoir se rendre compte de la décomposition partielle ou totale, et des raisons qui l'ont causée. Pour les mortiers qui paraissent être en bon état, il y a lieu de chercher la probabilité de leur conservation ou de leur décomposition ultérieure.

On n'a fait malheureusement dans ce sens que des expériences peu complètes, insuffisantes pour résoudre toutes les questions intéressantes que soulève l'emploi des mortiers hydrauliques ; cependant il n'y a aucun reproche à faire aux ingénieurs et aux savants qui se sont occupés des mortiers. Il n'est pas possible de démolir les blocs, ou plus généralement les constructions qui ont résisté pendant un certain nombre d'années, dans le seul but de prélever les séries d'échantillons nécessaires aux analyses. On ne peut, dans la plupart des cas, que détacher de très-petits fragments aux angles des blocs, ou à une faible distance de la surface des constructions. Il n'est permis de sacrifier aux expériences de laboratoire que les mortiers dont la décomposition est assez avancée. De là est résulté que les causes de décomposition ont pu être étudiées plus à fond que les causes de préservation ; en d'autres termes, on n'a pu aborder par l'analyse qu'une partie des questions utiles.

Après avoir signalé les difficultés qui se présentent ordinairement dans le prélèvement des échantillons, indiquons de quelle manière il convient de procéder, en prenant pour exemple un bloc de béton immergé depuis plusieurs années.

Il faut réunir les documents les plus complets sur le mode de fabrication, sur les précautions prises pour le durcissement et pour l'immersion, sur les matières premières qui ont été employées, chaux hydrauliques ou ciments, sable, blocailles. Il faut observer les conditions dans lesquelles le bloc est placé, telles que l'immersion totale ou partielle, la vitesse des courants, la violence des vagues, etc. On doit noter avec soin toutes les causes étrangères qui ont pu influencer sur la conservation, le dépôt de coquillages, la croissance des herbes, le recouvrement par la vase. On examine l'aspect du mortier, sa dureté et sa porosité plus ou moins grandes à la surface et dans l'intérieur, et enfin on détache des

morceaux assez gros. et choisis de manière à représenter l'état du mortier dans les diverses parties du bloc. Les échantillons sont enfermés dans des flacons bien bouchés, et conservés ainsi; à l'abri de l'acide carbonique de l'air, jusqu'au moment où il est possible de commencer les analyses.

La série des opérations est la même pour tous les échantillons, et pour tous les mortiers fabriqués avec du sable et de la chaux hydraulique, ou bien avec des ciments. Pour les mortiers faits avec des pouzzolanes, l'analyse est encore conduite de la même manière, mais l'interprétation des résultats est tout à fait différente, souvent même impossible; aussi ne considérons-nous maintenant que les mortiers de chaux hydrauliques et de ciments.

ANALYSE. — On n'a intérêt à déterminer la composition que d'une partie du mortier, de celle qui renferme encore tout ou portion des corps, plus ou moins transformés et altérés, qui existaient dans les chaux ou dans les ciments; il est donc convenable de séparer, autant que cela est possible par des moyens mécaniques, les blocailles et les grains de sable. Il est facile de tenir compte du poids de ces matières qui sont restées inertes dans les réactions, et de rapporter au béton lui-même les résultats obtenus par l'analyse de la fraction sur laquelle on opère.

On détermine avec soin l'eau hygrométrique, dont la proportion est assez forte; puis l'acide carbonique et l'eau de combinaison. Il y a souvent incertitude pour l'évaluation de l'eau combinée (toujours obtenue par différence), non-seulement parce qu'elle est affectée par les erreurs commises dans les dosages de l'eau hygrométrique et de l'acide carbonique; mais encore parce que pendant la calcination il y a volatilisation partielle du chlorure de sodium dont le mortier est imprégné; de plus, le sable fin, agissant sur le sulfate de chaux, occasionne encore une perte sensible d'acide sulfurique.

On évalue la chaux soluble dans l'eau, l'acide sulfurique, et les sels alcalins, en deux opérations. Dans la première, on emploie une quantité d'eau assez faible, et on cherche à dissoudre seulement l'hydrate de chaux; il faut cependant doser aussi l'acide sulfurique, afin de tenir compte du sulfate de chaux dissous en même temps que l'hydrate. Dans la seconde opération, on fait agir l'eau en très-grand excès, et pendant un temps très-long; on

arrive à dissoudre la chaux hydratée, la chaux de l'aluminate, la totalité du sulfate de chaux, et les sels provenant de l'eau de mer.

On dose la chaux, la magnésie, la soude, les acides chlorhydrique et sulfurique. En comparant les résultats de ces deux opérations entre eux et avec la composition connue de l'eau de mer, on arrive à reconnaître avec une approximation suffisante l'hydrate de chaux, le sulfate de chaux, la chaux combinée avec l'alumine, et les sels qui proviennent de l'eau dont le mortier est imprégné.

La matière épuisée par l'eau est ensuite traitée par l'acide azotique, la liqueur est évaporée à sec, le résidu est repris par l'acide azotique. Dans la liqueur acide, on détermine la chaux, la magnésie, l'oxyde de fer, l'alumine; dans la partie insoluble, on évalue la silice et le sable quartzeux.

D'après tous ces résultats, on peut dresser le tableau de l'analyse, en mettant en évidence l'eau hygrométrique et les sels provenant de l'eau de la mer, le carbonate et le sulfate de chaux, la chaux et la magnésie hydratées, l'alumine et la chaux combinées, le silicate de chaux, le sable quartzeux et l'oxyde de fer, l'eau de combinaison. Pour ce dernier nombre, on calcule les fractions qui appartiennent au sulfate de chaux, aux hydrates de chaux et de magnésie, et on obtient par différence l'eau combinée avec le silicate, avec l'aluminate de chaux, et avec l'alumine hydratée.

Il faut ensuite discuter ces résultats, les comparer à la composition des matériaux employés, et chercher à reconnaître quelles altérations ont été subies, quelles causes de décomposition sont encore à redouter pour le mortier. Les points principaux sur lesquels l'attention doit se porter sont les suivants :

La composition du silicate et de l'aluminate hydratés, la proportion de chaux qui se trouve à l'état d'hydrate, la proportion de chaux qui a passé à l'état de carbonate, l'action des sels de magnésie de l'eau de mer. Pour tous ces points, on n'obtient pas des indications bien nettes; ainsi la composition réelle de l'aluminate de chaux est presque toujours assez incertaine, ce qui empêche de connaître avec certitude celle du silicate; ainsi encore l'action des sels de magnésie de l'eau de la mer est indiquée seulement par l'accroissement dans la proportion de la magnésie, et pour cette base on doit tenir compte des sels contenus dans l'eau salée, dont le mortier est imprégné. Il est d'ailleurs impossible de savoir

si la magnésie se trouve entièrement à l'état d'hydrate, ou partiellement à l'état d'aluminate, nouvelle cause d'incertitude sur la composition du silicate et de l'aluminate de chaux.

Enfin, pour le carbonate de chaux contenu dans le mortier, on est souvent dans l'impossibilité d'évaluer la quantité qui a été produite par l'acide carbonique de l'air et de l'eau, pendant la fabrication et depuis l'immersion, car le sable employé contient fréquemment du calcaire.

Il résulte de là qu'on ne peut tirer de conclusions un peu nettes des analyses d'un petit nombre d'échantillons. Il faut multiplier les expériences pour arriver à reconnaître la composition du silicate et de l'aluminate, leur degré d'hydratation, la proportion de chaux libre, et surtout pour se rendre compte de l'action exercée par l'eau, par les sels et par les gaz que l'eau de mer tient en dissolution.

Nous avons fait précédemment une réserve pour les mortiers de pouzzolanes ; elle est maintenant facile à comprendre. D'après le mode d'analyse adopté, les résultats ne permettent généralement pas de reconnaître la composition du silicate et de l'aluminate de chaux, et de se rendre compte du degré d'avancement des réactions qui déterminent le durcissement progressif. La partie de la pouzzolane qui est restée inactive est attaquée par l'acide azotique, et donne de la silice, de l'alumine, de la chaux, etc., qui se mélangent avec les corps de même nature, dont il serait utile de déterminer la proportion. Les observations et les expériences pratiques peuvent donc seules être de quelque utilité dans l'examen des mortiers de pouzzolanes.

CHAPITRE IV.

EXAMEN DES TERRES VÉGÉTALES, DES AMENDEMENTS ET DES ENGRAIS.

L'étude des phénomènes de la végétation, et de toutes les questions qui se rattachent à l'agriculture, présente un intérêt considérable, mais elle est beaucoup trop vaste pour être comprise dans le cadre d'un traité d'analyse générale : elle constitue à elle seule toute une science spéciale, à laquelle se sont consacrés bien des chimistes éminents.

Nous aurions entièrement passé sous silence l'examen des terres végétales, des amendements et des engrais, si plusieurs ingénieurs n'avaient été chargés, dans ces dernières années, de dresser des cartes agronomiques des diverses parties de la France. Nous avons pensé que l'exposé succinct des procédés assez complexes qui doivent être employés dans les analyses de cette nature, peuvent leur être de quelque utilité, bien que nous ne puissions franchir les limites de l'analyse minérale.

§ 1. — Composition des végétaux.

La composition des végétaux est assez variable dans les différentes espèces, et pour chacune d'elles dans les diverses parties : tous les végétaux renferment des substances organiques et des matières minérales. L'étude chimique des plantes a fait connaître la nature d'un grand nombre de composés organiques, mais il reste encore bien des lacunes à combler, principalement pour tout ce qui concerne l'assimilation par les plantes des divers éléments des matières organiques.

L'obscurité est encore bien plus grande pour les substances minérales, car on n'arrive à reconnaître celles qui existent dans les végétaux qu'après avoir détruit, par incinération, toutes les matières organiques. Non-seulement cette opération fait perdre une

partie des corps minéraux, mais encore elle modifie entièrement leurs états de combinaison : l'analyse, faite sur les cendres, donne la composition des cendres elles-mêmes, mais elle ne donne aucune indication sur l'état chimique des substances minérales contenues dans les végétaux ; elle peut encore bien moins faire connaître sous quel état, ces substances sont assimilables par les plantes.

Il est seulement permis d'avancer que les substances minérales proviennent principalement du sol, et que pour être absorbées par les racines, elles doivent être en dissolution dans l'eau. Il ne faut pas perdre de vue cette remarque, lorsqu'on cherche à reconnaître si un sol déterminé est propre à la culture d'une plante donnée. En analysant les cendres d'un grand nombre de plantes de cette espèce, qui ont acquis leur développement normal dans des terrains différents, on arrive à désigner approximativement les substances minérales que le sol doit leur fournir. Mais il ne suffit pas de démontrer par l'analyse que le sol proposé contient ces substances diverses, il faut encore s'assurer qu'elles seront mises en temps utile à la disposition des racines.

Ces questions délicates ne peuvent être résolues que par des expériences spéciales, qui sortent tout à fait du cadre que nous nous sommes tracé. Nous ne pouvons nous occuper que des procédés d'analyse des cendres, et nous devons laisser aux chimistes spéciaux le soin d'interpréter les résultats, et d'en tirer les conclusions utiles à l'agriculture.

ANALYSE DES CENDRES VÉGÉTALES.

L'incinération des végétaux exige souvent de grandes précautions, à cause des sels alcalins qu'ils renferment, et qui entrent en fusion lorsque la température n'est pas élevée avec beaucoup de ménagements. En fondant avant la combustion totale de la matière organique, les sels alcalins empêchent le contact de l'air avec le charbon qui provient de la décomposition de cette matière. Nous supposons que cette difficulté a été vaincue et que les cendres ne contiennent pas de charbon.

Elles peuvent contenir un très-grand nombre de bases et d'acides. Les bases sont le plus souvent : les alcalis, la chaux, la magnésie, l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse. Les

acides sont : les acides phosphorique, silicique, carbonique, sulfurique. Les cendres contiennent presque toujours des chlorures, plus rarement des iodurés, des bromures, plus rarement encore des arséniates. On n'a pas encore signalé dans les cendres végétales la présence du fluor, de l'acide borique, de la baryte, de la strontiane. Quant aux alcalis, on n'a cherché jusqu'à ces derniers temps que la potasse et la soude ; mais, d'après les découvertes récentes, il est utile de vérifier l'absence des alcalis nouveaux ; ils existent peut-être dans un certain nombre de cendres végétales, en quantité assez grande pour qu'on puisse les doser.

La marche de l'analyse est la suivante :

On traite par l'eau 8 ou 10 grammes de cendres, en chauffant jusqu'à l'ébullition ; après vingt-quatre heures de contact, on décante la liqueur, et on la remplace par une nouvelle quantité d'eau. Il faut opérer ainsi par décantation, à trois reprises au moins, pour dissoudre la totalité des sels solubles ; on jette sur un filtre la partie insoluble, on brûle le papier, on sèche fortement la matière, et on pèse. Cette matière peut contenir : silice, alumine, oxydes de fer et de manganèse, chaux, magnésie, acides carbonique et phosphorique.

Il est inutile de tenir compte de l'acide arsénique, qui doit être recherché dans une opération spéciale, faite sur les cendres elles-mêmes : quand il existe, il est en proportion tellement faible, qu'on doit l'évaluer par l'appareil de Marsh.

La dissolution dans l'eau renferme divers sels dont la nature est assez variable ; il faut y chercher : les acides silicique, carbonique, sulfurique, phosphorique, le chlore, le brome, l'iode et les alcalis, et quelquefois la chaux et la magnésie : mais les deux terres alcalines ne peuvent exister en quantité appréciable qu'en l'absence des acides carbonique et phosphorique.

PARTIE INSOLUBLE. — Sur une fraction connue de la matière insoluble dans l'eau, on fait le dosage de l'acide carbonique.

Le reste est traité par l'acide azotique ; on sépare la silice par évaporation à sec et reprise par l'acide azotique. On ajoute un petit excès d'acide sulfurique à la liqueur acide, on évapore jusqu'à expulsion totale de l'acide azotique, puis on traite par le sulfate d'ammoniaque et l'alcool, en suivant la méthode que nous avons déjà décrite plusieurs fois. Les oxydes de fer et de manganèse

sont ordinairement dissous en totalité avec l'acide phosphorique ; la partie insoluble dans l'alcool ne contient que l'alumine, la chaux et la magnésie.

On ajoute beaucoup d'eau à la liqueur alcoolique, on chasse l'alcool par la chaleur, on précipite les deux métaux à l'état de sulfures, et on procède au dosage de l'acide phosphorique. Les deux sulfures sont dissous dans l'acide chlorhydrique ; le fer est peroxydé par l'acide azotique, après expulsion de l'hydrogène sulfuré et séparation du soufre ; le peroxyde de fer est ensuite précipité par l'ammoniaque ; il entraîne ordinairement tout le manganèse. Les deux oxydes sont pesés ensemble ; leur séparation présentant de grandes difficultés, on doit se borner à constater la présence de l'oxyde de manganèse, sans chercher à évaluer sa proportion.

PARTIE SOLUBLE. — On mesure exactement le volume total de la dissolution, et on opère sur des fractions déterminées les dosages successifs des acides et des bases.

Il importe de commencer par la recherche de la silice, car lorsqu'elle est en proportion un peu notable, il faut tenir compte de sa présence dans les déterminations des autres corps. On conduit cette recherche de manière à constater la présence ou l'absence de l'acide carbonique. On concentre presque à consistance sirupeuse, et on acidifie avec précaution par l'acide chlorhydrique.

Il est alors très-facile d'apercevoir un dégagement, même très-faible, d'acide carbonique, tandis qu'en versant l'acide dans la liqueur étendue, on ne distingue pas nettement l'effervescence lorsque les carbonates sont en petite quantité.

On achève ensuite l'évaporation à sec, on reprend par un acide, et on pèse la silice.

Supposons d'abord que dans cette expérience on ait reconnu la présence des carbonates alcalins, on est en droit d'en conclure l'absence de la chaux et de la magnésie. La dissolution ne renfermant comme bases que les alcalis, on peut procéder à la recherche des acides par les méthodes exposées dans les chapitres précédents, en consacrant à chaque acide une fraction mesurée de la dissolution.

Les acides sulfurique et phosphorique sont pesés à l'état de

sulfate de baryte et de phosphate de magnésie : on sait, d'après le dosage de la silice, s'il est ou non nécessaire de purifier les précipités de la silice qu'ils ont pu entraîner. *

On pèse le chlore à l'état de chlorure d'argent, sans tenir compte du brome et de l'iode : ces deux métalloïdes doivent être recherchés dans une opération spéciale. Comme ils se trouvent toujours en quantité très-faible, il faut traiter par l'eau un poids considérable de cendres, de 20 à 25 grammes; concentrer la dissolution après lui avoir ajouté un peu de carbonate de soude, et chercher l'iode et le brome dans la liqueur alcaline, amenée par évaporation presque au point de cristallisation des sels contenus. La recherche est presque toujours qualitative; il est bien rare qu'on puisse faire les dosages, ou même seulement les évaluations.

La détermination des alcalis est toujours assez longue : on acidifie par l'acide azotique, on évapore à sec et on reprend par l'acide; on sépare par filtration la silice ainsi rendue insoluble; puis on précipite successivement l'acide chlorhydrique par l'azotate d'argent, l'acide sulfurique par l'azotate de baryte, l'acide phosphorique par l'azotate de chaux, et l'argent ajouté en petit excès par la quantité strictement suffisante d'acide chlorhydrique, la chaux et la baryte par l'oxalate d'ammoniaque. On évapore à sec et on calcine légèrement le résidu, afin d'expulser l'ammoniaque et la plus grande partie de l'acide azotique, puis on traite à deux reprises par l'acide oxalique pur, en évaporant chaque fois jusqu'à siccité. Enfin, on calcine dans une capsule de platine tarée d'avance; l'augmentation de poids donne la proportion des carbonates alcalins.

On les dissout dans une très-petite quantité d'eau; s'il y a un résidu appréciable, il faut le peser, et retrancher son poids de celui des carbonates. Cette matière insoluble dans l'eau est principalement du carbonate de baryte, provenant de la précipitation incomplète de la baryte par l'oxalate d'ammoniaque.

La dissolution des carbonates alcalins dans l'eau est acidifiée par l'acide chlorhydrique, et la liqueur est traitée par le chlorure de platine et l'alcool. Après avoir fait le dosage de la potasse, on calcule la soude par différence, d'après le poids des carbonates alcalins.

On doit examiner les cendres au point de vue scientifique, et

chercher, à l'aide de l'appareil de MM. Bunsen et Kirchhoff, à reconnaître la présence des alcalis nouveaux du cæsium et du rubidium.

Considérons maintenant un autre cas qui se présente plus rarement que le précédent ; la dissolution des cendres dans l'eau ne renferme ni acide carbonique, ni acide phosphorique ; elle contient, avec les alcalis, un peu de chaux et de magnésie.

Les acides silicique, sulfurique, le chlore, le brome et l'iode sont toujours déterminés dans des opérations distinctes ; la chaux et la magnésie n'introduisent aucune difficulté sérieuse dans ces dosages.

On doit consacrer une partie de la dissolution aux déterminations de la chaux et de la magnésie : on précipite ces deux bases par les réactifs ordinairement employés, par l'oxalate d'ammoniacque et par le phosphate de soude : la chaux est pesée à l'état de sulfate, et la magnésie à l'état de phosphate.

Il faut ensuite, pour doser les alcalis, prendre une autre partie de la dissolution dans l'eau, et opérer à peu près comme nous l'avons indiqué dans le premier cas : acidifier par l'acide azotique, séparer la silice, précipiter le chlore par l'azotate d'argent, l'acide sulfurique par l'azotate de baryte, puis l'argent par l'acide chlorhydrique étendu ajouté goutte à goutte, évaporer à sec et calciner doucement le résidu, afin de décomposer la majeure partie des azotates, achever l'expulsion de l'acide azotique, par évaporations successives, en présence de l'acide oxalique en excès, calciner pour transformer les oxalates en carbonates et en magnésie caustique, reprendre par l'eau bouillante, qui dissout seulement les carbonates alcalins.

- On dose enfin dans cette dissolution la potasse et la soude.

§ 2. — Terres végétales.

La fertilité des terres dépend de bien des conditions différentes, et ne peut être présumée, d'après leur composition chimique, que dans un certain nombre de cas spéciaux.

Par les irrigations ou par le drainage, par un emploi convenable des amendements et des engrais, par des labourages plus ou moins profonds, on arrive à rendre productifs les terrains les plus

divers. On ne doit donc pas être surpris de ne trouver, dans les traités spéciaux d'agriculture, que la composition d'un très-petit nombre de terres végétales.

Mais, si l'analyse des terres ne donne pas des résultats d'une application immédiate, il ne faut pas en conclure qu'elle soit inutile ; elle nous paraît, au contraire, indispensable à l'étude comparée des terrains, étude qui exige en outre l'observation de toutes les circonstances, de mode de culture, d'amendements ou d'engrais employés pendant une longue période, d'irrigations ou de drainage, de nature du sous-sol, d'exposition, etc., et dont le but utile à la pratique est la comparaison des produits obtenus aux dépenses faites.

Nous pensons donc devoir décrire avec quelques détails les procédés qui peuvent être employés pour faire l'examen analytique d'une terre végétale.

PRISE D'ESSAI. — Le prélèvement de l'échantillon sur lequel on doit opérer présente des difficultés spéciales ; la terre est rarement homogène, et les opérations qu'exige l'analyse sont trop longues pour qu'on puisse multiplier les prises d'essai. Il faut nécessairement étudier sur place la pièce de terre proposée, examiner la profondeur et l'aspect de la couche végétale, se rendre compte de l'aspect des récoltes, et choisir d'après cet examen préalable la partie qui peut être considérée comme représentant la moyenne. C'est en ce point qu'il faut prendre pour l'analyse un prisme de base plus ou moins grande, suivant la grosseur des cailloux que contient la terre, et d'une hauteur égale à l'épaisseur entière de la couche végétale.

Il est important de tenir note exacte des conditions atmosphériques, non-seulement au moment où l'échantillon est prélevé, mais encore pendant les jours qui ont précédé. L'échantillon est conservé dans des vases en grès ou en métal, bien bouchés, jusqu'au moment où il est possible de procéder aux expériences de laboratoire.

EXAMEN ANALYTIQUE. — La terre renferme : de l'eau hygrométrique, de l'eau combinée ; des matières minérales diverses, quartz, silicates, carbonate de chaux, dolomie, etc., les unes à l'état de cailloux et de sable, les autres en mélange plus ou moins intime,

formant une masse compacte d'une désagrégation facile ou difficile; des matières organiques, résidus d'engrais, débris de plantes, etc., dans un état de décomposition plus ou moins avancée, contenant de l'azote engagé dans des combinaisons diverses.

On doit chercher à évaluer approximativement tous ces corps, et de plus à se rendre compte des propriétés physiques de la terre, notamment de la faculté qu'elle possède de retenir l'eau hygrométrique pendant les sécheresses, et d'absorber l'eau de pluie ou d'irrigation, sans perdre son état physique.

Eau hygrométrique. — La détermination de l'eau hygrométrique est faite par l'une des deux méthodes ordinaires, par dessiccation sous la cloche de la machine pneumatique, ou bien en chauffant à 110 degrés environ sur un bain de sable ou dans une étuve.

Elle présente une difficulté qui ne se rencontre pas dans les analyses des minéraux; comme la terre est hétérogène, on est obligé d'opérer sur un poids considérable, quelquefois sur plus de 1 kilogramme; la dessiccation sous la cloche de la machine pneumatique exige un temps très-long, on n'est jamais certain de l'obtenir complète; en chauffant dans une étuve, et surtout sur un bain de sable, on n'arrive pas à faire pénétrer également la chaleur dans toutes les parties de la matière; on doit craindre, en outre, la décomposition partielle des substances organiques. Dans les deux cas, on peut tout au plus espérer une approximation; elle est à peine suffisante pour qu'on sache à quel poids de terre desséchée on doit rapporter les résultats des autres expériences.

Matières organiques. — La nature des matières organiques est presque toujours très-diverse; on peut reconnaître, à la vue simple ou à l'aide d'une loupe, les débris de végétaux dont la décomposition n'est pas trop avancée; mais il est impossible de distinguer les matières organiques provenant des engrais, et celles qui ont été produites par la désagrégation complète des végétaux. L'analyse elle-même est impuissante à déterminer la proportion de ces matières; elle ne permet même pas d'évaluer les produits solubles ou volatils que peuvent donner, dans une certaine période, ces diverses matières organiques sous l'influence de l'air, de l'humidité et de la lumière. Ce serait cependant là le point qui présenterait le plus grand intérêt aux agriculteurs.

Il n'est que bien rarement possible de déterminer l'azote con-

tenu dans les matières organiques, il est bien plus difficile encore de reconnaître à quel état il existe. En raison des difficultés qu'offrent ces recherches, plusieurs chimistes ont conseillé de ne pas tenir compte de la présence de l'azote : cependant il convient de chercher à surmonter les difficultés toutes les fois que cela est possible, afin d'obtenir un renseignement utile sur la proportion des engrais azotés qu'il est convenable d'employer pour une culture déterminée, proportion qui peut être évidemment d'autant plus faible que la terre elle-même contient plus d'azote.

Recherche
de l'azote.

Il convient de s'assurer d'abord que la terre renferme assez d'azote pour qu'il soit nécessaire d'en tenir compte ; il faut faire ensuite la recherche de son état chimique.

La recherche qualitative de l'azote peut être faite de diverses manières ; nous conseillons la suivante : on prend un poids un peu grand de la terre, on en sépare avec soin les cailloux, le gros sable et toutes les substances qui paraissent être exclusivement minérales. Le reste est réduit en poudre aussi fine que possible, mélangé avec de la chaux sodée ; le mélange est introduit dans une cornue de porcelaine, dont le col est mis en communication avec un tube à boules, contenant de l'acide chlorhydrique un peu étendu. On chauffe très-lentement jusqu'au rouge sombre, puis on cherche à constater la présence de l'ammoniaque dans l'acide, par la formation du chlorure double de platine et d'ammonium.

Le chlorure double n'étant pas rigoureusement insoluble, on peut être assuré que la terre renferme une quantité appréciable d'azote lorsqu'on obtient des cristaux, ou même seulement des traces de précipité. Dans ce cas, il faut recommencer l'expérience, en remplaçant l'acide chlorhydrique par un volume connu d'acide sulfurique préalablement titré, et en se servant d'un tube de verre comme dans les analyses organiques ; la diminution du titre de l'acide permet d'évaluer l'ammoniaque qui s'est dégagée sous l'influence de la chaux sodée, et de la chaleur poussée jusqu'au rouge sombre.

On doit ensuite faire une autre opération dans le but de déterminer la proportion d'ammoniaque qui peut exister, combinée avec divers acides, dans les matières organiques. On mélange la terre avec de la magnésie caustique en excès, on imprègne d'eau, et on chauffe jusqu'à 100 degrés ; on reçoit encore les vapeurs dans de l'acide sulfurique titré, et on vérifie la dimi-

nution du titre de l'acide. En comparant les résultats de ces deux expériences, on peut calculer la proportion de l'azote qui se trouve à l'état de sels ammoniacaux, et celle de l'azote qui existe engagé dans des combinaisons organiques différentes.

On doit enfin chercher si la terre contient des azotates ; comme leur quantité est toujours très-petite, il faut opérer la recherche sur un poids considérable de terre pulvérisée. On traite par l'eau en prolongeant le contact du liquide pendant environ vingt-quatre heures, temps suffisant pour que tous les sels solubles soient dissous ; à la liqueur filtrée on ajoute un peu de potasse pure, et on concentre jusqu'à consistance sirupeuse. On traite ensuite ce liquide par l'acide chlorhydrique et le protochlorure de fer ; on suit la marche que nous avons indiquée dans notre premier volume pour la transformation du bioxyde d'azote en ammoniaque ; et pour sa détermination. On calcule l'acide azotique d'après la proportion d'ammoniaque.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, ces opérations sont rarement utiles, parce que l'azote existe ordinairement en quantité trop faible dans les terres végétales.

On ne connaît aucune méthode convenable pour l'évaluation des matières organiques ; c'est par l'examen oculaire qu'on peut se rendre compte de leurs proportions relatives, dans la comparaison de plusieurs terres. On peut cependant obtenir à cet égard une indication, qui peut-être est suffisante dans certains cas, en opérant de la manière suivante :

On prend une quantité de terre assez grande pour représenter à peu près la moyenne de l'échantillon prélevé sur le terrain ; on sépare autant que possible toutes les parties qui ne paraissent pas renfermer de matières organiques ; on pulvérise le reste, et on pèse 1 gramme de la poudre rendue homogène par la trituration ; on mélange intimement avec 45 ou 50 grammes de litharge ; on chauffe lentement au rouge dans un creuset de terre, et on le maintient à ce degré de chaleur jusqu'à ce que la masse liquéfiée soit en fusion tranquille. On laisse refroidir, on casse le creuset, et on pèse le plomb métallique, qui doit être nettement réuni en culot.

Les précautions à prendre pendant cette opération sont celles que nous avons fait connaître dans notre premier volume pour la détermination du pouvoir calorifique des combustibles.

D'après quelques séries d'expériences faites sur des débris vé-

Proportion
des
matières
organiques.

gétaux, partiellement décomposés, on obtient de 12 à 15 parties de plomb pour 1 partie de la matière organique. Par conséquent, en admettant que 1 gramme de plomb obtenu dans l'essai corresponde à 0^o,075 de matière organique, on a un résultat approximatif, suffisant pour comparer entre eux divers terrains qui contiennent des matières organiques de nature peu différente. Il faut, bien entendu, tenir compte de la partie de la terre qui a été séparée avant l'essai, et rapporter à la terre elle-même la proportion des substances organiques calculée d'après le poids du plomb.

Lorsque les terrains qu'on veut examiner et comparer présentent de trop grandes différences sous le rapport des débris de plantes, du degré d'avancement de la décomposition, etc. Le mode d'essai par la litharge est généralement peu utile. Il faudrait, en effet, avant de l'appliquer, entreprendre des séries d'expériences, et déterminer quelles quantités de plomb produisent ces matières organiques, de nature et d'état très-divers, lorsqu'on les fond avec de la litharge.

Propriétés physiques. — La seule de toutes les propriétés physiques qu'il soit possible d'examiner au laboratoire est la faculté hygrométrique de la terre, c'est-à-dire la propriété de retenir pendant les sécheresses la quantité d'eau nécessaire à la végétation, et de résister à des pluies prolongées.

On opère toujours sur un poids considérable, et autant que possible sur une motte de terre qui n'ait pas été brisée dans les transports. D'après la première détermination de l'eau hygrométrique, on sait quel poids de terre sèche est mis en expérience.

On place la terre dans un entonnoir, dont le fond est bouché par un tampon d'amiante assez peu serré pour laisser couler l'eau. L'entonnoir avec le tampon d'amiante est taré préalablement; il est disposé de manière à pouvoir être suspendu au plateau d'une balance. On place l'entonnoir sur une grande fiole ou sur un support, et on verse peu à peu de l'eau jusqu'à ce que la terre soit complètement imprégnée, sans être délayée; on laisse égoutter quelques minutes et on pèse. En comparant le poids de la terre ainsi saturée d'eau au poids de la terre desséchée, on obtient la mesure de la quantité d'eau que la terre peut absorber sans éprouver d'altération dans son état physique.

On adapte ensuite un bouchon au bec de l'entonnoir, et on le place dans une pièce ou dans une étuve, dont la température soit

peu variable et voisine de 30 degrés; on constate à des intervalles réguliers les pertes de poids dues à l'évaporation de l'eau, jusqu'au moment où le poids devient constant.

On répète ces expériences, saturation d'eau et dessiccation lente, en faisant varier la température de la pièce ou de l'étuve, de manière à se rapprocher des conditions climatiques auxquelles le terrain est exposé pendant les sécheresses. On arrive ainsi à évaluer avec une approximation suffisante, ou tout au moins à se rendre compte de la facilité avec laquelle la terre se dessèche, et la proportion d'eau minima qu'elle retient dans les temps les plus défavorables.

Détermination des substances minérales. — Les opérations doivent être conduites de manière à faire connaître la proportion et la nature des cailloux, du sable plus ou moins fin, et celle des substances qui sont susceptibles de se désagréger dans l'eau.

On place un poids considérable de la terre dans une grande terrine pleine d'eau, on agite vivement afin de mettre en suspension toutes les matières fines ou désagrégées; on laisse en repos pendant une ou deux minutes, et on décante. On répète ces manipulations jusqu'à ce que l'eau reste claire dans la terrine, après une agitation prolongée. La terre est alors divisée mécaniquement en deux parties; dans la terrine sont restés les cailloux et le sable; le liquide des décantations successives a entraîné toutes les matières fines; on les laisse se déposer, on les fait passer sur un filtre taré, on sèche et on pèse; on prend aussi le poids des cailloux et du sable. Ces deux parties sont examinées séparément.

Dans les échantillons de terre que nous avons traités de cette manière, nous avons toujours obtenu, pour la somme des poids des deux parties, un nombre inférieur au poids de la terre desséchée mise en expérience. Cette différence peut être expliquée par l'entraînement partiel des matières organiques par l'eau; mais elle peut être due également à la dissolution du sulfate de chaux et des sels alcalins contenus dans la terre.

Il est donc essentiel de conserver les eaux décantées, et de chercher si elles contiennent des sels fixes; cette recherche est pénible parce que, les sels étant en quantité très-petite, il est nécessaire d'évaporer la totalité du liquide. Le résidu de l'évaporation à sec contient toujours des matières organiques, dont il faut le débarrasser par grillage; c'est seulement après leur combustion

complète qu'on peut voir si les sels fixes sont en quantité appréciable, et dans ce cas procéder à la séparation et au dosage du sulfate de chaux et des sels alcalins. Dans tous les cas, on n'a plus à s'inquiéter de ces composés dans les autres parties de l'analyse.

Cailloux
et sable.

Les cailloux et le sable ont peut-être une action utile à la végétation, en diminuant la compacité de la terre, mais leur rôle chimique est certainement peu important ; l'analyse exacte de ce mélange n'offre donc que très-peu d'intérêt. On reconnaît aisément, par l'examen à l'œil nu ou à la loupe, la nature des cailloux et celle des grains de sable ; dans la plupart des cas, cet examen superficiel est parfaitement suffisant.

Lorsque les matières dont nous parlons maintenant paraissent renfermer beaucoup de calcaire, ou bien de la dolomie, il est utile d'en déterminer approximativement la proportion, et même de constater l'absence du sulfate et du phosphate de chaux.

On pulvérise la totalité des cailloux et du sable, on rend la poussière bien homogène par une longue trituration ; on en pèse 5 grammes, et on les traite de la manière suivante :

On attaque par l'acide azotique très-étendu, en ayant la précaution de chauffer très-doucement : on cherche à ne pas décomposer notablement les silicates, en dissolvant complètement la chaux et la magnésie des carbonates, ainsi que le phosphate et le sulfate de chaux. On pèse la partie non dissoute. Dans la liqueur on dose, en opérant sur des fractions séparées, la chaux, la magnésie, les acides sulfurique et phosphorique. L'acide carbonique est évalué par différence,

Nous ne présenterons qu'une seule observation relativement aux dosages des bases et des acides. On doit commencer par la recherche de l'acide phosphorique, afin de savoir de suite s'il est nécessaire de tenir compte de sa présence pour les déterminations de la chaux et de la magnésie. On sature par l'ammoniaque la fraction de la liqueur qui est consacrée au dosage de l'acide phosphorique ; s'il ne se forme immédiatement qu'un précipité à peine appréciable, on peut admettre que les cailloux et le sable ne contiennent que des traces négligeables de phosphate de chaux. Lorsque le précipité est un peu abondant, il est nécessaire de l'analyser, en le traitant, comme nous l'avons indiqué déjà tant de fois, par l'acide sulfurique, le sulfate d'ammoniaque et l'alcool : l'abondance du précipité donné par l'ammoniaque n'est

pas toujours une preuve de la présence d'une quantité notable d'acide phosphorique.

Les matières fines ont été pesées après dessiccation à 100 degrés ; on les triture longtemps dans un mortier, afin de rendre la masse homogène ; on en prend ensuite des poids assez faibles, de 3 à 5 grammes, pour les dosages différents. Elles peuvent contenir : de l'eau combinée ; du quartz ou des silicates divers, notamment de l'argile ; du carbonate de chaux, et quelquefois de la dolomie ; des phosphates en quantité ordinairement très-faible, de l'oxyde de fer, de l'oxyde de manganèse ; des matières organiques. Elles ne renferment plus ni sulfate de chaux, ni sels alcalins, car ces composés ont été entièrement dissous par l'eau dans les opérations préliminaires, débouillage et décantation.

Matières
fines.

1° Dans une première expérience, on détermine la perte de poids par grillage sous le moufle, à la température du rouge vif. La perte comprend l'eau, l'acide carbonique et les matières organiques : il n'est pas réellement utile de faire le dosage séparé de l'acide carbonique ; on peut le calculer, avec une approximation suffisante, d'après les déterminations ultérieures de la chaux et de la magnésie.

2° On attaque 3 grammes par l'acide azotique, on évapore à sec, et on reprend par le même acide ; la partie insoluble est grillée sous le moufle, et pesée ; elle est ensuite traitée par une dissolution faible de potasse. Le nouveau résidu insoluble est lavé à l'eau bouillante, séché, calciné et pesé. La différence de poids est considérée comme représentant la silice des silicates, partiellement attaqués par l'acide et par la dissolution alcaline.

Ce nombre n'a en lui-même aucune signification absolue, puisqu'il n'y a pas d'analogie entre l'action énergique des réactifs du laboratoire et l'action lente des agents naturels, qui, dans le sol, peuvent rendre la silice assimilable par les végétaux. Cependant, on peut admettre que, dans la comparaison des différentes terres, celles qui cèdent la plus forte proportion de silice dans l'analyse seront probablement les plus aptes à fournir la silice nécessaire à la végétation.

L'expérience dont nous parlons maintenant peut donc fournir des termes utiles pour la comparaison de plusieurs terres entre elles, mais on ne doit pas interpréter autrement les résultats.

3° La détermination des bases et de l'acide phosphorique est faite sur une autre partie de la matière : on opère sur 3 ou 5 gram-

mes, suivant la proportion moins ou plus forte des substances organiques.

On commence par griller sous le moufle, de manière à brûler entièrement ces substances ; on attaque ensuite par l'acide azotique ; on évapore à sec, et on reprend par le même acide. On pèse le résidu insoluble, mais il est inutile de chercher combien il renferme de silice soluble dans une dissolution alcaline, attendu que l'état chimique des composés silicatés a été modifié par le grillage.

Dans la liqueur azotique, on procède à la séparation et aux dosages de l'alumine, de la chaux, de la magnésie, des oxydes de fer et de manganèse. On néglige d'abord la présence de l'acide phosphorique, qui est ordinairement en quantité très-faible.

On doit ensuite faire une opération spéciale, sur au moins 5 grammes de matière, pour rechercher l'acide phosphorique. On commence encore par détruire les substances organiques, en grillant sous le moufle, à une température peu supérieure au rouge sombre ; puis on traite par l'acide azotique, on évapore à sec, et on reprend par le même acide. On verse de l'ammoniaque en excès dans la liqueur, on lave avec beaucoup de soin le précipité, dans lequel se trouve certainement tout l'acide phosphorique ; on le traite par l'acide sulfurique, le sulfate d'ammoniaque et l'alcool, et on cherche l'acide phosphorique dans la liqueur alcoolique ; on le pèse, lorsqu'il est en quantité suffisante, à l'état de phosphate de magnésie.

Dans le cas seulement où la proportion de l'acide phosphorique est un peu forte, il est nécessaire de faire les déterminations des bases après avoir séparé cet acide.

Cette nécessité ne se présente que très-rarement, et nous ne croyons pas devoir reproduire ici la série des opérations qui conduisent aux divers dosages ; nous renvoyons nos lecteurs à ce que nous avons dit à ce sujet dans notre seconde partie.

TABLEAU DE L'ANALYSE. — Lorsque toutes ces opérations si longues sont terminées, et tous les résultats rapportés à la même unité, il faut disposer les nombres dans le tableau de l'analyse, de manière à mettre en évidence les parties qui ont le plus d'intérêt pour l'agriculture. On doit écrire successivement :

1° L'eau hygrométrique, qui indique dans quel état d'humidité se trouve la terre au moment de l'analyse ;

2° La proportion approximative des matières organiques, déterminée par l'essai, et l'indication sommaire des débris de plantes, de leur état de décomposition, etc., c'est-à-dire des renseignements qu'on obtient par l'essai par la litharge, et par l'examen à l'œil nu ou à la loupe, et enfin par la connaissance des engrais récemment employés ;

3° La proportion de l'ammoniaque, de l'acide azotique, de l'azote encore engagé dans des combinaisons organiques ;

4° La nature et la quantité des sels solubles dans l'eau, sels alcalins, sulfate de chaux ;

5° La proportion, les dimensions approchées, et la nature chimique, des cailloux et des sables séparés par la lévigation ;

6° Le phosphate de chaux, calculé d'après le dosage de l'acide phosphorique ; on doit noter en même temps si la terre renferme de l'arsenic ;

7° La composition des matières fines, en laissant de côté les substances organiques : on doit écrire séparément les carbonates de chaux et de magnésie, les oxydes métalliques, le quartz et les silicates, la silice rendue soluble dans les réactifs de la voie humide, l'alumine dissoute par l'acide azotique.

On doit joindre au tableau de l'analyse tous les renseignements qui ont été pris sur la terre, sur le sous-sol, sur le mode de culture, etc..., ainsi que les nombres qui représentent la faculté que possède la terre d'absorber l'eau sans se délayer, et sa résistance à la dessiccation.

ANALYSE RAPIDE. — Il n'est pas toujours nécessaire de faire aussi complètement l'examen des terres végétales : ainsi, par exemple, lorsqu'il s'agit seulement de classer les terres pour dresser les cartes agronomiques, les ingénieurs ne peuvent s'astreindre à faire pour chaque espèce différente de terres toutes les opérations que nous venons d'exposer. Les cartes ne doivent pas avoir d'autre but que de représenter approximativement le cadre général, dans lequel viendront se ranger les études de détails qui seront faites plus tard pour chaque parcelle de terre.

Au point de vue des cartes agronomiques, il nous paraît indispensable de tracer sur le terrain des divisions assez larges, dont les limites correspondent à des différences bien tranchées dans la nature des terres végétales, du sous-sol, des conditions atmosphé-

riques, des facilités d'irrigation, des nécessités de drainage, etc. Pour chacune d'elles, on prélève seulement un échantillon qui représente approximativement la moyenne de la division tout entière.

Cet échantillon est soumis aux opérations suivantes :

1° On détermine l'eau hygrométrique, la proportion d'eau que la terre peut absorber sans changer d'aspect, la résistance qu'elle oppose à la dessiccation lente ;

2° On évalue par fusion avec la litharge la proportion des matières organiques ;

3° On soumet la terre au débouillage et à la lévigation ; on examine seulement à la loupe les cailloux et les sables, et s'ils paraissent contenir du calcaire, on estime s'ils en renferment peu ou beaucoup, d'après la vivacité de l'effervescence produite par l'acide azotique étendu ;

4° On analyse rapidement les matières fines, séparées par lévigation, après les avoir soumises à un grillage au rouge sombre. On traite la matière grillée par l'acide azotique, on évapore à sec, et on reprend par le même acide : on pèse le résidu insoluble. Dans la liqueur, on dose : l'alumine ; les oxydes de fer et de manganèse, sans chercher à les séparer ; la chaux et la magnésie.

On ne tient compte ni de l'azote, ni de l'acide phosphorique, ni du sulfate de chaux, ni des sels alcalins ; et c'est là principalement que se trouve la simplification de l'analyse.

EXAMEN DU SOUS-SOL. — On peut presque toujours reconnaître la nature du sous-sol par l'examen minéralogique ; il n'est que très-rarement utile de le soumettre à des opérations de laboratoire. L'influence qu'il exerce sur la végétation dépend principalement de sa position et de sa compacité, qui règlent l'écoulement plus ou moins facile des eaux naturelles et des eaux d'irrigation. La composition chimique est pour ainsi dire indifférente, sauf certains cas exceptionnels, dans lesquels le sous-sol peut fournir aux plantes la chaux ou la silice, qui manquent complètement dans la terre végétale.

Dans ces cas particuliers, il y a lieu d'examiner de quelle manière le sous-sol se comporte en présence des eaux chargées d'acide carbonique et de matières organiques ; il faut constater, par des expériences de longue durée, dans quelle proportion les

corps utiles à la végétation sont rendus solubles. Ces expériences ne peuvent pas être remplacées utilement par des analyses ; elles sortent d'ailleurs des limites de notre traité de docimasia, et nous n'avons pas à les décrire.

§ 3. — Eaux d'irrigation et de drainage.

La proportion d'eau hygrométrique renfermée dans les terres végétales doit être comprise entre certaines limites, pour que les végétaux puissent acquérir en temps utile leur développement normal. Ces limites sont nécessairement très-variables avec les cultures différentes, et la pratique peut seule leur assigner des nombres certains dans chaque cas particulier.

On remédie par des irrigations à la trop grande sécheresse ; on enlève par le drainage l'eau qui se trouve, constamment ou à certaines époques, en trop grand excès dans les terrains.

Les eaux employées pour les irrigations contiennent en dissolution des gaz et des sels divers ; souvent même elles tiennent en suspension des matières fines, du sable, de l'argile pure ou ferrugineuse, du carbonate et du sulfate de chaux, des substances organiques. Les eaux d'irrigation n'agissent pas seulement par l'eau qu'elles fournissent à la terre, mais encore par les corps qu'elles tiennent en dissolution et en suspension. Le mode d'emploi doit varier avec la nature des terres et des plantes, et avec la composition des eaux.

L'analyse complète est donc indispensable, et, de plus, il est nécessaire de la recommencer toutes les fois que la proportion et la nature des corps tenus en dissolution ou en suspension ont pu changer, par suite des pluies, ou bien en raison d'autres circonstances atmosphériques ou locales.

La même nécessité se retrouve pour les eaux de drainage, car elles enlèvent à la terre des gaz, des matières organiques, des sels dissous, des corps en suspension, qui pourraient avoir une influence très-utile sur la végétation. En soutirant par les drains l'eau en trop grand excès, on prive toujours la terre d'une certaine proportion de corps utiles, qu'il faut remplacer très-souvent par des engrais ou par des amendements.

Ces analyses doivent être faites avec les mêmes soins que celles

des eaux minérales ; la série des opérations est tout à fait pareille, nous n'avons donc pas à revenir sur ce sujet, sur lequel nous avons donné des détails suffisants dans le deuxième chapitre.

Ces analyses sont très-longues, et cependant on ne peut se dispenser d'aucune des opérations que nous avons indiquées, toutes les fois au moins qu'on a pour but d'étudier utilement l'influence des irrigations ou du drainage sur la fertilité du sol.

On peut, au contraire, arriver beaucoup plus rapidement à reconnaître quelle est la nature des eaux qu'on amène sur les terres pour leur donner le degré convenable d'humidité, ou qu'on soutire par les drains dans les terrains marécageux. On doit se borner aux expériences suivantes :

1° On reçoit sur un filtre pesé d'avance les matières qui sont tenues en suspension ; on sèche à 100 degrés, et on pèse. On examine ensuite ces matières à la loupe, et on cherche à reconnaître leur nature.

2° On chauffe à l'ébullition, et pendant environ deux heures, le liquide filtré : s'il se forme un dépôt appréciable, on le reçoit sur un filtre pesé, on sèche à 100 degrés, et on pèse ; l'augmentation de poids du filtre est considérée comme représentant la proportion du carbonate de chaux que l'eau tient en dissolution, grâce à l'acide carbonique en excès.

3° On évapore à sec le liquide, duquel on a séparé le précipité produit par l'ébullition ; on chauffe le résidu à 120 degrés, et pendant plusieurs heures, et on en détermine le poids ; puis on reprend par une petite quantité d'eau bouillante : on admet que la partie insoluble est seulement le sulfate de chaux, et que tous les sels alcalins ont été dissous par la petite quantité d'eau qui a été employée. On prend le poids de la partie insoluble, et on calcule par différence les sels alcalins dissous.

Ces expériences exigent seulement des opérations très-simples, mais elles ne donnent que des indications sommaires sur la qualité des eaux. Elles acquièrent un certain degré d'utilité quand on cherche à se rendre compte des variations notables, éprouvées dans les différentes saisons par des eaux dont la composition a été déterminée à plusieurs reprises, et a été reconnue peu variable quant à la nature des sels dissous. On peut alors déterminer fréquemment les variations que produisent dans les matières en suspension, dans les proportions des sels alcalins et calcaires, les

pluies d'orage, les pluies continues, ou des sécheresses un peu prolongées. Il faudrait renoncer à obtenir ces résultats, en raison de la longueur des opérations, s'il fallait analyser exactement les eaux après chaque changement survenu dans les conditions atmosphériques.

§ 4. — Amendements. — Engrais.

On emploie dans l'agriculture un nombre considérable de substances très-diverses, comme engrais ou comme amendements ; nous ne voyons aucune utilité à examiner successivement toutes ces substances, nous chercherons seulement à faire connaître par un très-petit nombre d'exemples, dans quel sens les analyses doivent être dirigées.

Pour les amendements, nous prendrons pour exemples les analyses des marnes, du sulfate de chaux, du phosphate de chaux, des cendres de combustibles, et des tangués. Quant aux engrais, l'analyse d'un mélange artificiel de matières organiques et de composés minéraux suffira pour indiquer de quelle manière il faut opérer dans chaque cas particulier.

MARNES.

Les marnes, au point de vue de l'agriculture, sont des calcaires argileux qui ont la propriété de se déliter sous l'influence des variations atmosphériques. Cette propriété essentielle n'a été constatée que dans des calcaires renfermant une proportion considérable d'argile ; mais elle est jusqu'à un certain point indépendante de la composition chimique, en sorte que l'analyse ne suffit pas pour démontrer si un calcaire argileux se comportera comme une véritable marne. Ce n'est que par des expériences pratiques, par l'emploi sur une large échelle, qu'il est possible de constater si la matière minérale possède à un degré convenable la faculté de se déliter à l'air.

Au laboratoire, on peut seulement faire l'analyse, constater l'état chimique de l'argile, faire la recherche des alcalis et du sulfate de chaux.

1° On détermine la perte de poids que fait éprouver une forte calcination ; elle comprend l'eau, l'acide carbonique et les matières organiques ; il n'y a pas d'intérêt à doser spécialement

l'acide carbonique ; il est seulement utile d'évaluer la proportion d'eau hygrométrique, par dessiccation à 100 degrés.

2° On attaque 3 grammes de la marne par l'acide azotique, on évapore à sec, et on reprend par le même acide. Dans la liqueur, on dose l'alumine, l'oxyde de fer, la chaux et la magnésie. Le résidu insoluble est calciné et pesé : il est ensuite traité par une dissolution faible de potasse ; la partie insoluble, bien lavée à l'eau bouillante, est séchée, calcinée et pesée. La différence des poids des deux résidus représente la silice de l'argile qui a été attaquée par les actions successives de l'acide et de l'alcali. Pour les marnes comme pour les terres végétales, le nombre obtenu pour la silice n'a pas de signification absolue ; il peut seulement servir à la comparaison de plusieurs marnes différentes, et indiquer celles qui ont probablement le plus de tendance à céder de la silice aux végétaux, ou qui doivent être considérées comme les meilleurs amendements siliceux.

3° On fait une recherche spéciale pour le sulfate de chaux ; la plupart des marnes ne contiennent qu'une proportion extrêmement faible de ce composé, et pour constater sa présence on doit opérer sur un poids considérable, souvent de 40 à 50 grammes. On traite par l'eau la marne bien porphyrisée, et on prolonge le contact pendant au moins deux jours ; après ce temps, on admet que tout le sulfate de chaux est dissous ; on filtre, et on dose, sur deux parties séparées du liquide, l'acide sulfurique et la chaux.

On est quelquefois arrêté par une difficulté que nous avons eu déjà l'occasion de signaler : l'argile se délaye et se met en suspension dans l'eau ; on ne parvient à obtenir une liqueur claire ni par décantation ni par filtration. Il faut alors calciner la marne au rouge sombre, afin d'enlever à l'argile la propriété de se diviser dans l'eau ; on n'est jamais certain de ne pas décomposer partiellement le carbonate de chaux, et dans tous les cas on rend encore bien plus difficile la dissolution du sulfate de chaux. Il faut donc, lorsqu'on fait la recherche du sulfate de chaux après avoir grillé la marne, prolonger l'action de l'eau pendant au moins huit ou dix jours, et doser seulement l'acide sulfurique. La détermination de la chaux n'a plus d'intérêt, la chaux dissoute peut provenir en partie du carbonate de chaux décomposé pendant le grillage. On calcule le sulfate de chaux d'après la proportion de l'acide sulfurique.

4° La recherche des alcalis présente des difficultés spéciales, et tellement grandes, qu'on hésite souvent à l'entreprendre. Les alcalis peuvent entrer dans les calcaires argileux sous deux états chimiques bien différents : à l'état de sels solubles, dont le calcaire s'est trouvé imprégné au moment de son dépôt géologique ; à l'état de silicate multiple dans l'argile. Les sels alcalins solubles dans l'eau doivent avoir sur la végétation une action plus rapide que celle des alcalis engagés dans des combinaisons silicatées.

Cependant ces derniers ne doivent pas être négligés ; ils peuvent être, bien que fort lentement, rendus solubles par la décomposition des silicates. Il convient donc de faire deux séries d'opérations, de traiter la marne successivement par l'eau et par l'acide azotique, et de doser dans les deux cas les alcalis qui sont dissous. Les nombres obtenus ne sont pas très-exacts ; de plus, ceux qu'on obtient dans l'attaque par l'acide azotique ne peuvent pas être pris en valeur absolue, car l'action de l'acide est beaucoup plus énergique que celle des forces lentes qui peuvent, dans le sol, contribuer à la décomposition des silicates. Les alcalis dissous par l'acide doivent seulement servir à la comparaison de marnes d'origines différentes.

Alcalis dissous par l'eau.—On traite par l'eau de 25 à 30 grammes de marne, après l'avoir calciné au-dessous du rouge sombre quand cela est indispensable, c'est-à-dire lorsque l'argile reste en suspension dans l'eau¹. La liqueur filtrée contient le sulfate de chaux et les sels alcalins ; on en consacre une partie à la recherche et au dosage de l'acide chlorhydrique, dont les marnes contiennent quelquefois des traces ; dans l'autre partie, on détermine seulement les alcalis. On précipite l'acide sulfurique par l'azotate de baryte, après avoir acidifié légèrement par l'acide azotique ; on sépare ensuite la chaux et la baryte par l'oxalate d'ammoniaque ; on évapore à sec, et on calcine légèrement le résidu ; puis on transforme les azotates en oxalates, et ceux-ci en carbonates.

Comme la baryte n'est pas nettement précipitée par l'oxalate d'ammoniaque, les sels fixes qui restent dans la capsule, et qui sont toujours en quantité très-petite, ne doivent pas être considérés comme des carbonates alcalins : il faut les traiter par un

¹ La calcination doit être faite au-dessous du rouge sombre, afin d'éviter autant que possible l'action de la chaux et des sels alcalins sur les silicates.

peu d'eau bouillante, filtrer, évaporer le liquide dans une capsule de platine tarée, et chauffer au rouge sombre. Si dans cette évaporation on obtient un résidu appréciable, on est certain de la présence des alcalis dans la marne; l'augmentation de poids de la capsule de platine donne approximativement la proportion des carbonates : il y en a toujours trop peu pour qu'on puisse tenter la séparation de la potasse et de la soude.

Alcalis solubles dans l'acide azotique. — On prélève sur la matière insoluble dans l'eau une fraction déterminée, correspondante à 4 ou 5 grammes de la masse proposée; on attaque par l'acide azotique, on évapore à sec, et on reprend par l'acide. On précipite l'alumine et l'oxyde de fer par l'ammoniaque, la chaux par l'oxalate; on évapore à sec, et on calcine doucement; puis on procède à la transformation des azotates, et à la séparation de la magnésie, par la méthode que nous venons de rappeler.

Les carbonates alcalins sont seuls en dissolution dans l'eau; on évapore à sec dans une capsule de platine tarée; s'il y a un résidu appréciable, on calcine et on pèse.

Matières organiques. — Certaines marnes sont imprégnées de matières bitumineuses qui peuvent contenir un peu d'azote; il n'y a généralement pas d'utilité à constater la proportion de ces matières, il faut seulement chercher qualitativement si elles renferment de l'azote; on suit, pour cette recherche, la méthode que nous avons indiquée pour les terres végétales.

Les marnes bitumineuses contiennent assez fréquemment des pyrites; il est utile de constater leur présence avant de procéder à l'analyse, car elles obligent à modifier certaines opérations, notamment celles qui ont pour but la détermination du sulfate de chaux et des sels alcalins.

On ne doit pas griller la marne avant de la traiter par l'eau, alors même que l'argile se met et reste en suspension, car l'oxydation du soufre des pyrites produit de l'acide sulfurique qui agit sur la chaux du calcaire, peut-être même un peu sur les silicates. On attend que la majeure partie de l'argile soit déposée, on décante et on lave la partie insoluble par décantations, sans la faire passer sur un filtre. Toutes les liqueurs troubles sont évaporées, et le résidu est chauffé un peu au-dessous du rouge sombre, pendant un temps suffisant pour faire perdre à l'argile la faculté de se mettre en suspension. On fait alors sur la matière calcinée les

déterminations du sulfate de chaux et des alcalis. La calcination modérée de ce résidu n'a pas le même inconvénient que celle de la marne, parce que les pyrites ont été complètement séparées par les décantations.

SULFATE DE CHAUX.

Le plâtre est employé dans l'agriculture, cru ou cuit à une température inférieure au rouge sombre : l'analyse doit être faite sur l'amendement prêt à être mis en œuvre. On doit chercher l'eau, le carbonate de chaux, le sable et l'argile, l'oxyde de fer et le sulfate de chaux. De plus, il est utile de se rendre compte de l'état chimique de l'argile, de la facilité plus ou moins grande avec laquelle elle est attaquée par les réactifs de la voie humide.

On détermine ensemble l'eau et l'acide carbonique par calcination au rouge. La perte de poids ne donne pas un nombre très-exact pour l'eau et l'acide carbonique, parce qu'il y a décomposition partielle du sulfate de chaux par le sable et par l'argile ; mais l'approximation obtenue est bien suffisante. Il est, du reste, inutile de doser séparément l'acide carbonique.

On traite une autre partie de l'amendement, 3 ou 4 grammes au plus, par l'eau, dans le but de dissoudre tout le sulfate de chaux. Il faut que le plâtre soit parfaitement porphyrisé, et que le contact de l'eau soit prolongé pendant plusieurs jours ; il est prudent de décanter et de renouveler l'eau trois ou quatre fois, en employant chaque fois 2 ou 3 litres, et en la laissant agir pendant au moins vingt-quatre heures. On reçoit ensuite la matière insoluble sur un filtre pesé d'avance, on sèche à 100 degrés et on pèse de nouveau. L'augmentation de poids du filtre représente le sable, l'argile ferrugineuse, et le carbonate de chaux.

On dessèche, également à 100 degrés, 3 ou 4 grammes du plâtre proposé, et on pèse. En comparant les deux poids ainsi obtenus, on a, par différence, la proportion du sulfate de chaux dissous par l'eau ; on le considère comme anhydre ou hydraté, suivant qu'on opère sur du plâtre cuit ou cru.

La matière insoluble est traitée sur le filtre même par l'acide acétique étendu ; on renouvelle l'acide tant qu'il produit une effervescence appréciable : on peut admettre, sans erreur notable, que cet acide faible dissout seulement le carbonate de chaux. Après

avoir bien lavé le filtre, d'abord avec de l'eau froide, ensuite avec de l'eau bouillante, on sèche à 100 degrés et on pèse de nouveau. La perte de poids représente le carbonate de chaux. On brûle alors le filtre, on calcine au rouge le mélange de sable, d'argile et d'oxyde de fer, et on pèse : la différence entre les deux pesées permet d'évaluer assez approximativement l'eau combinée avec l'argile et avec l'oxyde de fer.

La matière calcinée est traitée par l'acide azotique ; la liqueur est évaporée à sec, et le résidu est repris par le même acide : dans la liqueur, on verse de l'ammoniaque et on pèse ensemble l'alumine et l'oxyde de fer, sans chercher à en faire la séparation. Dans la partie insoluble, préalablement pesée, on détermine la proportion de la silice soluble dans une dissolution faible de potasse.

Cette analyse exige beaucoup de temps, en raison de la lenteur avec laquelle le sulfate de chaux se dissout ; mais les opérations sont simples, et c'est là un grand avantage pour les ingénieurs qui doivent mener de front des occupations bien différentes.

On peut obtenir plus rapidement, peut-être même plus exactement, la proportion du sulfate de chaux, en le décomposant par le carbonate de soude en dissolution, mais cette méthode est certainement moins simple ; elle est d'une application plus délicate que le procédé d'analyse que nous venons d'exposer. Lorsqu'il s'agit de question d'agriculture, l'exactitude des résultats n'est pas une condition essentielle ; on doit attacher une plus grande importance à la simplicité des opérations, pourvu qu'elles puissent donner une approximation suffisante.

PHOSPHATE DE CHAUX.

On emploie comme amendement le phosphate de chaux minéral, et celui qui est produit par le grillage des os d'animaux : nous avons décrit dans notre seconde partie (voir *Calcium*) l'analyse du phosphate naturel, il ne nous reste plus à examiner maintenant que le phosphate de chaux des os. On a essayé, mais sans succès, de se servir des os non calcinés ; leur désagrégation est trop lente pour qu'ils puissent avoir une action utile sur la végétation.

On emploie toujours les os calcinés et réduits en sable très-fin

par pulvérisation. La matière organique est complètement détruite par la calcination, ce qui fait perdre une très-forte proportion d'azote qu'il y aurait intérêt à utiliser.

Les os calcinés contiennent : un peu d'azote, de la chaux, du carbonate de chaux, du phosphate de chaux, du fluorure de calcium. Leur analyse, faite au point de vue de l'agriculture, comprend les opérations suivantes :

1° *Une forte calcination* sous le moufle : la perte de poids se rapporte à l'eau hygrométrique, à l'eau et à l'acide carbonique combinés avec la chaux ; quelquefois même elle est due partiellement à des matières organiques, lorsque l'incinération des os n'a pas été faite à une température très-élevée ;

2° *La dessiccation* à 100 degrés environ, donnant l'eau hygrométrique ; cette détermination n'a pas une grande importance ; elle permet seulement de rapporter au phosphate desséché les résultats qui sont obtenus par l'analyse, faite sur la matière telle qu'elle est apportée au laboratoire ;

3° *La recherche du fluor*. — On traite 8 ou 10 grammes par l'acide sulfurique, dans une capsule de platine ; au-dessus on place une plaque de verre recouverte de cire, sur laquelle on trace avec une pointe des dessins, ou des marques facilement reconnaissables.

On chauffe très-doucement pendant dix minutes ou un quart d'heure, et on observe si le verre a été attaqué aux points où la cire a été préalablement enlevée. C'est là le procédé ordinaire de la recherche du fluor dans les matières minérales qui ne contiennent ni quartz ni silicates : il n'est pas applicable au phosphate naturel qui renferme presque toujours de l'argile. Il est seulement qualitatif, et si, en l'appliquant aux os calcinés, on reconnaît que le fluor est en proportion un peu notable, il faut recourir, pour son évaluation, au procédé très-long et très-délicat que nous avons décrit au chapitre du calcium, pour l'analyse du phosphate de chaux minéral ;

4° *Le dosage de la chaux et de l'acide phosphorique*. — On traite 2 grammes de la matière par l'acide sulfurique étendu, employé en quantité seulement suffisante pour former une bouillie un peu épaisse. On chauffe doucement au bain de sable, pendant au moins douze heures, puis on laisse refroidir, et on traite par l'alcool. On pèse le sulfate de chaux insoluble dans l'alcool ; on

calcule le poids de la chaux qu'il contient, et on évalue l'acide phosphorique par différence.

Lorsque toutes les opérations ont été bien conduites, cette évaluation de l'acide donne un nombre peut-être plus exact que celui auquel on arriverait par un dosage direct. Cependant, l'acide phosphorique étant la partie importante de l'amendement, il est convenable de le doser dans la liqueur acide et alcoolique, en le précipitant à l'état de phosphate double après expulsion de l'alcool. Le poids du phosphate de magnésie sert seulement de contrôle à l'évaluation de l'acide par différence ; c'est-à-dire que s'il n'y a pas concordance approximative entre les deux nombres, on est averti qu'il y a eu des erreurs commises dans les opérations. Dans le cas où les deux nombres sont très-voisins, il convient d'adopter celui qui est obtenu par différence.

CENDRES DES COMBUSTIBLES.

Les cendres des végétaux sont plus fréquemment employées comme amendements que les cendres des combustibles minéraux, car ces dernières contiennent ordinairement bien peu d'éléments utiles à la végétation. Nous avons exposé, au commencement du chapitre, le procédé d'analyse des cendres végétales, il nous reste à dire quelques mots sur l'examen des cendres minérales.

Leur composition est très-complexe, et varie beaucoup avec le mode de production ; les cendres des foyers domestiques ne sont pas agglomérées, renferment peu d'escarbilles, et sont toujours mélangées avec une certaine proportion de cendres de bois. Au contraire, celles qui proviennent des appareils métallurgiques sont partiellement agglomérées, contiennent des parties qui ont été parfaitement fondues ; elles renferment des petits fragments de coke, et ne sont pas mélangées de cendres alcalines. Pour les premières, la marche de l'analyse est à peu près celle que nous avons indiquée pour les cendres des végétaux ; considérons seulement les cendres des foyers métallurgiques.

Elles sont toujours très-hétérogènes et peuvent contenir : du sable ; de l'argile ; des oxydes métalliques divers, et principalement de l'oxyde de fer ; des silicates simplement agglomérés ou fondus, contenant comme bases l'alumine, l'oxyde de fer et la

chaux; de la chaux caustique, du carbonate et du sulfate de chaux; du sous-sulfate de fer; des phosphates et des arséniate divers; des fragments de charbon. Elles contiennent très-rarement de la magnésie, qui se trouve partiellement à l'état caustique et partiellement engagée dans des combinaisons diverses, principalement dans les silicates.

On doit commencer par remédier, autant que possible, à l'hétérogénéité des cendres, en pulvérisant un poids considérable, et en mélangeant la poudre avec le plus grand soin.

On en prend ensuite une partie qu'on enferme dans un flacon bien bouché : c'est sur cette matière que doivent être faites les opérations successives de l'analyse.

On calcine au rouge 5 grammes des cendres, en opérant sous le moufle d'un four de coupelle : la perte de poids comprend le charbon, l'acide carbonique, et quelquefois un peu d'eau hygrométrique, ou un peu d'eau combinée avec la chaux.

On fait la détermination spéciale de l'acide carbonique, en traitant de 2 à 5 grammes des cendres par l'acide chlorhydrique, et recevant l'acide carbonique dans une dissolution ammoniacale de chlorure de barium. On se rend compte du poids sur lequel il convient de faire ce dosage, d'après un essai préliminaire, par la vivacité et la durée de l'effervescence que produit un acide étendu.

On cherche à déterminer la proportion du sulfate de chaux en traitant 3 ou 4 grammes de cendres par l'eau; comme le sulfate a été soumis à une très-forte chaleur, il ne se dissout dans l'eau qu'avec une grande lenteur; il faut prolonger le contact de l'eau pendant douze ou quinze jours, et encore n'est-on jamais certain que ce temps soit suffisant. Il faut d'ailleurs agiter assez fréquemment, décanter à diverses reprises, et employer chaque fois un très-grand volume d'eau. Il est impossible d'éviter l'absorption de l'acide carbonique de l'air, et la précipitation lente, à l'état de carbonate, de la majeure partie de la chaux libre, qui est dissoute plus aisément que le sulfate. D'après cette observation, il faut seulement doser l'acide sulfurique dans la dissolution, et partir de son poids pour calculer le sulfate de chaux.

On peut admettre que les sous-sulfates de fer et d'alumine ne sont pas sensiblement solubles dans l'eau : il faut les chercher dans la partie non dissoute. On la traite par l'acide chlorhydrique,

on étend de beaucoup d'eau, afin de laisser déposer la plus grande partie de la silice. Dans la liqueur décantée et filtrée on verse du chlorure de barium ; s'il se produit un précipité appréciable, on le pèse, après avoir purifié le sulfate de baryte de la silice qu'il a pu entraîner. On obtient ainsi l'acide sulfurique des sous-sulfates, mais il est impossible de reconnaître à quelles bases l'acide est combiné.

La détermination de la chaux libre exige une opération spéciale. On traite encore par l'eau 3 ou 4 grammes des cendres, en prolongeant le contact seulement pendant vingt-quatre heures, et en prenant toutes les précautions nécessaires pour éviter l'absorption de l'acide carbonique.

On dose dans la dissolution l'acide sulfurique et la chaux ; on calcule la fraction de la chaux qui est combinée avec l'acide, et on conclut par différence la proportion de la chaux libre.

Pour les autres dosages on doit suivre des méthodes différentes, suivant que les cendres contiennent une quantité appréciable d'acides phosphorique et arsénique, ou bien lorsqu'elles n'en renferment que des traces. Dans l'incertitude où l'on est au sujet de ces acides, il faut commencer par les rechercher, en conduisant l'analyse de manière à ne pas être obligé de recommencer les opérations dans le cas où ces acides ne sont pas en quantité négligeable.

On traite 3 grammes des cendres par l'acide azotique, on évapore à sec, et on reprend par le même acide. Le résidu est examiné comme nous l'avons déjà indiqué pour les marnes et pour les terres. Après l'avoir calciné et pesé, on détermine la proportion de silice soluble dans une dissolution alcaline peu concentrée, et chauffée très-modérément.

A la liqueur on ajoute de l'acide sulfurique ; on chasse l'eau et l'acide azotique par évaporation ; on traite par le sulfate d'ammoniacal et l'alcool. On examine d'abord la liqueur alcoolique ; on fait arriver de l'hydrogène sulfuré en grand excès, et on sature par l'ammoniacal : il se forme un précipité de sulfures qu'on sépare par filtration. On décompose le sulfhydrate par l'acide chlorhydrique très-faible ; on cherche l'arsenic dans le dépôt de soufre qui se produit, et l'acide phosphorique dans la liqueur chlorhydrique.

Lorsque ces corps sont en quantité un peu notable, ce qui se

présente très-rarement, il faut terminer l'analyse par l'examen des sulfates insolubles dans l'alcool, et par celui des sulfures précipités par le sulphydrate. Mais, dans le cas contraire, il est beaucoup plus simple de faire une autre série d'opérations pour le dosage des bases : on attaque par l'acide azotique ; on évapore à sec ; on reprend par l'acide, et dans la liqueur on procède aux séparations et aux dosages, en négligeant complètement les acides arsénique et phosphorique.

Les dosages des bases ne sont pas très-exacts lorsque les cendres contiennent des sulfates, car le sulfate de chaux introduit quelques causes d'erreur ; mais il serait trop long de chercher à s'en débarrasser ; l'inexactitude porte principalement sur l'alumine et l'oxyde de fer, dont la détermination rigoureuse ne présente pas une grande importance.

TANGUES.

On désigne sous le nom de *tangues* les sables amenés par les vagues dans quelques-unes des baies des côtes de la Normandie. On les transporte à d'assez grandes distances, après les avoir laissés pendant plusieurs mois exposés à l'air, et on les emploie comme amendements dans des terrains très-divers. Dans tous, les résultats obtenus sont favorables, ce qui semble démontrer que les tangues n'agissent pas par les corps qu'elles renferment en proportion un peu grande, et qui se trouvent déjà dans les terres végétales. Leur action utile doit être seulement mécanique, ou bien elle est due à l'acide phosphorique, aux sels alcalins, peut-être même aux matières organiques, qui entrent dans les tangues pour des proportions tellement faibles, qu'on peut à peine les constater par l'analyse. Il faut donc attacher la plus grande importance, dans l'examen de ces amendements, à déterminer l'état physique des différentes espèces minérales qui les composent, et à faire les dosages des sels alcalins et de l'acide phosphorique.

Les sables amenés sur les rivages contiennent à l'état de mélange un peu irrégulier : les débris des terrains qui constituent les côtes de la basse Normandie ; des coquilles broyées par la mer, et des alluvions d'eau douce, qui sont entraînées à une certaine distance de l'embouchure des fleuves. On doit donc chercher dans les tangues le quartz et le silice, le mica, l'argile, le carbo-

nate de chaux, le phosphate de chaux, l'oxyde de fer, les sels alcalins et les matières organiques.

On se rend compte, par un examen au microscope, de la nature des divers débris contenus dans les tangues, et jusqu'à un certain point de leur proportion; mais, pour compléter cette observation, il faudrait pouvoir apprécier par des expériences directes la tendance à l'exfoliation que possèdent les fragments de coquilles, propriété à laquelle certains agriculteurs attachent une très-grande importance. Nous ne pouvons indiquer aucune marche certaine pour ces expériences, aussi nous nous bornons à l'exposé succinct des opérations analytiques.

Matières organiques. — On constate la présence des matières organiques en calcinant quelques grammes de tangué dans un creuset bien fermé, et placé dans des conditions telles que l'air ne puisse pas pénétrer jusqu'à la matière. La coloration brune, plus ou moins foncée, permet de reconnaître si les substances organiques existent en proportion appréciable. Dans ce cas, il y a lieu de chercher si elles contiennent des traces d'azote, et on procède comme nous l'avons indiqué pour les terres végétales.

Eau. — *Acide carbonique.* — On détermine la perte par calcination; elle comprend l'eau, l'acide carbonique et les matières organiques; il n'est pas utile de faire séparément le dosage de l'acide carbonique.

Acide phosphorique. — La recherche de l'acide phosphorique doit être faite avec beaucoup d'attention, car cet acide se trouve toujours en proportion très-faible, et doit être dosé en présence d'une quantité considérable de chaux et d'oxyde de fer.

On attaque au moins 10 grammes de tangué par l'acide azotique très-étendu; on sépare la partie insoluble et on sature par l'ammoniaque l'acide de la liqueur. L'acide phosphorique est en entier dans le précipité. En opérant ainsi, on laisse en dissolution la majeure partie de la chaux, et on évite d'avoir à doser l'acide phosphorique en présence d'un poids énorme de cette base.

Le précipité bien lavé est traité par l'acide sulfurique un peu étendu; lorsque la transformation en sulfates paraît complète, on ajoute du sulfate d'ammoniaque et de l'alcool, et on cherche l'acide phosphorique dans la liqueur alcoolique. Nous admettons, pour l'exposé des opérations suivantes, que cet acide est en proportion trop faible pour influer sur les opérations et sur les dosages, au

moins dans les limites d'approximation qu'il est utile d'atteindre dans une analyse industrielle.

Sels alcalins. — On traite par l'eau 25 ou 30 grammes de tangué. Dans la dissolution on cherche à doser, en opérant sur des fractions déterminées du liquide, les bases et les acides qui se trouvent dans l'eau de la mer, notamment les acides sulfurique et chlorhydrique, la soude, la chaux et la magnésie. On ne trouve ordinairement que des traces à peu près impondérables des deux terres alcalines et même d'acide sulfurique; on peut peser la soude à l'état de sulfate, en négligeant la chaux et la magnésie.

Oxyde de fer et chaux. — Etat des silicates. — On attaque 5 grammes par l'acide azotique; on évapore à sec, et on reprend par le même acide. Dans la liqueur on dose l'oxyde de fer, l'alumine et la chaux; on cherche la magnésie, et on la pèse si elle est en quantité appréciable. La partie insoluble dans l'acide est calcinée et pesée, puis traitée par une dissolution étendue de potasse; le nouveau résidu est lavé, séché, calciné et pesé. La différence de poids indique la proportion de silice que les réactifs ont enlevée aux silicates. Ce nombre peut seulement être utile pour la comparaison des tangués comme amendements siliceux, ainsi que nous l'avons dit pour les marnes. La partie insoluble dans la liqueur alcaline est examinée au microscope, si cet examen n'a pas été déjà fait pour la tangué elle-même.

ENGRAIS.

On emploie maintenant comme engrais les matières les plus diverses, les fumiers, les urines, les poudrettes, le guano, des mélanges de composés minéraux avec des substances organiques en décomposition plus ou moins avancée, etc.

Ces engrais, dont le prix est toujours assez élevé, sont quelquefois falsifiés, ou mélangés frauduleusement avec des matières à peu près inertes, du poussier de charbon, de la houille pulvérisée, etc.

La valeur commerciale des engrais dépend en grande partie de la proportion d'azote qu'ils renferment; mais la teneur en azote ne doit pas être considérée comme ayant seule de l'importance. Dans l'évaluation et dans la comparaison des engrais, il faut en-

core tenir compte de l'état chimique de l'azote, et de la nature des composés minéraux, tels que la silice, les phosphates, les sels alcalins, etc.

Il faut donc, pour l'examen un peu complet d'un engrais, déterminer la nature et la proportion des substances minérales, utiles ou inertes, les matières organiques, la teneur en azote. Il faudrait, en outre, étudier le mode de décomposition lente sous l'influence des agents atmosphériques. Cette dernière étude exige des expériences longues et délicates; elle n'a pas encore été faite avec l'attention qu'elle réclame, et nous ne pensons pas devoir nous en occuper ici.

La recherche des matières organiques présente, au moins dans la plupart des cas, des difficultés à peu près insurmontables : on ne parvient que bien rarement à isoler quelques-uns des composés de cette nature; presque toujours on se borne à la détermination de l'azote des combinaisons organiques, à l'évaluation de l'ammoniaque et de l'acide azotique, qui existent tout formés dans l'engrais proposé.

Pour les substances minérales elles-mêmes, la science analytique actuelle laisse une lacune très-regrettable : on n'arrive à déterminer les corps minéraux qu'après s'être débarrassé par grillage de toutes les matières organiques. Ce grillage expose à des pertes notables, et modifie beaucoup l'état chimique des composés minéraux.

Nous choisirons pour exemple d'analyse un engrais artificiel pulvérulent, et nous supposerons qu'on a pris toutes les précautions nécessaires pour que l'échantillon représente à peu près exactement la composition moyenne de la matière qu'il s'agit d'examiner. On cherche à déterminer :

L'eau hygrométrique, les matières organiques, l'azote sous ses divers états, les composés minéraux, notamment la silice, les phosphates, les sels alcalins, les sels de chaux. On doit diriger les opérations de manière à reconnaître s'il y a eu mélange avec l'engrais proprement dit de matières inertes, schistes noirs, houille ou charbon. La présence de ces matières est indiquée souvent avec netteté par l'examen au microscope, qui doit toujours précéder les recherches analytiques.

La série des opérations auxquelles on doit soumettre l'engrais est la suivante :

1° On évalue l'eau hygrométrique par dessiccation sous la cloche de la machine pneumatique. On obtient un résultat moins exact en chauffant à 100 degrés sur un bain de sable ou dans une étuve, les matières organiques de l'engrais étant partiellement décomposées à cette température : cependant l'approximation est encore bien suffisante, car le but qu'on se propose ordinairement est de pouvoir rapporter à l'engrais sec les déterminations de l'azote et des composés minéraux.

La dessiccation des engrais qui contiennent une forte proportion d'eau hygrométrique soulève une question pratique très-importante, la comparaison de l'économie dans les transports obtenue par la dessiccation, avec les frais de l'opération et les pertes d'azote. On ne peut examiner au laboratoire que la dernière partie de la question, et pour cela, il faut répéter deux fois toutes les opérations qui sont relatives à l'évaluation de l'azote : on opère de la même manière sur l'engrais humide et sur l'engrais desséché à 100 degrés; on compare ensuite les résultats obtenus, en tenant compte de la perte de poids que fait éprouver la dessiccation.

2° On calcine 2 ou 3 grammes de l'engrais bien desséché, en chauffant progressivement au rouge, à l'abri du contact de l'air : on met la matière dans un creuset de porcelaine taré, placé lui-même dans un grand creuset de terre, l'intervalle entre les deux couvercles étant rempli de petits fragments de charbon de bois. La perte de poids comprend l'eau combinée avec l'argile, le sulfate de chaux, etc., l'acide carbonique du carbonate de chaux, et la partie volatile des matières organiques. Le nombre obtenu doit être porté au tableau de l'analyse sous le titre général de *perte par calcination*.

Il reste dans le creuset un mélange de composés minéraux et de charbon : on évalue approximativement ce dernier par grillage sous le moufle. On n'obtient qu'une approximation, parce qu'il peut y avoir une différence notable entre l'état chimique des substances minérales dans les deux pesées, qui sont faites, l'une après la calcination au contact du charbon, l'autre après le grillage sous le moufle. On ne cherche pas, du reste, le dosage exact du charbon ; le but véritablement utile de l'opération est de constater si la proportion de charbon est notablement plus grande que celle donnée par les engrais *purs*, de la nature de celui qui est soumis

à l'analyse, et d'arriver par là à démontrer s'il y a eu falsification par mélange de charbon, de houille, ou d'autres matières charbonneuses.

On doit évidemment apporter une grande réserve dans l'interprétation du résultat, et ne conclure à un mélange que lorsqu'on peut s'appuyer sur des expériences nombreuses, faites sur des engrais de nature parfaitement connue.

3° Pour reconnaître les différents états chimiques de l'azote, on opère à peu près comme nous l'avons indiqué pour les terres végétales.

On mélange aussi intimement que possible de 5 à 6 grammes d'engrais avec un volume au moins égal de magnésie porphyrisée : on humecte avec de l'eau distillée, et on chauffe progressivement à 100 degrés : on dégage ainsi l'ammoniaque qui existe toute formée dans l'engrais, et on la reçoit dans un volume connu d'acide sulfurique titré. La proportion de l'ammoniaque est donnée par la diminution de titre de l'acide.

Dans une seconde expérience, on décompose la matière organique par la chaux sodée, dans un tube de verre, et on reçoit encore l'ammoniaque dans l'acide sulfurique titré. En comparant les résultats de ces deux expériences, on évalue l'azote engagé dans des combinaisons organiques.

Il faut encore une troisième expérience pour déterminer l'acide azotique. On traite l'engrais par l'acide chlorhydrique et le protochlorure de fer : on transforme en ammoniaque le bioxyde d'azote qui est produit par la décomposition de l'acide azotique ; l'ammoniaque est reçue dans l'acide sulfurique titré, et calculée d'après la diminution du titre de l'acide.

4° Pour la détermination des composés minéraux, on grille sous le moufle de 15 à 20 grammes d'engrais, un peu au-dessus du rouge sombre. Les cendres sont pesées, et traitées par l'eau. On analyse séparément la dissolution et la partie insoluble, en suivant la marche que nous avons tracée pour l'analyse des cendres végétales. Les résultats doivent être portés au tableau de l'analyse sous le titre de *composition des cendres de l'engrais*.

Comme ces recherches sont longues et délicates, il importe de les abrégier toutes les fois que cela est possible, par exemple, lorsqu'il s'agit seulement de reconnaître si un engrais donné n'a pas été falsifié par le mélange de matières inertes. Dans

ce cas, il est possible de se borner aux opérations suivantes :

1° On détermine la perte par calcination et la perte au grillage ; par différence, on obtient la proportion de carbone fixe, et on la compare à celle que renferment habituellement les engrais analogues, d'origine connue.

2° On évalue l'azote en décomposant les matières organiques par la chaux sodée : on laisse de côté la détermination de l'ammoniaque, et celle de l'acide azotique.

3° On grille sous le moufle de 5 à 6 grammes de l'engrais ; on pèse les cendres ; on les attaque par l'acide azotique, on évapore à sec, et on reprend par le même acide. On pèse le résidu, on l'examine à la loupe, afin de reconnaître s'il contient du sable, des schistes et de l'argile. Dans la liqueur acide, on dose l'acide phosphorique, et c'est là l'opération la plus longue, car il faut procéder à la séparation de l'alumine, de l'oxyde de fer, de la chaux, etc., avec le même soin que s'il s'agissait d'une analyse exacte.

On compare encore les nombres obtenus, pour l'azote et pour l'acide phosphorique, à ceux que donnent dans les mêmes circonstances des engrais de même nature, et de qualité constatée par la pratique. De ces comparaisons seules, on peut conclure que l'engrais est falsifié, ou qu'il est conforme à la désignation que donnent les fabricants.

FIN DE LA TROISIÈME PARTIE.

ERRATUM. — Page 637, ligne 32, *au lieu de* : jetée, *lisez* : digue.

TABLE DES MATIÈRES.

DEUXIÈME PARTIE.

MÉTAUX ALCALINS.

	Pages.
CHAPITRE I. — POTASSIUM.	3
§ 1. — Combinaisons du potassium avec l'oxygène.	4
Sels de potasse.	8
§ 2. — Dosage de la potasse.	13
§ 3. — Minéraux, produits d'art, réactifs.	28
Potasse du commerce.	29
Potasse à la chaux, potasse pure.	40
Carbonate de potasse.	46
Azotate de potasse.	50
Sulfates et chlorate de potasse.	64
Sulfures de potassium.	66
CHAPITRE II. — SODIUM.	68
§ 1. — Combinaisons du sodium avec l'oxygène	68
Sels de soude.	69
§ 2. — Dosage de la soude.	74
§ 3. — Minéraux, produits d'art, réactifs.	81
Hydrate de soude.	85
Soude de varechs, carbonates de soude.	87
Sulfate de soude.	99
Azotate de soude.	104
Borates de soude.	107
Chlorure de sodium.	111
Sulfures de sodium.	117
CHAPITRE III. — LITHIUM.	118
§ 1. — Lithine.	118
Caractères des sels de lithine.	120
Dosage de la lithine.	123

	Pages.
§ 2. — Minéraux contenant de la lithine.	125
CHAPITRE COMPLÉMENTAIRE. — SELS AMMONIACAUX.	132
Carbonate d'ammoniaque.	132
Oxalate d'ammoniaque.	134
Sulfates d'ammoniaque.	138
Chlorhydrate d'ammoniaque.	139
Phosphate d'ammoniaque.	140
MÉTAUX ALCALINS TERREUX.	
CHAPITRE IV. — BARIUM.	144
§ 1. — Baryte.	144
Sels de baryte.	146
§ 2. — Dosage de la baryte.	154
§ 3. — Minéraux, produits d'art, réactifs.	160
Carbonate de baryte.	160
Sulfate de baryte.	167
Chlorure de barium.	171
Baryte caustique, eau de baryte.	173
CHAPITRE V. — STRONTIUM.	177
§ 1. — Strontiane.	177
Sels de strontiane.	178
§ 2. — Dosage de la strontiane.	183
§ 3. — Minéraux de la strontiane.	189
Carbonate de strontiane.	190
Sulfate de strontiane.	193
CHAPITRE VI. — CALCIUM.	196
§ 1. — Chaux.	196
Sels de Chaux.	196
§ 2. — Dosage de la chaux.	209
§ 3. — Minéraux, produits d'art, réactifs.	224
Carbonate de chaux.	225
Sulfate de chaux.	241
Phosphate de chaux.	251
Arséniate et antimoniaté de chaux.	260
Fluorure de calcium.	265
Chaux caustique, eau de chaux.	268
Azotate de chaux, chlorure de calcium.	273
Chlorure de chaux.	274
Sulfure de calcium.	275
CHAPITRE VII. — MAGNÉSIUM.	276
§ 1. — Magnésie.	276
Sels de magnésie.	277

TABLE DES MATIÈRES.

717

	Pages.
§ 2. — Dosage de la magnésie.	287
§ 3. — Minéraux de la magnésie.	305
Magnésie anhydre.	305
Magnésie hydratée.	309
Carbonates de magnésie.	310
Hydrosilicate de magnésie.	316
Borates de magnésie.	318
Phosphate de magnésie.	322
Sulfate de magnésie.	325
MÉTAUX TERREUX.	
CHAPITRE VIII. — ALUMINIUM.	328
§ 1. — Alumine.	329
§ 2. — Sels d'alumine.	333
§ 3. — Analyse qualitative.	344
§ 4. — Dosage de l'alumine.	352
§ 5. — Minéraux de l'alumine, produits d'art.	369
Alumine anhydre, corindon.	370
Alumine hydratée, gibsité, diaspore.	374
Phosphates d'alumine.	381
Cryolite.	387
Sulfates d'alumine.	389
Silicates d'alumine, argiles, kaolins.	397
CHAPITRE IX. — GLUCYUM.	421
§ 1. — Glucyne.	421
Sels de glucyne.	423
§ 2. — Dosage de la glucyne.	428
§ 3. — Minéraux de la glucyne, émeraude.	436
CHAPITRE X. — ZIRCONIUM.	445
§ 1. — Zircone.	445
Sels de zircone.	447
§ 2. — Dosage de la zircone.	452
§ 3. — Minéraux de la zircone.	456
Zircon.	457
CHAPITRE XI. — THORIUM.	461
§ 1. — Thorine.	461
Sels de thorine.	462
§ 2. — Dosage de la thorine.	469
§ 3. — Minéral de la thorine.	474

	Pages.
CHAPITRE XII. — YTRIUM.	479
§ 1. — Ytria.	479
Caractères des sels d'yttria.	481
§ 2. — Dosage de l'yttria.	489
§ 3. — Minéraux de l'yttria.	499
Phosphate d'yttria.	499
Yttrocérite.	501
Tantalates et titanates d'yttria.	507
Gadolinite.	513

TROISIÈME PARTIE.

CHAPITRE I. — ANALYSE DES GAZ.	517
§ 1. — Air atmosphérique.	523
Recherche de l'ammoniaque.	525
Evaluation de l'eau et de l'acide carbonique.	527
Détermination de l'oxygène et de l'azote.	530
§ 2. — Air des mines.	538
Détermination de l'acide carbonique.	539
Evaluation de l'hydrogène sulfuré.	540
Détermination des hydrogènes carbonés, de l'oxygène et de l'azote.	540
§ 3. — Gaz des hauts fourneaux.	546
Vapeur d'eau.	547
Analyse des gaz.	548
CHAPITRE II. — EXAMEN DES EAUX DOUCES ET DES EAUX MINÉRALES.	556
§ 1. — Eaux servant aux usages domestiques.	556
Matières en suspension.	558
Recherche des gaz dissous.	560
Acides azotique et phosphorique, ammoniaque.	562
Analyse.	565
§ 2. — Eaux employées dans les chaudières.	566
Analyse des eaux.	568
Analyse des dépôts.	570
§ 3. — Eaux minérales.	573
Gaz dégagés à la source.	574
Gaz dissous.	579
Analyse.	584
Dépôt des eaux minérales.	596

TABLE DES MATIÈRES.

719

Pages.

CHAPITRE III. — CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES MATÉRIAUX EMPLOYÉS	
DANS LES CONSTRUCTIONS	599
§ 1. — Constructions à l'air. — Mortiers faits avec des chaux grasses. . .	600
§ 2. — Constructions faites sous l'eau	602
Mortiers de chaux hydrauliques.	602
Réactions qui ont lieu pendant la prise.	612
Causes de décomposition.	617
Mortiers de ciments.	629
Ciments à prise rapide.	630
Ciments à prise lente.	635
Conservation dans les magasins.	636
Prise des mortiers.	637
Causes de décomposition.	640
Pouzzolanes.	646
Réactions qui déterminent la prise.	647
Causes de décomposition.	652
Pouzzolanes artificielles.	654
Silex et silice.	658
§ 3. — Procédés d'analyse.	659
Calcaires.	660
Calcaires non bitumineux.	661
Calcaires bitumineux.	665
Chaux hydrauliques et ciments.	668
Pouzzolanes.	671
Mortiers.	673
 CHAPITRE IV. — EXAMEN DES TERRES VÉGÉTALES, DES AMENDEMENTS ET	
DES ENGRAIS.	678
§ 1. — Composition des végétaux.	678
Analyse des cendres végétales.	679
§ 2. — Terres végétales.	683
§ 3. — Eaux d'irrigation et de drainage.	695
§ 4. — Amendements. — Engrais.	697
Marnes.	697
Sulfate de chaux.	701
Phosphate de chaux.	702
Cendres de combustibles.	704
Tangues.	707
Engrais.	709

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

Paris. — Typographie HENNUYER, rue du Boulevard, 7.

Analyse de l'air atmosphérique.

Eudiomètre de M. Regnault.

Echelle de 0^m 25 pour 1 mètre. $\frac{1}{4}$ d'exécution.

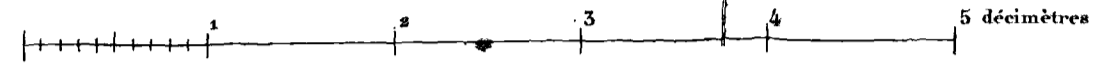


Fig. 1.

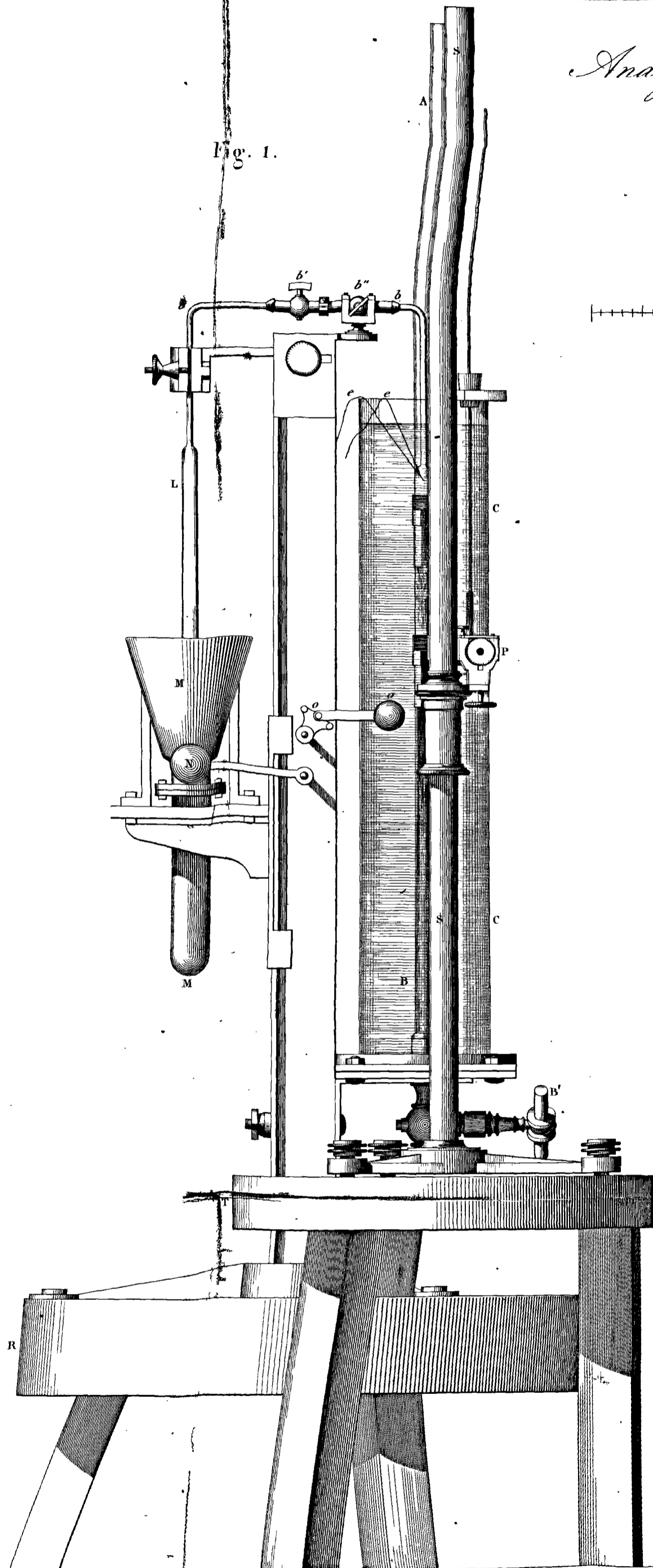


Fig. 2.

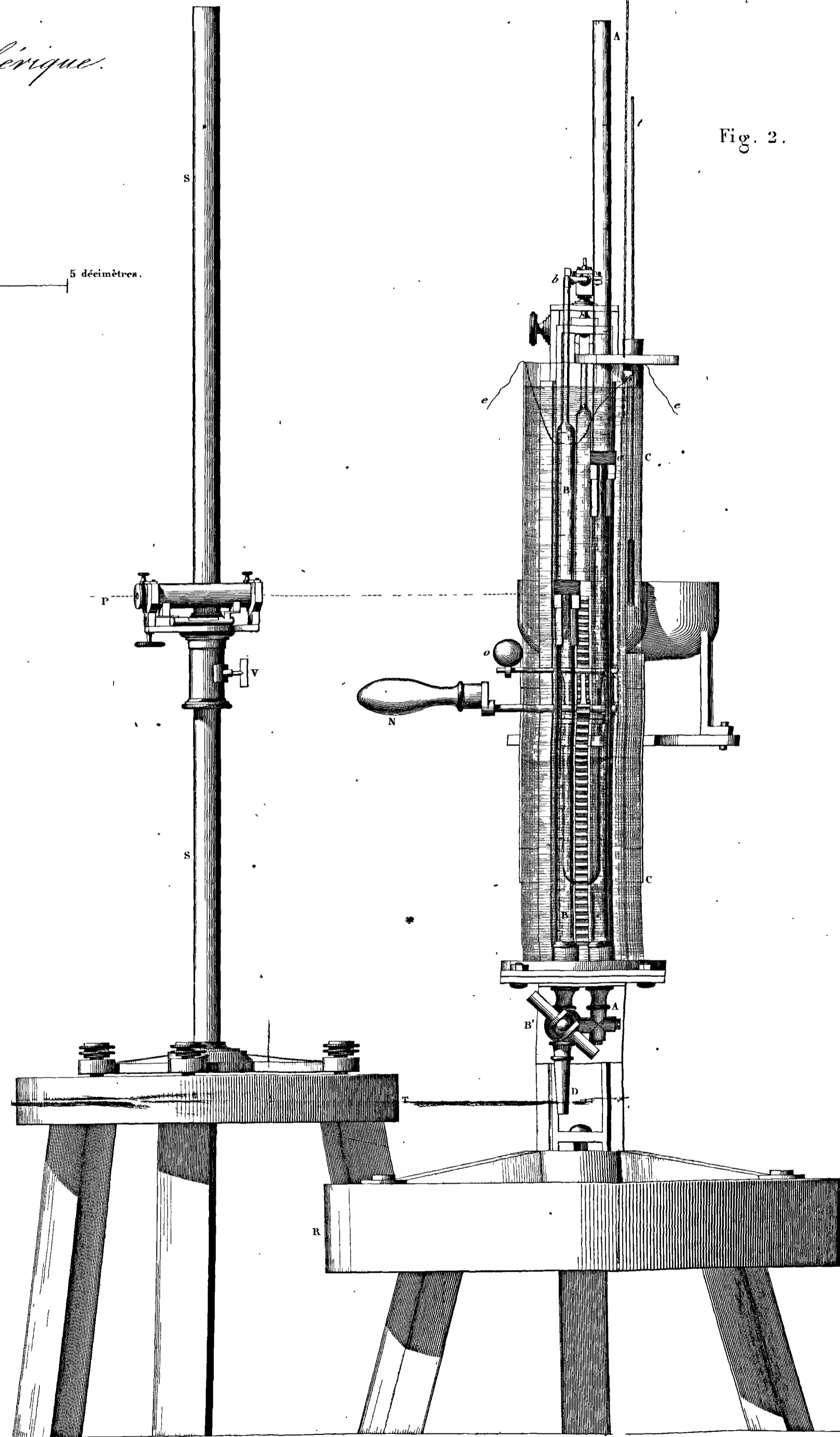


Fig. 1. *Analyse de l'air des mines.*

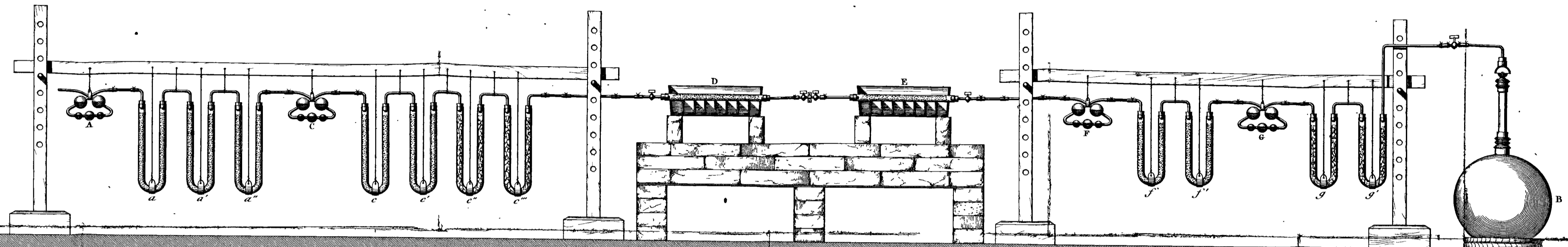
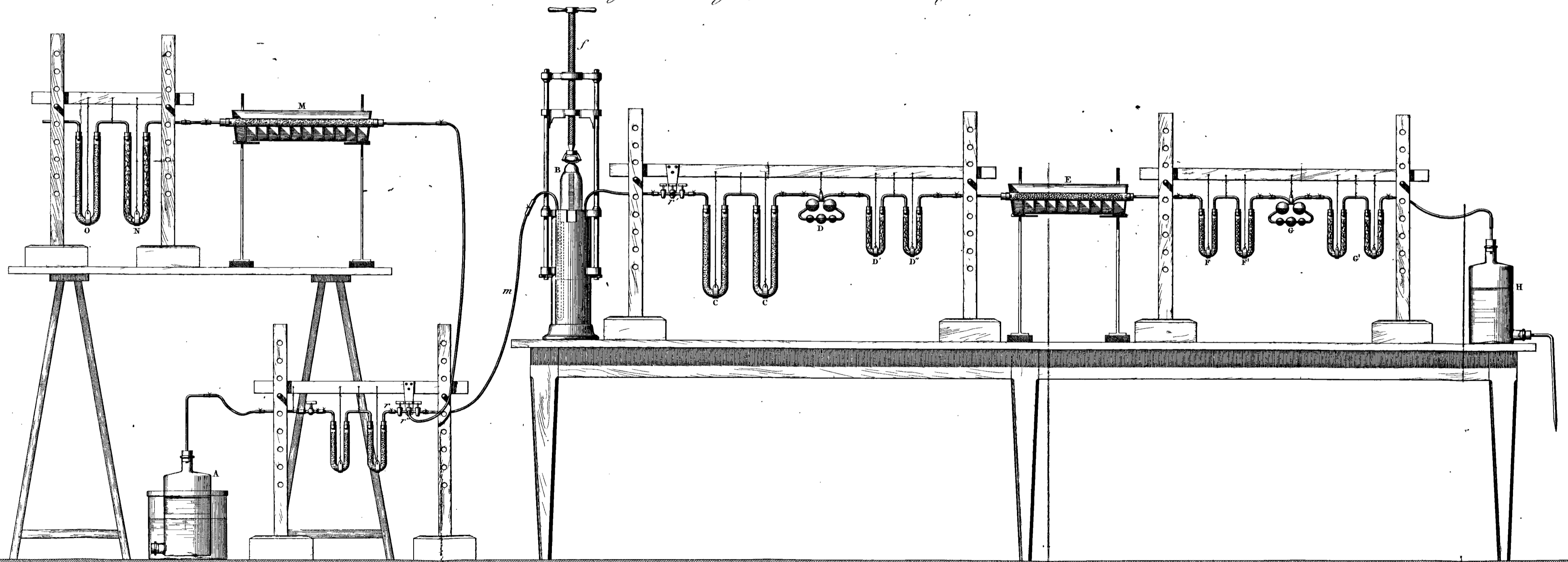
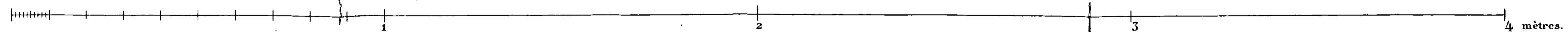


Fig. 2. *Analyse des gaz des Hauts fourneaux*



Echelle de 0^m 100 pour 1 mètre.



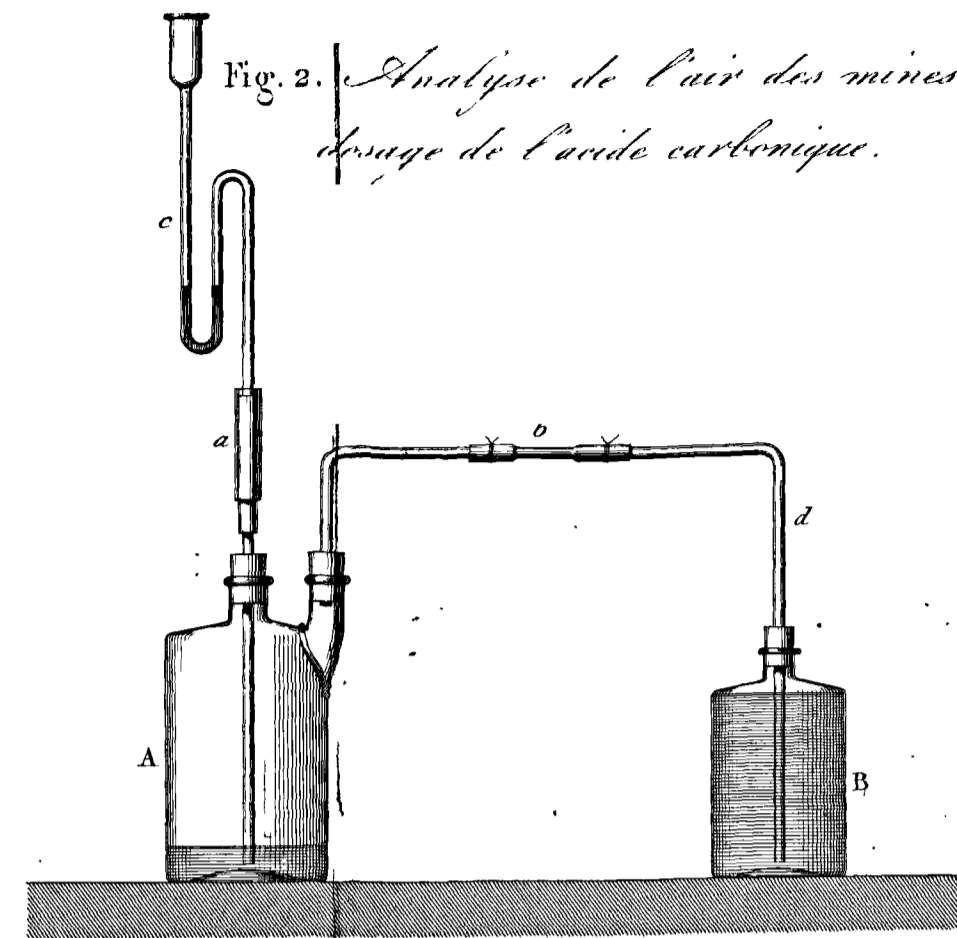


Fig. 3. Coupe du tube a.



Fig. 4. Analyse des gaz des sources minérales.

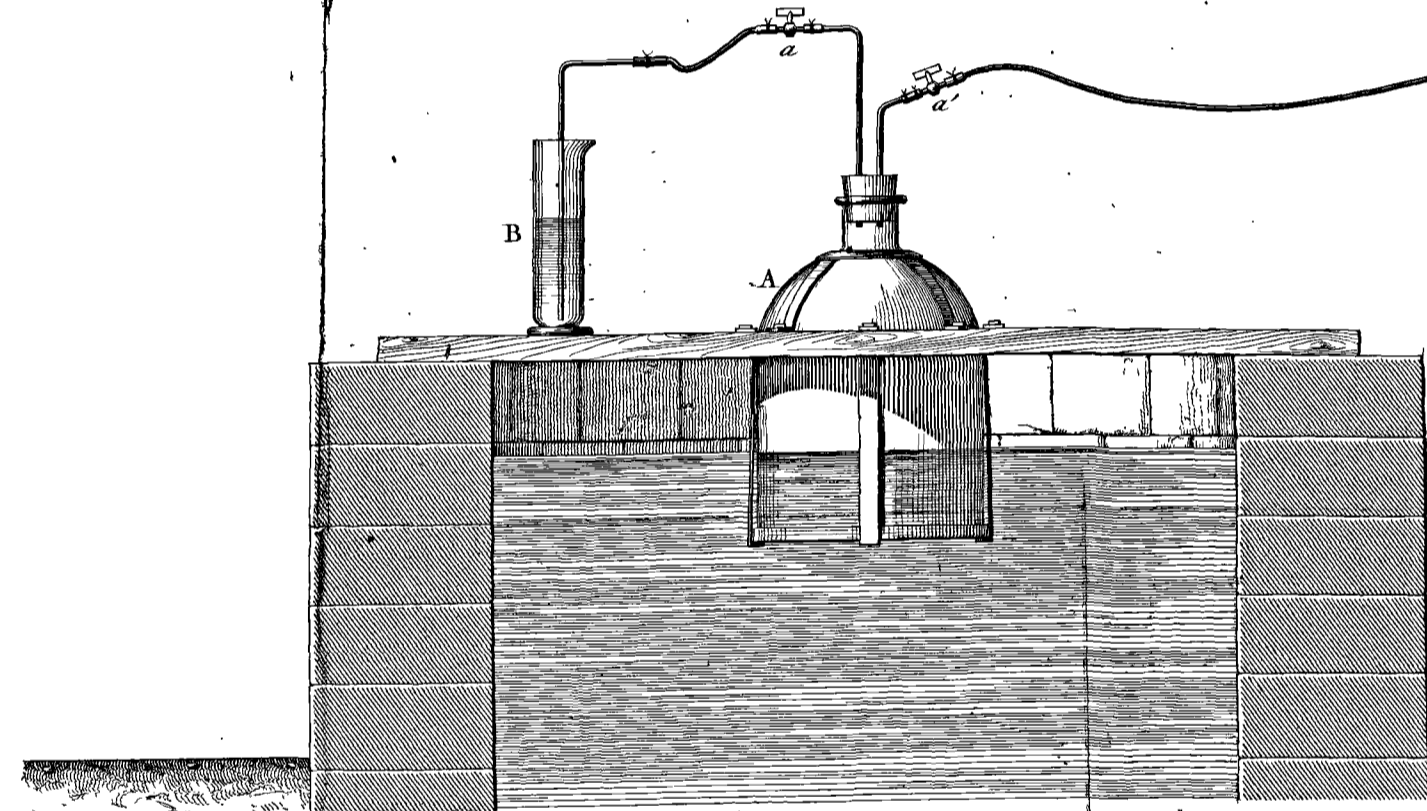
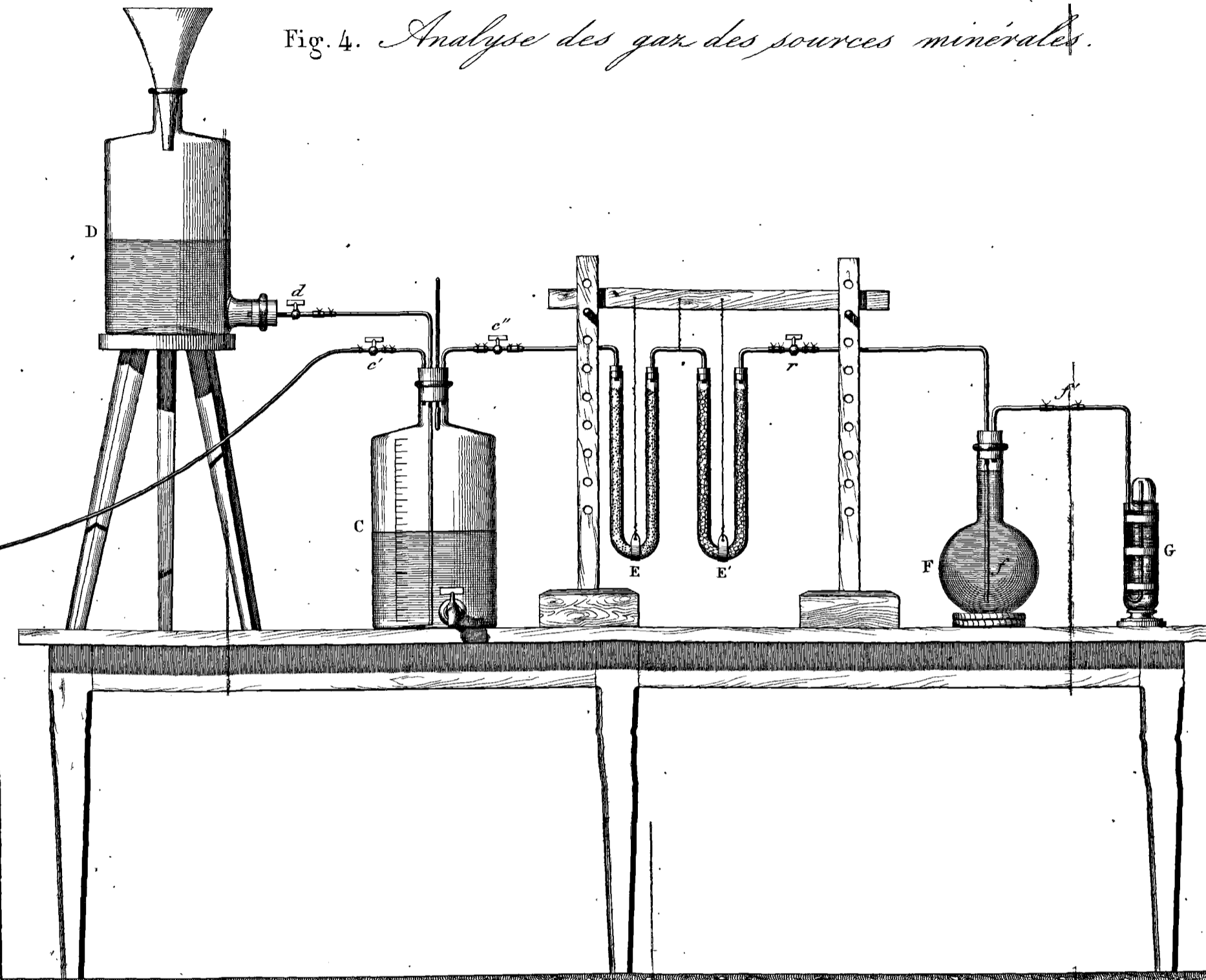
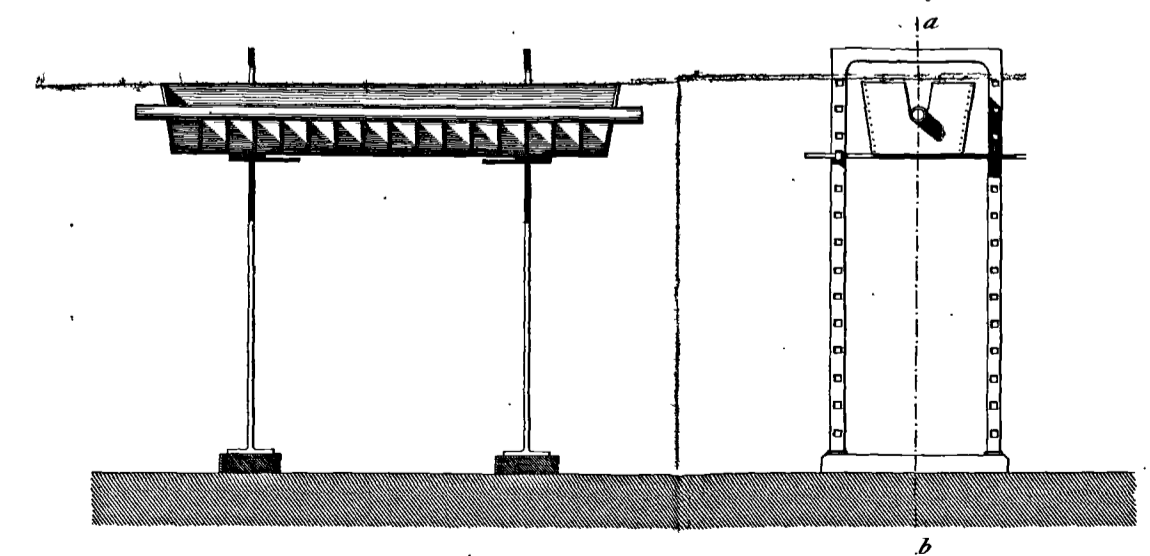
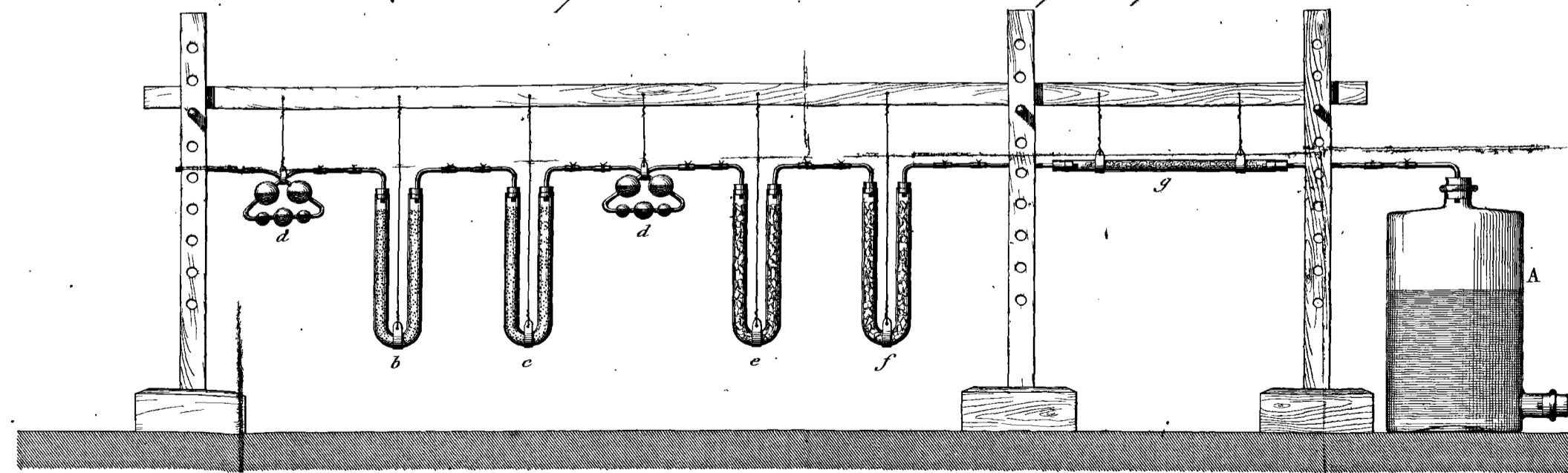


Fig. 1. Détermination de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau dans l'air atmosphérique.

Fig. 5. Disposition du support en fer pour les grilles en tôle.

Coupe suivant a b. Vue de front.



Echelle de 0^m 10 pour 1 mètre pour les Fig. 1, 4 et 5.

Echelle de 0^m 20 pour 1 mètre pour les Fig. 2 et 3.

