

MANUEL PRATIQUE
D'ESSAIS
ET DE
RECHERCHES CHIMIQUES

CONDREIL. — Typ. et ster. de CRÉTÉ.

MANUEL PRATIQUE
D'ESSAIS
ET DE
RECHERCHES CHIMIQUES

APPLIQUÉS

AUX ARTS ET A L'INDUSTRIE

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

PAR P. A. BOLLEY

PROFESSEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE ZURICH

Traduit de l'allemand sur la 3^e édition

ET AUGMENTÉ

PAR

L. A. GAUTIER

Docteur en médecine

Professeur de Sciences physiques au Collège de Melle (Deux-Sèvres).

AVEC 98 FIGURES DANS LE TEXTE

PARIS

F. SAVY, LIBRAIRE-ÉDITEUR

24, RUE HAUTEFEUILLE

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

PRÉFACE DU TRADUCTEUR

L'ouvrage dont nous offrons la traduction au public français a pour but de fournir aux chimistes, aux industriels et aux experts les moyens de découvrir les altérations et les falsifications des matières premières et des produits fabriqués; il apprend en outre à déterminer, à l'aide des procédés reconnus jusqu'à présent comme les meilleurs, la valeur des différentes substances employées dans les arts, l'industrie et l'économie domestique.

Ce qui précède suffit pour faire comprendre l'importance et l'utilité du *Manuel d'essais et de recherches chimiques* (*Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen*¹, troisième édition, Leipzig, 1865). Trois éditions qui se sont succédé rapidement démontrent éloquemment la faveur avec laquelle l'ouvrage du professeur *P. A. Bolley* a été accueilli par les chimistes et les industriels connaissant la langue allemande.

Persuadé que nous rendrions service au public français,

¹ Littéralement: *Manuel des essais chimico-techniques*.

en le mettant à même de faire usage de ce livre, et encouragé par l'analyse qu'en a donnée M. J. Nicklès dans le *Journal de pharmacie et de chimie* (juin 1867), nous nous sommes décidé à en entreprendre la traduction.

Le *Manuel d'essais et de recherches chimiques* était bien, au moment de la publication de sa troisième édition, aussi complet qu'on pouvait le désirer, mais les progrès accomplis par la science depuis 1865 nous ont mis dans la nécessité d'y apporter quelques modifications: aussi trouvera-t-on dans l'édition française un certain nombre de procédés qui ne sont pas mentionnés dans l'édition allemande; tels sont: recherche de l'acide cyanhydrique, par *Braun et Illasiwetz* (page 84); nouveau procédé pour déterminer la dureté des eaux, par *Fleck* (p. 98 et 99); recherche de l'acide silicique, par *Barfoed* (p. 143); recherche de l'acide sulfurique dans le vinaigre au moyen de l'iode et de l'amidon (p. 151); dosage du sulfure de sodium dans la soude brute, par *Verstraet* (p. 178); modification au dosage du zinc par les pesées, par *Jacob* (p. 264); dosage volumétrique du zinc dans les minerais, par *Galetti* (p. 266); nouveau procédé pour le dosage volumétrique du fer, par *C. Winkler* (p. 270); emploi du cadmium pour le dosage du cuivre à l'état métallique, par *A. Classen* (p. 311); nouveau procédé pour le dosage du bleu d'indigo, par *Ullgrenn* (p. 436); recherche des acides gras libres dans les huiles, par *Jacobsen* (p. 474); moyen pour distinguer l'huile de navette de l'huile de lin, par *Zabludowski* (p. 483); recherche de l'huile d'abricots dans l'huile d'amandes, par *Nicklès* (p. 484); dosage de l'essence de mirbane dans l'essence d'amandes amères, par *R. Wagner* (p. 505); essai des substances résineuses, par *Maxwell-Lyte* (p. 506); nouvelle méthode d'essai des huiles minérales, par *J. Salleron et V. Urbain* (p. 507); dosage de la résine

dans les savons résineux, par *Sutherland* (p. 544); recherche de l'alun dans le vin, par *F. Sestini* et *J. Romei* (p. 585); emploi de l'acide picrique pour reconnaître le sucre de raisin dans le sucre de canne, par *Braun* (p. 626); dosage de l'eau contenue dans la glycérine (p. 628); etc.

La plupart de ces méthodes nouvelles nous ont été indiquées par M. *Bolley* lui-même, qui a bien voulu nous communiquer les feuilles d'un journal ¹, où il les avait consignées dans l'intention de s'en servir pour une quatrième édition; les autres sont empruntées à d'autres journaux de chimie français ou allemands ².

Profitant de l'autorisation qui nous a été donnée par l'auteur d'apporter dans son livre tous les changements qui nous paraîtraient convenables, nous avons, dans le chapitre IV (Analyse des eaux), introduit un résumé aussi complet que possible de la méthode hydrotimétrique de MM. *Boutron* et *Boudet* (p. 100); dans le chapitre XXVII, à propos de l'essai du vin au moyen de l'alambic de *Salleron*, nous avons substitué à ce que dit l'auteur une description plus pratique du procédé, en y joignant la figure représentant l'appareil et la table des corrections relatives aux températures; nous avons également décrit et représenté à l'aide d'une gravure, l'ammonimètre de *Bobierre* (chap. XXXVI); nous avons ramené au système décimal les poids et les mesures qui ne se rapportaient pas à ce système; en outre, aux figures qui se trouvaient dans le texte allemand nous en avons ajouté quelques-unes empruntées aux *Traité d'analyse chimique qualitative et quantitative* de *Fresenius* (traductions de *C. Forthomme*, Paris, 1867, 2 vol. in-18 avec figures); enfin, nous avons dans le courant de

¹ Le *Schweizerische polytechnische Zeitschrift*, rédigé pour la partie chimique par le Docteur *Bolley*.

² Principalement au *Zeitschrift für analytische Chemie*, de *Fresenius*,

l'ouvrage mis des notes chaque fois que cela nous a paru nécessaire.

Pour terminer, disons que, pendant le cours de notre travail, M. *Bolley* a bien voulu, malgré ses nombreuses occupations, nous fournir tous les renseignements que nous lui avons demandés au sujet des passages qui ne nous paraissaient pas suffisamment clairs : nous sommes heureux de lui en témoigner ici notre plus vive reconnaissance.

DOCTEUR L. GAUTIER.

•
Août 1868.

MANUEL

D'ESSAIS ET DE RECHERCHES

CHIMIQUES

CHAPITRE PREMIER

DES OPÉRATIONS QUE L'ON EXÉCUTE POUR LES RECHERCHES
CHIMIQUES ET DES APPAREILS QU'ELLES NÉCESSITENT.

§ 1. Les moyens dont se sert la chimie pour produire des changements dans les corps, c'est-à-dire pour les rendre libres de leurs combinaisons, les faire passer dans d'autres états, les faire entrer dans de nouvelles combinaisons, etc., ont été de tout temps distingués en *procédés par la voie sèche* et en *procédés par la voie humide*. Dans ces derniers sont comprises les actions que l'on fait subir aux corps qui se trouvent à l'état de dissolution, tandis que par les premiers on soumet à l'influence de la chaleur les corps seuls ou mélangés avec d'autres substances. Les différentes espèces de procédés, que l'on peut diviser en les deux groupes que l'on vient de nommer, servent aussi bien pour *préparer* des substances simples ou des combinaisons chimiques, que pour les *reconnaître*, les *séparer* et en *déterminer la quantité*, ou, en d'autres termes, ces mêmes procédés sont usités dans la *chimie synthétique* comme dans la *chimie analytique*. Afin d'éviter les répétitions, nous réunissons ici dans un court aperçu les descriptions des *appareils* et des *manipulations* qui sont nécessaires pour exécuter les expériences indiquées dans cet ouvrage.

a. Des essais par la voie sèche.

§ 2. Ces essais s'exécutent en petit et le plus souvent uniquement dans le but de reconnaître la *qualité* des substances, sans s'occuper dans quelles proportions elles se trouvent mélangées ; tels sont :

a. Les **essais au chalumeau**. — Dans ceux-ci on augmente l'intensité de la flamme d'un bec de gaz, d'une bougie ou d'une

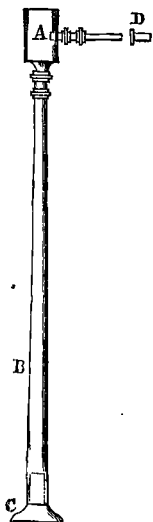


Fig. 1.

lampe, en poussant sur cette flamme un courant d'air, que l'on produit au moyen du chalumeau ; on dirige celle-ci sur l'échantillon de la substance à essayer, et en même temps on observe les phénomènes qui se produisent dans la substance ou dans la flamme (dans sa couleur).

Le chalumeau qui, au niveau de sa courbure, entre l'embouchure et l'extrémité opposée, est muni d'un renflement nommé réservoir à air A (fig. 1), doit être préféré à celui des ouvriers en métaux, lequel, simplement courbé, va en diminuant peu à peu de diamètre depuis l'embouchure jusqu'à l'autre extrémité, en affectant la forme conique. Une embouchure d'os ou de corne en forme d'entonnoir fatigue moins les muscles des joues et doit pour cela être préférée au simple tube de laiton B, ou à un tube de verre mastiqué sur celui-ci. Une pointe de platine percée dans le sens de sa longueur vaut mieux, à cause de sa durée plus grande, qu'un simple

trou dans le laiton. La largeur de l'orifice D doit être d'environ $1/10$ de millimètre.

La **lampe** propre pour l'usage du chalumeau peut avoir des formes très-diverses ; ce qu'il y a d'essentiel, c'est la douille, qui est destinée à recevoir la mèche ; il est très-convenable que celle-ci, pour une épaisseur pas trop petite, soit plate comme celle d'une lampe d'étude et ait une largeur d'environ 9 millimètres ou 12 millimètres. A la place de l'excellente lampe de Berzelius, qui consiste en une auge de laiton servant de réservoir à huile et susceptible d'être élevée ou abaissée sur la tige qui lui sert de support, on peut en employer une plus simple faite avec une

lame de laiton, et analogue à une petite lampe de cuisine munie d'un porte-mèche rectangulaire. Le combustible qui convient pour ces lampes est l'*huile de navette purifiée*. Du reste, on se sert aussi quelquefois pour les essais au chalumeau de mélanges d'esprit de vin et d'essence de térébenthine, ou de benzine, ou

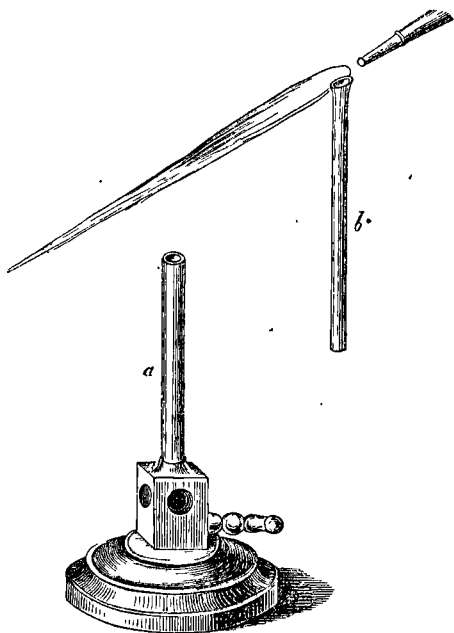


Fig. 2.

bien de la flamme d'une bougie, et, à la vérité, de grosses chandelles de suif de bonne qualité ayant environ 0^m,03 de diamètre sont très-propres pour cet usage. Dans les laboratoires qui possèdent des becs de gaz, on se sert avec beaucoup de succès de la lampe à gaz de *Bunsen* (fig. 2, a) munie d'un ajutage *b* tubulaire, aplati et coupé obliquement à la partie supérieure; on enfonce cet ajutage dans le tube de la lampe, et le gaz se dégage par l'ouverture en forme de fente.

Bunsen a encore indiqué un autre mécanisme de chalumeau disposé pour une flamme de gaz : il est construit comme le

montre la figure 6, page 9, seulement avec cette différence qu'il a des dimensions un peu plus petites et qu'à la place du soufflet on se sert de la bouche.

La première chose nécessaire, pour souffler au chalumeau, est de savoir diriger pendant longtemps sur l'objet une flamme d'une grande intensité et de la tenir immobile. L'extrémité de la pointe du chalumeau est maintenue horizontalement dans le plan du bord de la mèche, et l'air est poussé dans le tube à l'aide des joues complètement gonflées. L'inspiration de l'air se fait par le nez, sans cesser de souffler, et, par un mouvement du voile du palais, on maintient la bouche pleine d'air. On a besoin d'un peu de pratique pour produire, avec habileté et sans se fatiguer ou s'essouffler, un jet immobile et continu.

La flamme du chalumeau possède deux actions différentes. La partie brillante brûle d'une manière incomplète les principes combustibles de la substance éclairante, et c'est le carbone, qui se sépare (noir de fumée), qui donne à cette partie de la flamme la propriété de jeter un vif éclat. Nous avons par conséquent, dans cette partie de la flamme, une élévation de température, sans que l'air extérieur (l'oxygène) arrive en quantité suffisante ; car, si le contraire avait lieu, la combustion du carbone ne s'y ferait pas d'une manière incomplète. On désigne cette partie sous le nom de *flamme intérieure* ou *flamme de réduction*, parce que les principes non encore brûlés, en commun avec l'élévation de température, exercent une action réductrice, laquelle consiste à enlever l'oxygène aux corps oxygénés. Au contraire, la partie la plus extérieure de la flamme est très-chaude, et, là où l'air peut arriver facilement, la combustion se fait de la manière la plus complète ; un corps maintenu dans cette partie est par conséquent chauffé en présence de l'air, et il se trouve dans les conditions nécessaires pour absorber l'oxygène ; cette partie de la flamme s'appelle la *flamme extérieure* ou *flamme d'oxydation*.

Suivant la nature du corps à essayer ou suivant l'expérience à laquelle on veut le soumettre, on a à choisir le support sur lequel il doit être exposé à la flamme.

On a dans ce but les objets suivants :

1° **Charbon de bois.** Il doit être bien cuit, et, si c'est possible, de bois de sapin. On en prend un morceau un peu long et en forme de parallépipède ; à l'une de ses extrémités, sur une des faces parallèles autant que possible aux couches annuelles,

on pratique une petite excavation destinée à recevoir l'échantillon à essayer. On s'en sert comme support pour les réductions et aussi dans d'autres circonstances, où l'action réductrice du charbon ne nuit pas à l'expérience.

2° **Lame ou cuiller de platine.** Un petit morceau bien découpé d'une feuille mince de platine, plan ou bien concave à une extrémité, de manière à former une espèce de cuiller, et que l'on tiendra avec une pince, servira à la place d'un petit creuset, pour les expériences dans lesquelles on doit faire entrer la substance en fusion, sans que l'on ait besoin de la mettre en contact avec le charbon; — on l'emploie souvent aussi comme support d'une substance que l'on veut simplement chauffer sur la lampe à alcool, sans le secours du chalumeau.

3° **Fil de platine.** C'est un fil mince, recourbé en forme d'anneau à l'une de ses extrémités, que l'on emploie pour faire fondre des substances qui y adhèrent avec facilité; toutes les fois que l'on s'en sert on le nettoie avec soin.

4° **Pince.** L'espèce la plus convenable est celle (*fig. 3*) qui se termine, à l'une de ses extrémités, par des pointes de platine; elle doit, en outre, être construite de telle sorte qu'à l'état de repos elle se trouve fermée, et que par la pression exercée sur les

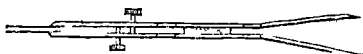


Fig. 3.

deux boutons on puisse la faire ouvrir en donnant aux pointes un certain degré d'écartement. Cette pince convient surtout pour saisir des corpuscules ténus dont on veut essayer la fusibilité, etc.

5° **Tubes ouverts.** Pour essayer, au milieu d'un courant d'air, la volatilité de certaines substances et les propriétés qui s'y rattachent. Ces tubes sont tenus un peu inclinés au-dessus de la flamme, de manière que la substance arrive à se trouver exactement dans la partie chaude, pendant que le tube maintenu obliquement est traversé par le courant d'air; souvent, dans ce cas, ce qu'il y a de mieux est de se servir d'une lampe à alcool, sans avoir recours au chalumeau.

6° **Petits tubes d'essai** fermés par un bout et à parois pas trop épaisses, comme ceux que l'on emploie fréquemment dans les expériences par la voie humide (voyez plus bas § 4). Souvent aussi, pour les chauffer, on ne se sert que de la lampe à alcool ou de la flamme du gaz, sans le secours du chalumeau. Il faut avoir soin de bien sécher ces tubes avant de s'en servir.

Les **phénomènes**, qui se produisent dans les essais au chalumeau et auxquels il faut faire attention, peuvent être partagés en les groupes suivants :

1° *Volatilité* sous l'influence de la chaleur. On recherche cette propriété *a* — dans un *tube fermé* (en présence d'une quantité d'air limitée); ou bien *b* — dans un *tube ouvert* (en présence d'une quantité d'air illimitée); il faut, dans ces cas, faire attention à la couleur, à l'odeur et aux autres propriétés physiques de la substance devenue volatile ou de la partie volatile de celle-ci : gouttelettes d'eau, taches métalliques, vapeurs, etc.; *c* — sur le charbon : il faut examiner les vapeurs qui se dégagent, ou bien l'efflorescence, ou *enduit*, qui se dépose sur le charbon, autour de l'échantillon; *d* — sur la lame de platine, où l'on peut observer facilement si la substance à essayer est complètement ou seulement en partie volatile.

2° *Fusibilité* : on l'essaye à l'aide de la pince de platine, et en se servant de fragments aussi minces que possible, lorsque les substances sont difficilement fusibles.

3° *Solubilité* dans les matières désignées sous le nom de flux : *borax, sel de phosphore, carbonate de soude* ; le plus souvent on recherche cette propriété au moyen de l'anneau de fil de platine, et l'on observe, si l'échantillon est transparent, comment il est coloré, s'il se boursoufle lorsqu'on le chauffe, etc.

4° *Action* du corps chauffé sur la flamme; quelques corps introduits dans la flamme du chalumeau, à l'aide de la pince, du fil, du charbon ou de la lame de platine, colorent la partie de la flamme, qui se trouve au-dessus d'eux, d'une manière si caractéristique, qu'ils peuvent être reconnus par ce phénomène.

5° *Changements dans la composition de la substance*. Ils sont de différentes espèces. *a* — Dans la flamme extérieure, la substance à essayer est complètement ou en partie oxydée, ce dont on s'aperçoit au changement de coloration qu'elle éprouve seule, ou bien qu'elle communique à l'un des flux désignés; ce phénomène peut aussi être indiqué par la volatilisation totale ou ^{*} particelle de la substance, si le produit d'oxydation est volatil; *b* — dans la flamme intérieure, beaucoup de combinaisons oxygénées sont réduites. Cela arrive avec les oxydes métalliques et les sels, surtout lorsqu'ils sont unis à des fondants, notamment avec le carbonate de soude, parce que la réduction, aussi bien que la fusion du métal sous forme de granules ou de pail-

lettes, se fait mieux, et, dans cet état, il est plus facile de reconnaître la substance. Dans les essais sur le charbon, il est souvent nécessaire, après l'expérience, de séparer la partie du charbon dans laquelle le fondant a pénétré, puis de l'écraser dans un petit mortier, d'ajouter de l'eau pour enlever les particules charbonneuses, qui sont plus légères, et enfin, de rechercher la nature des paillettes métalliques contenues dans le dépôt qui s'est formé au fond du mortier.

6° Pour les expériences que l'on veut faire sur une plus grande échelle, par la voie sèche, on a encore quelquefois besoin des objets suivants :

Creusets. On doit en avoir en platine, en porcelaine et en argile réfractaire mêlée avec du sable (creusets de Hesse) ou avec du graphite (creusets de Passau). Pour les recherches analytiques et pour les opérations qui s'y rattachent (décomposition par la chaleur, fusion, destruction des matières organiques, expulsion de l'eau, etc.), on se sert le plus ordinairement de creusets de porcelaine ou de platine. Les creusets de platine doivent être préservés du contact immédiat du charbon (parce qu'ils sont attaqués par la cendre), et, si l'on veut les chauffer dans un feu de charbon, il faut les placer dans un creuset d'argile. A la place des creusets de platine, on se sert souvent de petites capsules du même métal. Ces instruments sont trop connus pour qu'il soit nécessaire de les décrire ou d'indiquer la manière de s'en servir.

Fourneaux pour chauffer les creusets avec du charbon. On se les procurera dans le commerce, soit en argile, soit en tôle garnie à l'intérieur avec de l'argile ; on en trouvera de formes et de grandeurs très-variées.

Lampes. Outre la lampe destinée au chalumeau, on aura une lampe à alcool, de verre ou de fer-blanc, avec une mèche ordinaire, et, pour produire une plus forte élévation de température, une lampe à alcool munie d'un

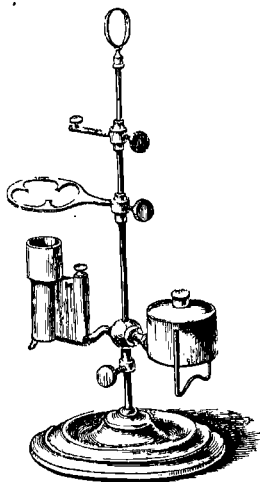


Fig. 4.

bec d'Argand, c'est-à-dire avec une mèche ronde et tubulaire, et que l'on trouve construite de différentes manières d'après les indications de Berzelius (fig. 4, de Deville, etc. Le bec de Bunsen, monté sur un support convenable (fig. 5, est maintenant la lampe

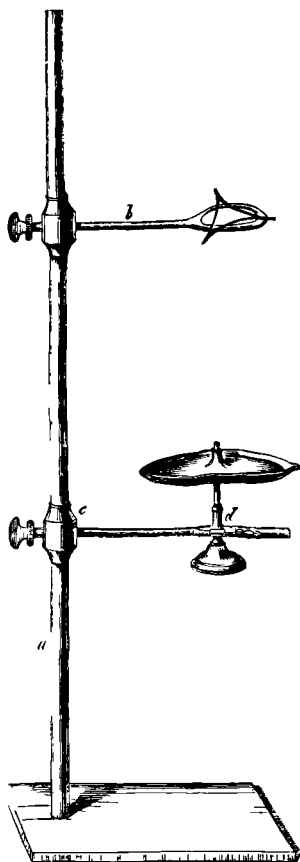


Fig. 5.

à gaz la plus employée pour les expériences chimiques. Pour obtenir une élévation de température plus grande, on peut se servir de la lampe à gaz et à soufflet de Bunsen (fig. 6. Le tube *a* consiste en deux douilles fixées l'une dans l'autre, dont l'une, l'intérieure, est unie avec le tube *b*, destiné au passage de l'air, et l'autre, l'extérieure, communique avec le tube *c* et avec le conduit du gaz à l'aide d'un tube de caoutchouc. Le courant d'air est produit au moyen d'un soufflet, par exemple, celui d'une table à souffler le verre, et il forme la partie interne du courant gazeux.

Pour les expériences avec les creusets et le feu, nous citerons comme accessoires les *pincettes*, les *supports* pour les creusets ou les capsules, les *agitateurs*, etc.

b. Les **essais** avec la **coupelle** et le **moufle**, pour déterminer la quantité de métal précieux contenue dans les alliages d'or et d'argent, rentrent aussi dans les essais par la voie sèche. Il faut pour cela le fourneau à essais ou à mouffles, en tôle enduite avec de l'argile. Ce fourneau, ordinairement quadrangulaire, est surmonté d'un dôme en forme de

pyramide, sur lequel se trouve une cheminée verticale que l'on peut enlever facilement. A une certaine distance au-des-

sus de la grille, sont établies dans le fourneau des tringles de fer horizontales sur lesquelles le *moufle* doit être placé. Entre la grille et la face inférieure du moufle, ainsi qu'au-dessus de celui-ci, le fourneau est muni de plusieurs portes en tôle, afin de pouvoir régulariser le tirage. Le moufle (*fig. 7*) est un vase demi-cylindrique analogue à un four, en argile ou en fer, ordinairement de 15 à 30 centimètres de long, et haut de 7 à 8 centimètres; le côté postérieur est fermé et l'antérieur est ouvert, mais celui-ci peut être fermé avec une porte. Le moufle est placé dans le fourneau, de telle sorte que l'ouverture antérieure tombe dans le plan d'une paroi verticale du fourneau. Devant le moufle, à la hauteur de sa base, le fourneau porte quelques tringles horizontales, afin de pouvoir y placer une feuille de fer-blanc, qui est pour ainsi dire le prolongement du fond du moufle à l'extérieur.

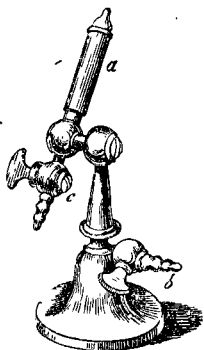


Fig. 6.

L'échantillon de métal placé dans la *couppelle* est introduit dans le moufle. La *couppelle* (*fig. 8*) est une petite capsule faite avec un mélange légèrement mouillé de cendre d'os et de cendre de bois en poudre fine, et auquel on donne la forme voulue en le comprimant dans un moule de laiton tourné (*nonne*), au moyen d'une étampe également en laiton (*moine*). On remplit le moule avec le mélange de cendres, puis on y pose l'étampe dont la partie inférieure est hémisphérique, et, avec quelques coups de marteau, on donne de la cohésion à la poudre.

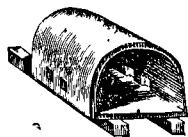


Fig. 7.

Pour d'autres opérations, on peut aussi employer le fourneau à moufles, par exemple, pour les fusions, les grillages, etc., et dans ces cas des capsules peu profondes ou *téts à rôtir* servent pour recevoir la substance.



Fig. 8.

b. Des essais par la voie humide.

§ 3. Ils se divisent :

I. En opérations qui ont pour but de dissoudre les sub-

stances à essayer. — Dans beaucoup de cas, pour les essais par la voie sèche, de même que pour ceux par la voie humide, la première chose que l'on a à faire doit être de convertir avec soin la substance en une poudre très-fine. On se sert pour cela de mortiers d'acier, d'agate et de porcelaine; on emploie les premiers seulement pour les minéraux durs; quant aux derniers, ils sont suffisamment connus. Il est quelquefois utile de laver la poudre; dans les chapitres où il est question de recherches pour lesquelles cette opération est nécessaire, on indiquera la manière de l'exécuter.

Parmi les dissolvants, les uns n'exercent sur la nature chimique de la substance aucune modification, et par conséquent ne peuvent dissoudre que les corps qui sont solubles par eux-mêmes, les autres font passer à l'état soluble les corps à essayer, par suite d'une transformation chimique qu'ils leur font éprouver.

Nous indiquerons surtout l'eau et l'esprit de vin, parmi les acides, l'acide chlorhydrique, l'acide azotique, l'eau régale, qui est un mélange de ces deux corps, l'acide sulfurique, l'acide acétique, et enfin les dissolvants alcalins, la potasse caustique ou à sa place la soude et l'ammoniaque caustiques. Toutes ces substances sont étudiées avec détails dans le chapitre II : Réactifs.

La manière dont les dissolutions sont faites dans ces liquides est variable : ainsi, on opère soit sans le secours de la chaleur,

soit en employant celle-ci. Les vases où ordinairement on effectue les dissolutions, notamment celles pour lesquelles on se sert de liquides bouillants, sont les suivants :

1° Capsules de porcelaine, elles sont suffisamment connues;

2° Matras à parois aussi minces que possible pour supporter plus facilement l'action de la chaleur (fig. 9).

3° Tubes d'essais en verre blanc, d'environ 18 centimètres de long et d'un diamètre de 7 à 11 millimètres; la partie inférieure fermée à

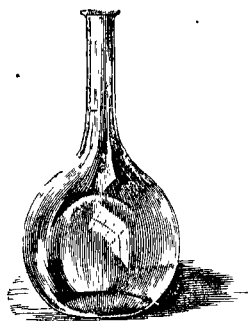


Fig. 9.

la lampe est refroidie aussi lentement que possible, de manière à pouvoir supporter facilement l'action de la chaleur et le refroidissement (fig. 10).

Suivant la nature du corps à dissoudre et suivant la quantité dont on dispose, on choisit l'un ou l'autre de ces vases. Dans les expériences sur une petite échelle, on se sert pour chauffer ceux-ci d'une petite lampe à alcool.

Quelques substances, qui résistent à l'action des dissolvants indiqués précédemment, doivent être *désagrégées*; les cas où cette opération doit être exécutée se présentent rarement dans les recherches technologiques. Dans le chapitre III, qui traite de la marche systématique de l'analyse qualitative, on sera guidé à ce sujet.

II. D'autres opérations consistent à mettre la substance en contact avec les corps nommés réactifs, à observer leur action et à mettre à profit les changements produits pour des recherches ultérieures,

On peut se servir de deux manières différentes des changements qu'éprouve un corps (ou sa dissolution) par l'action chimique des autres réactifs, que l'on met en sa présence : 1° pour reconnaître seulement *de quoi* est composé le corps que l'on examine ; 2° pour apprendre *quelle quantité* de chacun des éléments, que l'on y a découverts, s'y trouve contenue. La chimie analytique se proposant deux buts différents, ses opérations se divisent en *opérations qualitatives* et en *opérations quantitatives*. Pour les essais dans lesquels on ne connaît ni la composition du corps examiné, ni la proportion des substances qui le constituent, l'analyse qualitative précède l'analyse quantitative.

§ 4. Dans les **essais qualitatifs**, pour reconnaître l'action des réactifs sur le corps à essayer, s'il paraît convenable de soumettre à l'analyse une grande quantité de liquide, on se sert de verres à pied de forme conique, ou bien, pour de petites quantités de liquide et si l'on veut faire bouillir ce dernier, on emploie des tubes d'essais, comme ceux qui ont été indiqués pour les dissolutions : on doit en avoir un certain nombre, douze environ, réunis sur un support approprié à cet usage (*fig. 10*) ; ou bien, enfin, si l'on ne dispose que d'une toute petite quantité de substance, on se sert de verres de montre.

Les **phénomènes** que l'on a à observer, lorsqu'on mêle ensemble les liquides — celui que l'on veut essayer et le réactif — sont les suivants :

1° *Effervescence*, qui n'est autre chose qu'un dégagement de gaz se manifestant par l'ascension de bulles gazeuses ;

2° *Changements de couleur* ;

3° *Précipités*, phénomènes caractérisés par un trouble apparaissant dans les liquides ou par la séparation complète d'un corps solide ; par leur couleur et leurs autres aspects (ils sont flocon

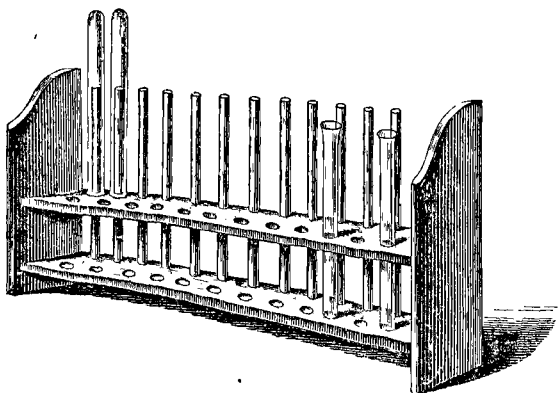


Fig. 10.

neux, granuleux, caillebotés, etc.), ou bien parce qu'ils se dissolvent lorsqu'on ajoute d'autres réactifs. Ces précipités sont caractéristiques, et ils fournissent des indications sur les corps à essayer.

Quelques autres opérations et appareils peu nombreux, qui sont nécessaires pour les essais qualitatifs, la filtration par exemple, sont étudiés dans les pages suivantes.

§ 5. Dans les **essais quantitatifs**, on doit distinguer deux méthodes générales essentiellement différentes : l'*analyse à l'aide des pesées* et l'*analyse volumétrique*. Dans la première, les déterminations de quantité s'effectuent en séparant et en pesant la substance exactement à l'état où elle existe dans la combinaison à analyser, ou bien à un état différent, de telle sorte que la composition du corps séparé étant connue, on peut par le calcul déduire de celle-ci le poids de la substance soumise à l'essai. Ces sortes de séparations sont effectuées en produisant dans les corps à isoler les uns des autres des états d'agrégation différents, et en effet on les sépare : 1° sous forme gazeuse, des solides et des liquides ; 2° à l'état solide, des liquides.

Pour atteindre le premier but, on emploie la **distillation**, c'est-à-dire la volatilisation d'une substance par la chaleur, et, dans quelques cas, on condense et on recueille celle-là dans une

partie de l'appareil maintenue à une basse température. Dans d'autres cas, la substance volatilisée reste sous forme gazeuse et, après l'opération, on en détermine le volume ; cela se fait rarement dans les recherches technologiques. Pour des distillations en petit, l'appareil le plus ordinaire se compose d'une *cornue de verre* et d'un *réipient* (fig. 11). La cornue *a* (avec ou sans tubulure, laquelle

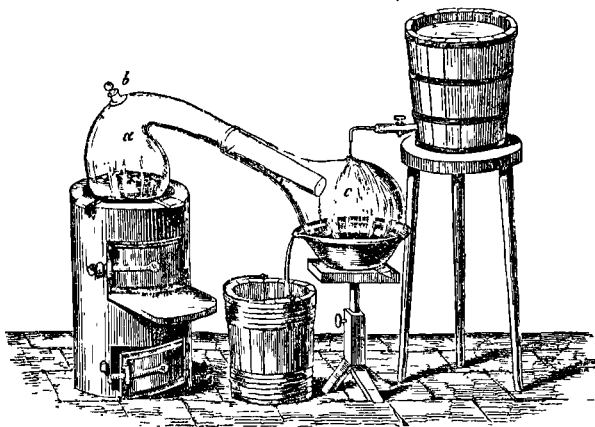


Fig. 11.

n'est autre chose qu'une ouverture que l'on ferme avec un bouchon de verre *b*) est *chauffée* au moyen d'une lampe ou d'un feu de charbon (fréquemment, pour éviter que la cornue ne se brise, on la fait reposer sur un morceau de toile métallique, de telle sorte que la flamme de la lampe ne peut pas être en contact immédiat avec le verre, ou bien on la place dans un vase en fer, de manière qu'entre celui-ci et la cornue, il reste un intervalle, que l'on remplit avec du sable sec — c'est-à-dire dans un bain de sable), et le réipient *c* est refroidi. (Dans ce but, on l'enveloppe avec du papier ou avec un linge humide, et on fait couler goutte à goutte de l'eau sur la paroi externe ; ou bien, on le place dans une terrine remplie avec de l'eau froide.)

Si, avec ces moyens simples, le refroidissement ne peut pas être obtenu d'une manière suffisamment complète, de telle sorte que l'on ait à craindre que les parties restées à l'état gazeux ne soient perdues, on place un *réfrigérant* (fig. 12) entre la cornue et le réipient. Le réfrigérant est un tube de verre d'une

longueur de 75 centimètres à 1 mètre, contenu dans un cylindre de fer-blanc, d'un diamètre à peu près double, mais un peu plus court, et dans lequel on verse de l'eau froide, qui peut être constamment renouvelée. On peut, à la place du tube de fer-blanc, se servir d'un tube de verre dans lequel le tube plus étroit est fixé au moyen de bouchons. On peut aussi quelquefois rem-

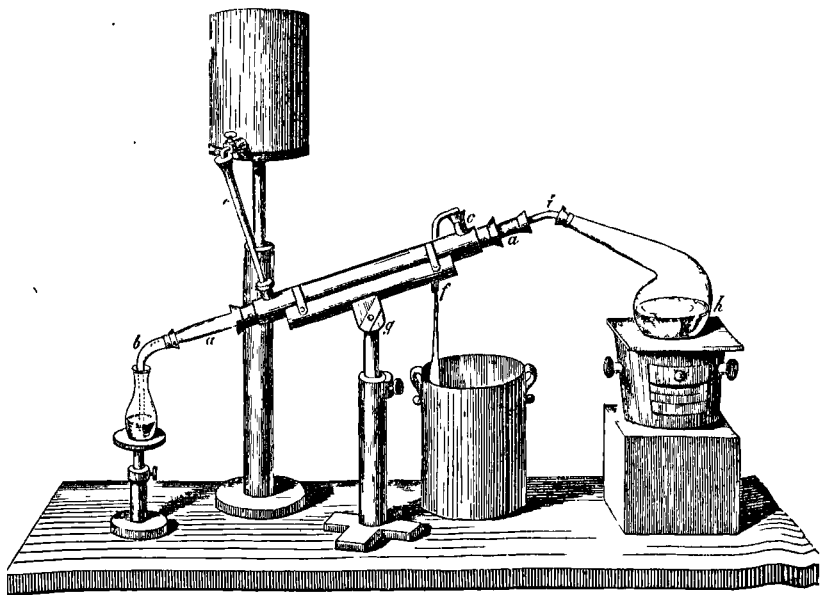


Fig. 12.

placer la cornue par un matras ou un ballon sphérique (fig. 13).

Pour les expériences sur une plus grande échelle, au lieu d'un appareil de verre, si les propriétés chimiques de la substance à essayer le permettent, on se sert d'un alambic étamé, muni d'un chapiteau et d'un réfrigérant, et devant lequel on peut placer un récipient convenable.

La figure 14 représente un appareil de ce genre disposé pour être chauffé avec de l'esprit de vin, et tout à fait suffisant pour les recherches chimiques. Souvent on doit examiner avec soin, peser, etc., ce qui reste dans la cornue, ou plus fré-

quemment la substance volatilisée; on sera guidé à ce sujet dans les cas particuliers.

Lorsqu'on ne doit pas recueillir le produit volatilisé, mais seulement s'en débarrasser, on se sert de vases ouverts (capsules), et l'opération se nomme **évaporation**. On emploie pour cela le feu de charbon à nu, la flamme de l'esprit de vin, du gaz, si on l'a à sa disposition, ou le bain-marie (c'est un vase contenant de l'eau en ébullition dont la vapeur sert comme moyen de chauffage; il s'emploie, sous les formes les plus variées, dans tous les cas

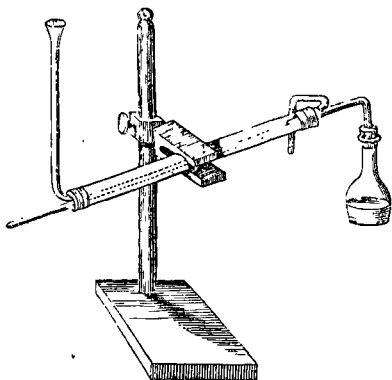


Fig. 13.

où l'on doit éviter une élévation de température au-dessus de 100° centigrades), ou bien le bain de sable (lequel consiste en une écuelle ou un vase plat contenant du sable grossier, qui acquiert et communique au vase, qui le touche, la température du feu placé au-dessous), rarement le bain d'huile ou les bains métalliques, etc.

Pour séparer les corps solides des liquides, on se sert la plupart du temps de la **filtration**.

On a besoin pour cela: 1° d'entonnoirs de verre: ceux-ci doivent avoir un angle d'environ 60°, et le tube ne doit pas aller

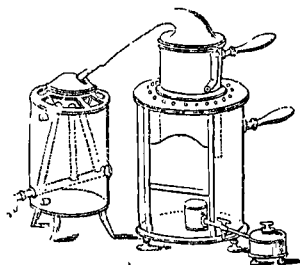


Fig. 14.

en diminuant jusqu'à l'extrémité, de manière à se terminer en pointe, mais avoir partout le même diamètre. Ordinairement la capacité des entonnoirs employés pour les travaux de chimie analytique ne dépasse pas 60 centimètres cubes; ceux qu'on emploie plus fréquemment ont une capacité moitié moindre.

2° De *filtres*; on les fait avec du papier blanc non collé, qui

doit, lorsqu'on le brûle, ne fournir qu'une petite quantité de cendres, et qui, sans être trop mince, doit laisser passer rapidement les liquides. On distingue les filtres lisses, qui touchent partout la paroi conique de l'entonnoir, et les filtres anguleux, qui, pliés en zigzag, ne sont en rapport avec la paroi de l'entonnoir que par leurs angles extérieurs. Dans les deux cas, le bord du papier ne doit pas dépasser celui de l'entonnoir, afin que l'on puisse couvrir le tout avec une plaque de verre s'appuyant sur le bord de l'entonnoir. Lorsque dans un essai quantitatif, où quelquefois le filtre avec son contenu est chauffé dans un creuset de platine jusqu'à la combustion du premier, il est nécessaire de connaître le poids de sa cendre, afin de pouvoir le retrancher du poids total, on fait avec le même papier deux filtres d'égales dimensions, on brûle l'un d'eux sur le couvercle d'un creuset de platine, puis on détermine le poids de la cendre et l'on considère ce poids comme égal à celui de la cendre de l'autre. Afin de pouvoir couper les filtres avec des dimensions aussi égales que possible, on se sert de moules de fer-blanc ayant la forme d'un quart de cercle et dont les bords correspondants aux rayons sont relevés de manière à former une sorte de paroi. On en a plusieurs, suivant la grandeur des filtres que l'on veut employer. L'angle droit du papier plié en deux est mis en rapport avec l'angle du moule correspondant au centre du cercle et le bord est retranché avec des ciseaux bien coupants, de telle sorte que la feuille dépliée offre l'aspect d'un cercle.

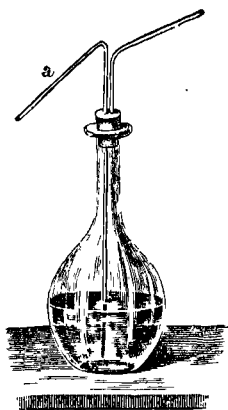


Fig. 15.

Lorsque le liquide avec le corps solide, duquel il doit être séparé, a été versé dans le filtre, et que le premier s'est écoulé, il est nécessaire d'enlever par le lavage toutes les particules, qui adhèrent encore au papier ou aux parties solides. On se sert pour cela de l'appareil désigné sous le nom de *fole à jet*; celle-ci est munie d'un bouchon percé de deux trous destinés à recevoir deux tubes de verre disposés comme le montre la figure 15. Lorsqu'on veut s'en servir, on souffle dans le tube recourbé à angle obtus, et, de cette

façon, l'eau est poussée sous forme d'un filet mince vers l'autre tube *a* étiré en pointe et terminé par une ouverture très-étroite. Le filet d'eau est dirigé tout autour de la paroi du filtre, et le liquide, qui s'écoule goutte à goutte, est examiné de temps en temps pour savoir s'il ne contient plus que de l'eau. Dans ce but, on laisse tomber de l'entonnoir une goutte de liquide sur une lame de platine bien propre, et sur celle-ci, soumise à l'action de la chaleur, il ne doit pas rester de résidu. Ou bien, si le corps qui se trouve en dissolution, et que l'on veut enlever par le lavage, est volatil, on ajoute à quelques gouttes du liquide, qui s'écoule et que l'on fait tomber dans un petit tube d'essai, un réactif approprié, au moyen duquel on s'assure de la présence ou de l'absence de la substance en question.

Lorsque l'opération du lavage ou purification est achevée, et si l'on doit peser le contenu du filtre, il est nécessaire de le soumettre à la dessiccation.

La **détermination du poids se fait**, soit avec le filtre et son contenu (duquel il faut retrancher le poids du filtre), seulement bien desséchés, ou bien après avoir brûlé le filtre et *chauffé le contenu au rouge*; on sera guidé à ce sujet dans chaque cas particulier.

Dans le premier cas, on a besoin d'un appareil pour effectuer complètement et sûrement la dessiccation. La température nécessaire pour cette opération ne s'élève jamais, dans les recherches technologiques, au-dessus de celle de l'ébullition de l'eau. Le *bain d'air chauffé avec de l'eau* ou l'*étuve* (fig. 16), formé de deux boîtes de cuivre fixées l'une dans l'autre, laissant entre elles un espace de 1 centimètre 1/2 et soudées ensemble du côté de la porte, par l'intermédiaire d'une bande de même métal, est l'appareil que l'on emploie ordinairement pour ces sortes de dessiccations; en plaçant le tout sur le feu, on porte à l'ébullition l'eau contenue entre les deux boîtes, tandis que le corps à dessécher est introduit dans la boîte intérieure. Il faut avoir soin de maintenir constamment de l'eau (que l'on verse par l'ouverture *b* pratiquée à la partie supérieure) dans l'intervalle des deux boîtes. On peut aussi, pour produire une température

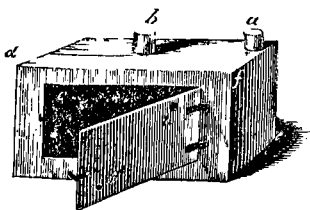


Fig. 16.

plus élevée, remplir d'huile l'espace contenu entre les deux boîtes ; dans ce cas, il ne faut pas négliger d'enfoncer un thermomètre dans l'ouverture *a*, qui se trouve à l'un des angles de la face supérieure, afin de pouvoir observer la température. A la place de cet appareil, on peut en employer un autre, désigné sous le nom

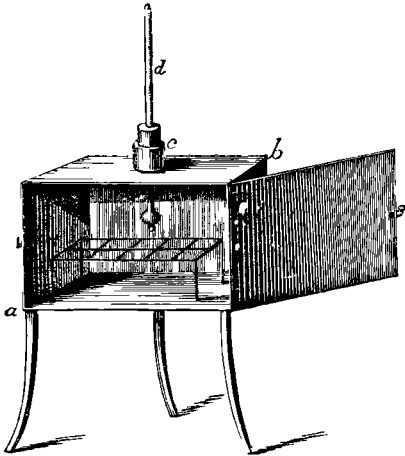


Fig. 17.

de *bain d'air* (fig. 17), qui n'est autre chose qu'une boîte de fer-blanc un peu fort, de la même forme que l'étuve, mais sans avoir de doubles parois ; on le place au-dessus d'une petite lampe à gaz ou alcool, et on le munit d'un thermomètre *d*. A environ 3 centimètres du fond de cette boîte, se trouve un support en fils métalliques *e* sur lequel on pose les objets à dessécher contenus dans une

capsule. Il faut avoir la précaution d'enlever fréquemment le corps soumis à la dessiccation pour le porter sur la balance, jusqu'à ce qu'on se soit assuré qu'il ne diminue plus de poids.

Si un précipité, qui a été rassemblé sur le filtre, ne doit pas être simplement desséché, mais *chauffé au rouge*, on opère le plus ordinairement de la manière suivante : après l'avoir desséché, on le fait tomber, en prenant les précautions nécessaires pour ne pas en perdre, dans un creuset de platine ou de porcelaine, on coupe le filtre en quatre ou cinq morceaux avec les particules de précipité qui y sont adhérentes, on les brûle les uns après les autres sur le couvercle renversé du creuset, que l'on chauffe avec la lampe à alcool, puis on ajoute le résidu dans le creuset, et l'on chauffe. Pour connaître le poids de la cendre du filtre, on brûle un autre filtre d'égale grandeur, et l'on pèse la cendre qu'il laisse, puis on retranche le poids de celle-ci du poids de la matière contenue dans le creuset chauffé. La pesée des précipi-

tés, etc., ne doit avoir lieu qu'après que ceux-ci sont complètement refroidis. Afin qu'ils n'attirent pas l'humidité, on les place, pendant tout le temps qu'ils mettent à se refroidir, dans un exsiccateur ou sous une cloche de verre avec du chlorure de calcium.

Dans les essais quantitatifs, l'exactitude du résultat dépend naturellement en grande partie des pesées; c'est pourquoi, de même que l'instrument doit être aussi exact que possible, de même aussi il doit autant que possible être manié suivant les règles. Cependant, dans la plupart des recherches technologiques, il n'est pas nécessaire d'avoir des balances de précision, comme celles qui sont employées dans certains travaux, afin d'arriver à des résultats scientifiquement exacts. Des balances, qui pour une charge de 30 grammes dans chaque plateau, accusent encore 2 milligrammes et qui sont munies d'un arrêt et d'un fléau en laiton massif d'environ 20 à 25 centimètres de long appuyé sur un support, sont tout à fait suffisantes pour la plupart des travaux. Il est vrai que pour quelques recherches il est nécessaire d'avoir des balances d'une force et d'une sensibilité plus grandes. Dans les essais technologiques on a quelquefois à faire de plus fortes pesées, pour lesquelles une bonne balance à tare comme celle qu'emploient les pharmaciens, est tout à fait convenable.

Les poids que l'on préfère à tous les autres, sont les poids français divisés d'après le système décimal, c'est-à-dire les sous-multiples et les multiples du gramme, aujourd'hui employés pour tous les travaux chimiques et qui sont aussi en usage dans beaucoup d'établissements allemands.

On a besoin d'un poids de 50 grammes, de 2 de 20 grammes, de 1 de 10 grammes, de 1 de 5 grammes, de 2 de 2 grammes et de 1 de 1 gramme; ces poids sont en laiton. Parmi les sous-multiples du gramme il est nécessaire d'avoir (il est préférable que ceux-ci soient en platine):

2 poids de 5 décigrammes	= 1/2	gramme	= 0 ^{gr} ,5
6 " " 1 " "	= 1/10	de gramme	= 0,1
12 " " 1 centigramme	= 1/100	"	= 0,01
2 ou 3 " " 5 milligrammes	= 1/2	centigramme	= 0,005
6 ou 8 " " 1 " "	= 1/1000	de gramme	= 0,001

Avec ces poids, on peut exécuter toutes les pesées comprises entre 1 milligramme et 50 grammes, et il faut pendant ces opérations prendre quelque attention pour que les poids d'un petit volume ne viennent pas à se perdre.

Pour les pesées sur une plus grande balance, on a encore besoin : d'un poids de 100 grammes, de 2 poids de 200 grammes, de 2 poids de 500 grammes, d'un poids de 1 kilogramme ou 1000 grammes. — On trouve maintenant chez presque tous les mécaniciens et les marchands d'instruments de chimie ces assortiments de poids, renfermés dans un étui approprié.

Pour des pesées plus fortes, il peut fréquemment arriver que, si l'on n'a pas de poids français sous la main, on soit obligé, d'opérer avec le poids civil propre au pays et de ramener par le calcul le résultat au système français. De même aussi il arrive fréquemment, notamment aux pharmaciens, que pour de petites pesées on soit obligé de se servir du poids médicinal. Des tables donnant la valeur des différents poids civils et médicaux se trouvent dans l'appendice.

Indépendamment de la balance et des poids, on a souvent besoin d'un corps assez lourd pour faire la tare des vases vides, etc. Une petite capsule ou, pour de petites charges, un verre de montre contenant de la cendrée convient parfaitement pour cela.

Au sujet de la pesée, nous ferons seulement remarquer qu'il faut la mener à sa fin en perdant le moins de temps possible et que, lorsqu'on se sert d'une balance de précision, il est nécessaire de mettre celle-ci au repos avant chaque addition ou soustraction de poids.

Le *liquide* provenant de la filtration d'un précipité, avec l'eau, qui a servi à laver ce dernier, doit être rassemblé dans un vase placé au-dessous du filtre. Pour cela, on peut aussi bien se servir de vases en forme de ballons que de verres suédois, qui sont extrêmement commodes et indispensables dans les laboratoires de chimie ; ils sont cylindriques, et leur bord est renversé dans toute son étendue, afin de pouvoir verser commodément le liquide qu'ils renferment. Ils ont en outre un fond peu épais, de sorte qu'ils supportent facilement l'action de la chaleur, et ils peuvent être employés pour chauffer et faire bouillir les liquides.

§ 6. Les **analyses par les mesures**¹, désignées aussi sous le

¹ A la rigueur c'est ici que devraient être placés les différents procédés employés pour l'analyse des mélanges gazeux ; mais les cas, où, dans les recherches technologiques, on a à analyser (à mesurer) des gaz, sont si peu nombreux qu'il est plus convenable d'indiquer dans les endroits, où il sera question d'analyses de ce genre, les appareils nécessaires pour cela, ainsi que la manière d'opérer.

nom d'**analyses volumétriques** ou à l'aide des **liqueurs titrées**, se distinguent des analyses par les pesées, par la facilité et la rapidité de leur exécution, mais elles ne peuvent être employées que dans un nombre de cas limité.

Le principe fondamental de toutes ces méthodes de détermination est le suivant : la dissolution *titrée* d'un réactif, c'est-à-dire une dissolution dont la quantité de substance agissante qu'elle contient est exactement connue, renferme à volume égal une égale quantité de cette substance. Cette liqueur ajoutée à la dissolution d'un corps à analyser y occasionne *certaines changements*, lesquels se manifestent aussitôt que la liqueur titrée a été versée en quantité déterminée. On cesse d'ajouter la liqueur titrée, on note exactement le volume que l'on a employé, et, comme on sait quelle quantité de réactif elle tient en dissolution, on arrive à connaître, par la *quantité du réactif employé*, combien le liquide analysé renferme de cette substance, qui a été modifiée par l'action de la liqueur titrée. Pour exécuter des dosages de ce genre, on n'a par conséquent qu'à déterminer des volumes et pas des pesées à exécuter.

Les **phénomènes** produits par les liqueurs titrées sont les suivants :

1° *Saturation*. C'est-à-dire que les propriétés des acides sont détruites par l'addition de dissolutions titrées de corps basiques, et celles des bases solubles (alcalis) par l'addition d'acides titrés.

2° *Précipitation*. Dans la dissolution d'un corps à essayer *a*, un précipité est produit par l'addition d'un liquide titré *b*, tant que *a* est encore en dissolution, c'est-à-dire tant que *b* n'aura pas été ajouté en quantité suffisante.

3° *Oxydations et réductions*. Un corps *a* en dissolution est, par l'addition d'une solution titrée *b*, soit oxydé, soit réduit. Pour produire ce changement d'une manière complète, une quantité déterminée de *b* est nécessaire.

Par conséquent dans ces analyses, il faut bien faire attention au moment où : 1° la saturation, 2° la précipitation, 3° l'oxydation et la réduction sont complètes; dans ce but, les signes, qui servent à faire reconnaître la fin de ces différents phénomènes, sont indiqués pour chaque cas particulier. Outre l'observation exacte de ce moment, il y a encore à résoudre deux problèmes dans cette espèce d'analyse.

§ 7. 1° **Faire avec soin la préparation des liqueurs titrées ou d'épreuve**, que l'on peut aussi nommer **liqueurs normales**. Pour cela, dans la plupart des cas il est indispensable de peser aussi exactement que possible la substance bien desséchée et de la dissoudre, de telle sorte que le tout *mesure un volume déterminé*, pour une température normale également déterminée. Voyez chap. II : Réactifs.

Pour satisfaire à cette dernière condition, indépendamment de la balance et des poids, on a encore besoin de mesures, qui doi-

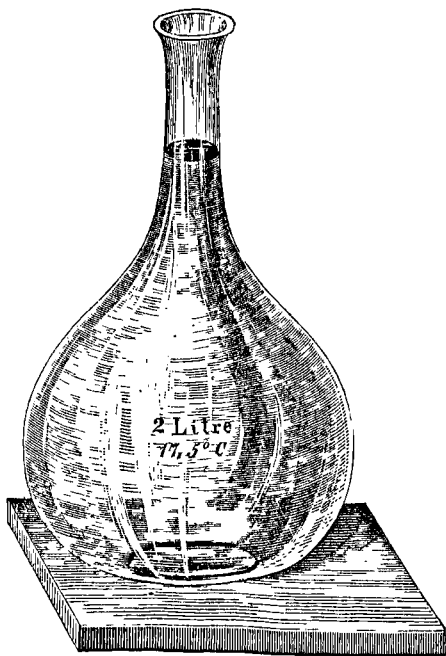


Fig. 18.

vent nécessairement être exactes. Elles servent pour étendre, dissoudre et mélanger les réactifs dans les proportions exigées ; ce sont des flacons de 1 litre $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{4}$ de litre et même de 200 et 100 centimètres cubes, que l'on trouve tout préparés dans le

commerce, mais qu'il est facile de faire soi-même de la manière suivante : parmi les matras à fond plat (*fig. 9*, page 10), on en choisit qui aient une capacité telle, qu'étant remplis avec un volume d'eau déterminé, le niveau de celle-ci arrive à se trouver dans la partie étroite du col. Pour établir la marque sur le col, on place sur la balance le matras vide et bien desséché, et l'on en fait exactement la tare, puis on le remplit avec autant de grammes d'eau distillée, qu'il doit contenir de centimètres cubes de liquide, par conséquent 1000 grammes pour un matras d'un litre. La meilleure manière d'exécuter la pesée de cette quantité d'eau consiste à placer le poids à côté du matras vide, à faire la tare de ces deux objets, à enlever le premier et à le remplacer exactement avec de l'eau. Cela fait, on plonge la boule d'un thermomètre dans le liquide, on agite celui-ci et en même temps on porte sa température à 14° centigr. en le chauffant ou en le refroidissant par immersion dans un vase contenant de l'eau chaude ou de l'eau froide. On a eu soin de coller sur le col du matras une bande de papier, sur laquelle, le matras étant placé sur une table bien plane, on fait, à l'aide d'une règle, une raie très-étroite et horizontale, exactement au niveau du liquide. Après avoir vidé le matras, on transcrit celle-ci sur le verre, au moyen d'une bonne lime triangulaire. La figure 18 montre la forme d'un *matras jaugé* de ce

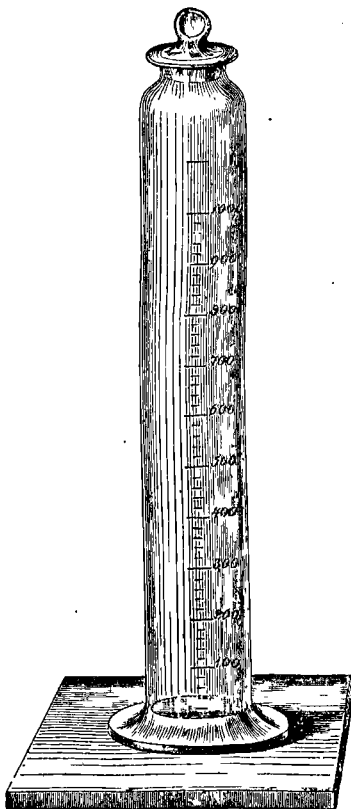


Fig. 19.

matras jaugé de ce

genre et donne une idée de la hauteur à laquelle doit monter le niveau du liquide.

Indépendamment de ces matras jaugés, on emploie des *éprouvettes à mélanges* (fig. 19) d'une capacité de 1 ou 2 litres, qui sont divisées de bas en haut en centimètres cubes et munies d'un bouchon.

2° **Pour mesurer combien on a employé de liqueur normale**, il faut, lorsqu'on exécute des essais quantitatifs, avoir les instruments suivants : la *burette* et la *pipette*.



Fig. 20.

Burette. C'est un vase, qui convient pour verser goutte à goutte et mesurer des liquides ; on le trouve sous différentes formes. Une des plus anciennes burettes est celle de *Gay-Lussac*. Elle consiste (fig. 20) en deux tubes de verre, dont l'un est large et calibré, et dont l'autre, plus étroit, est recourbé en forme de bec à la partie supérieure, pour faciliter l'écoulement du liquide. La hauteur et la largeur varient suivant la quantité de liquide qu'elle doit contenir. Elle est divisée de haut en bas en centimètres cubes, qui ordinairement sont subdivisés en quatre ou dix parties. Pour graduer cette burette, on emploie de l'eau ; l'échelle ne descend jamais jusqu'à la partie inférieure du tube large, parce que jamais on ne la vide complètement. Elle a ordinairement une capacité de 20 à 50 centimètres cubes. Lorsqu'on remplit le tube et qu'on observe les divisions, on doit faire en sorte que le niveau du liquide dans le tube étroit, qui quelquefois reste complètement rempli, approche le plus possible de celui du tube large. Pour vider cette burette, on est obligé de l'incliner. Cela en-

traîne plusieurs graves inconvénients. Pendant que le cylindre est tenu dans la position inclinée, on ne peut pas naturellement lire les divisions, et toujours on doit le remettre dans la position verticale, afin de pouvoir observer le niveau du liquide. Pour vider la burette, on la tient dans la main droite, tandis que le vase dans lequel on verse le liquide doit être agité avec la main gauche. L'attention, que l'on est obligé de porter sur ces deux opérations différentes, fait que l'on peut facilement laisser couler trop de liquide, etc.

La figure 21 représente une burette disposée d'après les indications de *Mohr* et qui n'a pas les inconvénients qui vien-

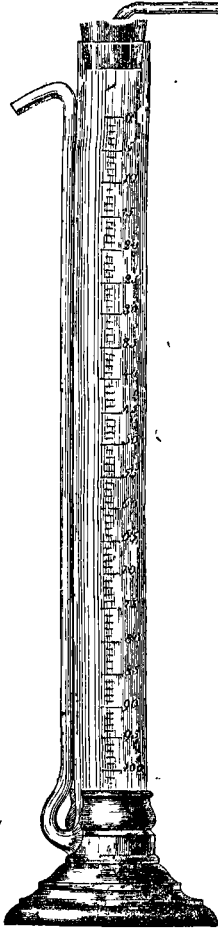
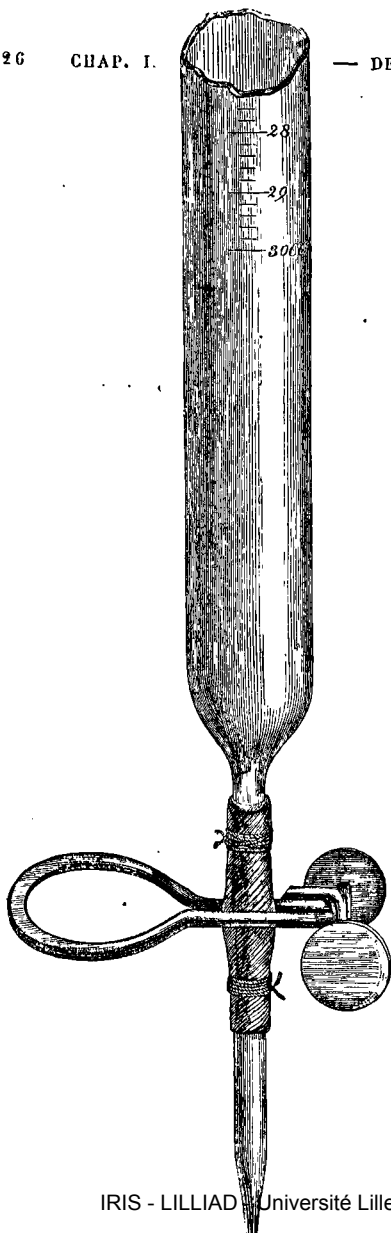


Fig. 21.

nent d'être signalés. Elle repose par sa partie inférieure sur un pied de bois, de manière à ce qu'elle puisse être maintenue verticalement et, pour en faire sortir le liquide, sans qu'il soit nécessaire de la pencher; on ajoute un bouchon percé d'un trou, dans lequel on fixe un tube de verre recourbé à angle droit; on souffle de l'air à travers ce tube, pour déplacer un volume correspondant de liquide.

Dans les cas plus rares, où l'on emploie une quantité de liqueur d'épreuve, qui peut aller jusqu'à environ 100 centimètres cubes mesurés exactement à $1/2$ ou à $1/4$ de centimètre cube près, et où l'on veut éviter de remplir plusieurs fois une petite burette, on se sert d'une éprouvette ordinaire bien calibrée: on ferme celle-ci avec un bouchon percé de deux trous dans lesquels on introduit deux tubes; l'un descend jusqu'au fond de l'éprouvette, et son extrémité externe recourbée à angle aigu est étirée en pointe; il remplace le col ou le tube de déversement de la burette. Il est bon de choisir ce tube de telle sorte que ses parois ne soient pas épaisses et que son diamètre intérieur ait environ 2 millimètres. Dans l'autre trou on fixe un second tube de la même manière que celui de la figure 21; il doit être un peu plus fort et un peu plus large, et il sert également pour insuffler de l'air. Le point 0 de l'échelle, qui va de haut en bas, doit

être placé assez bas pour qu'il y ait, entre ce point et la face inférieure du bouchon, un espace vide d'au moins 2 ou 3 centimètres.



tres. On remplit cet appareil en aspirant, et on le vide en soufflant, absolument comme une fiole à jet. On peut aussi employer une éprouvette plus petite disposée de la même manière, à la place de la burette ordinaire, sur laquelle elle a l'avantage d'être moins cassante et plus facile à nettoyer.

La burette à pince de Mohr se distingue par les grands avantages qu'elle offre sur les burettes qui viennent d'être décrites, de même que sur celles qui n'ont pas été mentionnées; aussi a-t-elle été rapidement adoptée dans presque tous les laboratoires de chimie. Elle consiste en un tube de verre cylindrique long de 50 à 60 centimètres et divisé de haut en bas en centimètres cubes; demi-centimètres cubes ou cinquièmes de centimètre cube; l'extrémité supérieure est coupée horizontalement, mais l'inférieure est étirée en pointe et ouverte. Au-dessus de l'extrémité inférieure raccourcie et dont le bord est légèrement relevé, est fixé

un tube de caoutchouc, dans la moitié inférieure duquel est enfoncé un petit tube de verre étiré en une pointe fine. Entre ce dernier et le bord inférieur du tube calibré, se trouve un espace d'environ 1 centimètre $1/2$, dans lequel on fixe le mécanisme, qui sert à comprimer et à fermer le tube de caoutchouc. Cette partie caractéristique de l'appareil a été nommée par son inventeur robinet à pression. Il consiste en une sorte de pince à ressort métallique, entre les branches de laquelle est serré le petit tube de caoutchouc. La figure 22 représente l'extrémité inférieure d'une burette à pince, la figure 23 le robinet à pression et le tube de caoutchouc, le premier ouvert et en plan. Cette dernière figure fait voir d'une manière assez évidente, que le ressort à l'état de repos ferme le tube de caoutchouc,

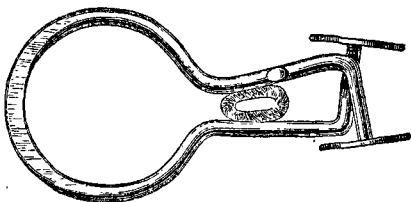


Fig. 23.

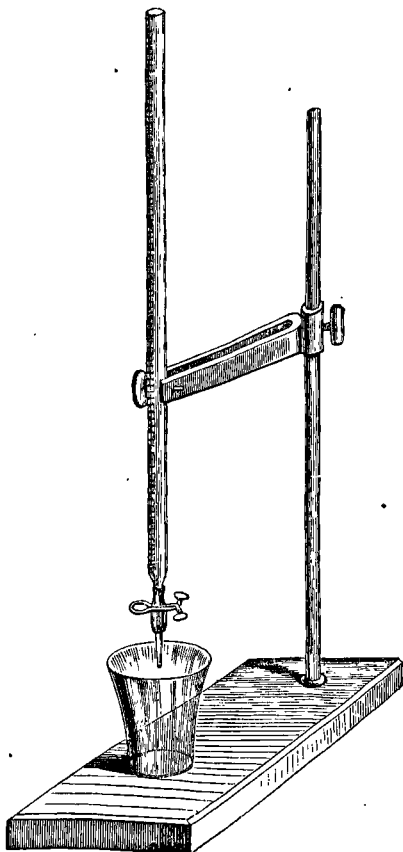


Fig. 24.

et que pour ouvrir celui-ci, il suffit de presser sur les boutons que porte l'extrémité antérieure des deux branches. La burette à pince est suspendue aussi perpendiculairement que possible à un support approprié à cet usage. Le pied du support (*fig. 24*) est une planche plane, sur laquelle il est convenable de fixer une plaque de porcelaine blanche ou de faïence, afin que les changements, qui se produisent dans le liquide à essayer placé au-dessous de la burette, soient plus faciles à saisir. Lorsqu'on remplit la burette, on fait bien de verser le liquide jusqu'au-dessus du point 0, puis en ouvrant le robinet, on en fait couler une quantité telle que le niveau arrive à correspondre au trait 0.



Fig. 25.

La forme concave de la surface du liquide fait que la lecture du niveau exact dans la burette est un peu difficile. Ce qu'il y a de mieux, c'est d'observer le point le plus bas de la surface concave, et, pour le voir d'une manière suffisamment nette, il suffit de placer une feuille de papier derrière la partie qui correspond au niveau du liquide. *Erdmann* a imaginé un petit appareil, qui convient parfaitement pour faire cette observation avec exactitude. C'est un flotteur de verre cylindrique (*fig. 25*) fermé à ses deux extrémités; autour de sa partie large, il porte une marque annulaire bien évidente, et il est lesté à la partie inférieure avec un peu de mercure, de telle sorte qu'il enfonce presque jusqu'au col dans le liquide de la burette. On observe, non pas le niveau du liquide, mais bien la position de la marque du flotteur, qui s'a-

baisse en même temps que le niveau du liquide et s'y maintient à une distance toujours égale.

Pipette. Après la burette, la *pipette* est un instrument important, à l'aide duquel on peut éviter beaucoup de pertes de temps. C'est un petit tube dont l'extrémité inférieure est étirée en une pointe assez fine, et dont la supérieure est pourvue d'un bord lisse et étroit; la partie moyenne de la tige est soufflée en forme de boule ou de poire, dans les cas où l'on veut mesurer des quantités de liquide un peu grandes. Vers le milieu du col, elle porte un trait circulaire, et, lorsqu'on l'a remplie jusqu'à ce trait, elle contient un volume déterminé de liquide, ou bien

elle est calibrée d'une manière analogue à la burette. *Mohr* ap-



Fig. 26.

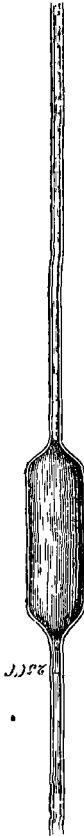


Fig. 27.

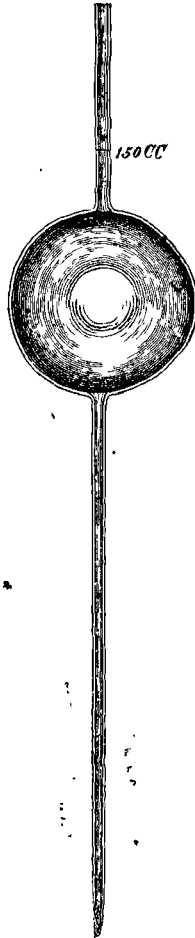


Fig. 28.

pelle la première pipette à volume constant, et la seconde pipette à volume variable.

Les pipettes servent pour puiser une quantité déterminée de liquide exactement mesurée, afin de la soumettre à l'analyse. On a dans ce but des pipettes d'une capacité de 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 centimètres cubes. La meilleure manière de les remplir est la suivante: on plonge la pointe dans le liquide que l'on veut recueillir, on aspire avec la bouche, de manière à faire monter le liquide un peu *au-dessus* du trait, on retire la bouche, et l'on ferme rapidement l'orifice supérieur de l'instrument, à l'aide de l'indicateur de la main droite; après l'avoir retiré du liquide, on laisse écouler ce qui adhère à la surface externe de la pointe, on applique celle-ci sur le bord du vase, on ouvre l'orifice supérieur, en soulevant légèrement l'indicateur, et on laisse descendre le liquide jusqu'au trait. Pour vider la pipette, on la transporte au-dessus du vase destiné à recevoir le liquide et on laisse écouler celui-ci. Pour faire tomber les dernières gouttes, qui adhèrent à la pointe, il suffit d'appuyer celle-ci contre la paroi interne du vase. Les pipettes à volume variable sont ordinairement cylindriques et un peu rétrécies aux deux extrémités; celles à volume constant ont les formes représentées dans les figures 26, 27 et 28.

Il faut en outre avoir à sa disposition un certain nombre d'appareils, qui n'ont pas été nommés à dessein dans les pages précédentes, ce sont: des gobelets de verre, des baguettes de verre, des supports pour les entonnoirs et les cornues, des mortiers, etc. Il en est aussi quelques autres, qui ne sont utiles que pour certaines recherches, et qui, pour cette raison, ne sont mentionnés et décrits que dans les endroits, où il est question de ces recherches.

CHAPITRE .II.

DES RÉACTIFS, DE LEUR PRÉPARATION ET DE LEUR EMPLOI.

§ 8. On entend par *réactif* un corps qui, mis en contact avec un autre corps, produit d'une manière nette des changements à l'aide desquels on peut se former une opinion sur la nature de ce dernier, ou au moins déterminer le groupe auquel il appar-

tient. On peut diviser ces corps *a* — en réactifs pour le chalumeau, *b* — en réactifs pour l'analyse qualitative par la voie humide et pour l'analyse quantitative par les pesées, *c* — et enfin, en liqueurs d'épreuve pour l'analyse volumétrique.

Les caractères des réactifs, de même que l'essai de leur pureté, ne sont pas mentionnés dans ce chapitre, parce qu'il en sera question dans les pages suivantes, au sujet des méthodes d'essai des substances simples, des acides, des bases et des sels. On ne doit dans aucun cas négliger de faire l'essai des réactifs.

a. Réactifs pour le chalumeau.

§ 9. Les principaux sont :

1° **Borax** ($\text{NaO}, 2\text{BO}^3 + 10\text{aq}$). Après l'avoir purifié (s'il est impur) en le dissolvant et en le faisant cristalliser, on lui enlève son eau de cristallisation en le chauffant dans un creuset, puis on pulvérise la masse boursoufflée et on la conserve pour l'usage dans un flacon bien bouché. Il s'emploie principalement avec l'anneau du fil de platine : pour cela, on mouille celui-ci, on le plonge dans la poudre et l'on chauffe, de manière que la masse entre en fusion et reste adhérente à l'anneau; on recommence l'opération, si ce dernier n'est pas suffisamment chargé. La substance à essayer est mise en contact avec le borax, en touchant celui-ci légèrement avec la substance, et, en exposant de nouveau l'anneau de platine à la flamme du chalumeau, on unit ensemble les deux corps; mais, cela ne doit se faire que lorsque la perle de borax est transparente et incolore.

2° **Carbonate de soude** (NaO, CO^2). Le carbonate de soude du commerce doit être purifié : il suffit ordinairement, pour cela, de le dissoudre et de le faire cristalliser : on enlève l'eau au sel hydraté, en le chauffant dans un creuset, et on le conserve en poudre. Il sert sur le fil et dans la cuiller de platine, ainsi que sur le charbon, comme dissolvant et comme fondant, et aussi pour faciliter les réductions.

3° **Sel de phosphore** ($\text{NaO}, \text{AmO}, \text{HO}, \text{PhO}^3 + 8\text{aq}$) du commerce. On commence d'abord par en faire fondre un échantillon dans la cuiller de platine, puis on y plonge l'anneau du fil de platine, parce que, si l'on met ce sel en contact avec le fil, sans prendre cette précaution, il s'en détache facilement, dès que l'on commence à chauffer et avant que son eau et son ammoniaque se

soient dégagées. Lorsque la perle est achevée, en la plongeant dans la substance à essayer, on y fixe celle-ci.

4° **Azotate de protoxyde de cobalt** (CoO , AzO^{s}). On emploie une solution pure de ce sel, qu'il est convenable de conserver dans un flacon muni d'un bouchon de verre, dont la partie inférieure descend à une certaine distance dans l'intérieur du vase. De cette manière, la pointe du bouchon plonge dans le liquide, et, lorsqu'on enlève le bouchon, on retire en même temps une goutte de réactif, que l'on porte sur la matière à essayer, puis on expose le tout à l'action de la flamme. Comme on n'emploie qu'une petite quantité de ce sel, ce qu'il y a de plus convenable, c'est de se procurer de l'oxyde de cobalt pur et de le dissoudre dans l'acide azotique.

On se sert, en outre, de papier de tournesol et de papier de curcuma (voyez plus bas : Essais par la voie humide).

En général, ces réactifs sont suffisants, cependant on a quelquefois besoin de cyanure de potassium (KCy), de bisulfate de potasse (KO , HO , 2SO^{s}), de fluorure de sodium (NaFl), que l'on peut se procurer dans le commerce, à l'état de pureté.

b. Réactifs pour l'analyse qualitative par la voie humide et pour l'analyse quantitative par les pesées.

§ 10. 1° **Eau distillée** (HO). Lorsqu'on distille de l'eau, on met de côté les premières portions de liquide (environ $1/10$ du volume total de l'eau sur laquelle on opère), qui passent à la distillation, parce que souvent elles renferment des mélanges gazeux et des impuretés provenant de l'appareil, et l'on arrête l'opération quand il reste encore environ $1/5$ du liquide primitif (dans lequel il se forme facilement des matières empyreumatiques aux dépens des substances organiques que l'eau tient en dissolution). L'appareil, qui convient le mieux pour cette opération, consiste en une chaudière munie d'un chapiteau d'étain et d'un réfrigérant. A la place de l'eau distillée on peut, dans beaucoup de circonstances, se servir d'eau de pluie ou de neige.

2° **Alcool** (C^{s} H^{6} O^{2}). On l'emploie à différents degrés de concentration et quelquefois à l'état anhydre; on trouve, du reste, des indications au sujet de la force qu'il doit avoir dans les cas où l'on doit s'en servir.

3° **Ether** (C^{4} H^{6} O). Celui du commerce est ordinairement suffisamment pur; il faut le conserver dans un flacon bien bouché,

et, lorsqu'on ouvre celui-ci, il faut avoir soin de s'éloigner du voisinage des corps en combustion.

4° Acide chlorhydrique (HCl). On emploie rarement cet acide à l'état concentré; on peut le préparer soi-même, en soumettant à une nouvelle distillation (rectifiant) l'acide chlorhydrique brut du commerce. On se sert, pour cela, d'une cornue de verre munie d'un large récipient; ce dernier, enveloppé dans un linge humide, plonge dans de l'eau froide et on le maintient à une basse température, au moyen d'un courant d'eau continu. On doit :

1° Ajouter à l'acide contenu dans la cornue un peu de sel marin (en présence de ce corps, l'acide sulfurique, qui quelquefois se rencontre dans ce liquide, se combine avec la soude du chlorure de sodium, et en même temps de l'acide chlorhydrique devient libre).

2° On arrose du peroxyde de manganèse en poudre fine avec un peu d'acide chlorhydrique brut, et l'on ajoute à l'acide chlorhydrique, que l'on veut rectifier, une certaine quantité du liquide brun ainsi obtenu (chlorure de manganèse hydraté), afin de transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique.

3° Si l'acide contient du chlore libre, ou s'il s'en formait par l'addition d'une trop grande quantité de chlorure de manganèse, on recueille les premières portions, qui passent à la distillation, et on les met à part, le chlore s'y trouve contenu.

4° On ajoute dans le récipient une quantité d'eau distillée à peu près égale au cinquième du poids de l'acide brut.

L'acide chlorhydrique pur est facile à se procurer dans le commerce.

Acide azotique (AzO⁵,HO). Après avoir mélangé l'acide du commerce avec une petite quantité de nitrate d'argent, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, on l'introduit dans une cornue; on distille, de manière à ce qu'il ne reste dans la cornue qu'un faible résidu, et l'on recueille le produit de la distillation dans un grand récipient bien refroidi. Ordinairement on l'emploie avec une densité de 1,2.

6° Eau régale. C'est un mélange de 1 partie d'acide azotique pur, de la densité indiquée ci-dessus, et de 4 parties d'acide chlorhydrique.

7° Acide sulfurique (SO³, HO). Dans beaucoup de cas, l'acide sulfurique anglais du commerce est suffisant, mais il faut, en outre, être muni d'une petite quantité d'acide tout à fait pur.

L'acide sulfurique ordinaire contient diverses impuretés desquelles on ne peut le débarrasser que par distillation. Mais,

comme le point d'ébullition de l'acide sulfurique est très-élevé et comme il éprouve de violents soubresauts pendant la distillation, il est indispensable de placer dans le fond de la cornue des rognures de platine ou des grains de quartz, ou bien encore des grains d'iridium ou d'osmium; il faut en outre disposer le feu de telle sorte que la cornue soit chauffée avec plus d'intensité sur les parois latérales que sur le fond. Ces diverses circonstances font qu'il est préférable de se procurer de l'acide sulfurique distillé pur, que l'on peut aussi trouver dans le commerce. Lorsqu'on veut l'étendre, il faut verser l'acide dans l'eau distillée (et non celle-ci dans l'acide), sous forme d'un très-mince filet, et en ayant soin d'agiter.

8° **Hydrogène sulfuré, acide hydrothionique (H₂S).**

a — *Gazeux.*

Dans le matras *a* (fig. 29), on introduit du sulfure de fer en fragments gros comme des pois (on peut se le procurer dans le

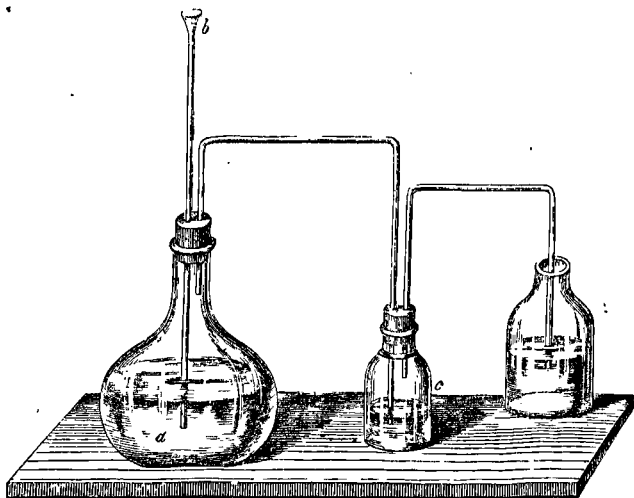


Fig. 29.

commerce et le préparer en introduisant dans un creuset chauffé au rouge, un mélange intime de 5 parties de fleurs de soufre

et de 8 parties de limaille de fer ; on maintient le couvercle sur le creuset, jusqu'à ce que la masse ait cessé d'être rouge, on vide celui-là, on réduit le sulfure en fragments, et on le conserve pour l'usage), on arrose avec de l'eau et on ajoute de l'acide sulfurique anglais, au moyen du tube à entonnoir *b*. Il en résulte une élévation de température et un dégagement de gaz qu'il est convenable de faire passer à travers un petit vase *c*, contenant de l'eau destinée à le dépouiller de ses impuretés.

b — *Hydrogène sulfuré aqueux, eau d'hydrogène sulfuré.*

On dirige le gaz dans des vases, qui sont remplis à peu près aux deux tiers d'eau distillée, et que l'on a soin d'agiter fréquemment, afin que le gaz accumulé dans l'espace, qui ne contient pas d'eau, soit absorbé, puis on les replace sous le courant gazeux, jusqu'à ce que l'eau soit saturée et qu'elle sente fortement l'hydrogène sulfuré. On doit conserver ce liquide dans un flacon parfaitement bouché, parce que le gaz se décompose rapidement au contact de l'air.

9° **Acide acétique** ($C^2H^3O^3, HO$). Ce qu'il y a de mieux à faire c'est de prendre l'acide acétique du commerce et de le distiller, s'il est impur.

10° **Acide oxalique** (C^2O^3, HO). On essaye celui du commerce, et on le conserve bien sec ; on l'emploie quelquefois avec un peu d'ammoniaque.

11° **Acide tartrique** ($C^3H^4O^{10}, 2HO$). On se le procurera dans le commerce.

12° **Potasse caustique**, lessive de potasse ($KO, HO + aq$).

On peut la préparer facilement soi-même de la manière suivante : on fait bouillir une partie de carbonate de potasse pur (voyez ce sel, qui est également un réactif) avec 12 parties d'eau dans un vase de fer bien propre et couvert ; pendant l'ébullition, on ajoute peu à peu une bouillie de chaux faite avec $\frac{2}{3}$ de partie de chaux calcinée et 3 parties d'eau, jusqu'à ce que, après avoir laissé déposer le carbonate de chaux, la lessive claire ne fasse plus effervescence avec les acides et que l'eau de chaux n'y produise pas de trouble. A l'aide d'un siphon, on décante la lessive et on la fait bouillir vivement dans un vase de fer bien propre, jusqu'à ce qu'elle ait un poids spécifique égal à 1,3 ; alors, on en remplit un flacon muni d'un bouchon de verre, autour duquel on enroule une bande de papier.

Cependant, on peut aussi dissoudre dans l'eau la potasse caustique solide du commerce.

13° **Soude caustique**, lessive de soude ($\text{NaO}, \text{HO} + \text{aq}$).

Elle peut, dans la plupart des cas, remplacer la lessive de potasse; il est moins dispendieux de la préparer que cette dernière.

On dissout 3 parties de carbonate de soude cristallisé dans 18 parties d'eau distillée, et l'on y ajoute une bouillie de chaux faite avec une partie de chaux et trois parties d'eau. On peut faire bouillir le tout dans un vase de fer couvert, ou bien opérer le mélange dans un vase de verre à la température ordinaire, et l'abandonner pendant quelques jours, en ayant soin d'agiter fréquemment; on s'assure, comme il a été dit pour la potasse, si la décomposition est complète, et l'on verse le liquide dans un flacon de verre.

On se sert aussi quelquefois de la soude caustique solide (qu'il vaut mieux acheter).

14° **Ammoniaque**, ammoniaque caustique aqueuse, esprit de sel ammoniac ($\text{AzH}^3 + \text{aq}$).

Dans un ballon de verre *a* (fig. 30), on mélange bien exactement 1 partie de chlorhydrate d'ammoniaque en poudre, avec un lait de chaux (chaux : 1 partie ; eau : 3 parties); on unit le ballon, au moyen d'un bouchon percé, avec un tube de dégagement *b*, qui descend dans le flacon laveur *c*, contenant une petite quantité d'eau destinée à retenir les impuretés entraînées par le gaz; *c* est un flacon de Woulf, à trois tubulures, dans lesquelles sont fixés trois tubes, le tube *b*, le tube *d*, qui conduit le gaz dans le véritable récipient, et qui descend presque jusqu'au fond de celui-ci, enfin un troisième tube droit perpendiculaire, par le moyen duquel le flacon est en même temps un appareil de sûreté et qui empêche que, lorsqu'on cesse de chauffer, l'eau ne s'élève de *e* en *c*. Afin que le liquide ne monte pas de *c* en *a*, on ajoute le tube de sûreté *g* sur le ballon *a*. On place celui-ci dans un bain de sable, sur un fourneau chauffé avec du charbon; le récipient *e*, maintenu extérieurement à une basse température, contient deux fois autant d'eau que l'on a employé de chlorhydrate d'ammoniaque. Le liquide doit avoir un poids spécifique égal à 0,93.

Si l'on a de l'ammoniaque liquide du commerce, qui ne contient pas d'autres impuretés que celles qui proviennent de ce que le gaz est recueilli dans de l'eau de source ordinaire, au

lieu de l'être dans de l'eau distillée, on peut la rectifier très-facilement, en la faisant bouillir dans un ballon muni d'un tube de dégagement, qui conduit le gaz dans un vase maintenu exté-

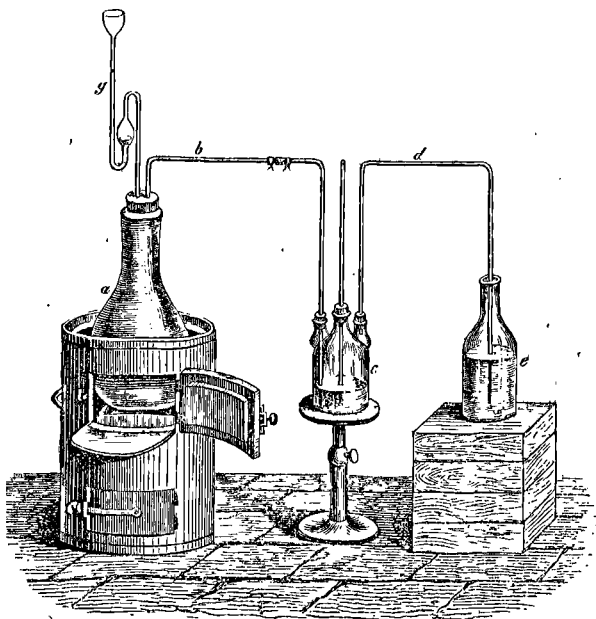


Fig. 30.

rieurement à une basse température ; celui-ci doit contenir une quantité d'eau à peu près égale aux $\frac{3}{4}$ du poids de l'ammoniacque liquide.

15° **Eau de chaux** ($\text{CaO}, \text{HO} + \text{aq}$). Avec de l'eau, on éteint un petit morceau de chaux caustique pure, et l'on ajoute une grande quantité d'eau au lait de chaux ainsi formé ; par le repos, il se dépose au fond du vase une portion de chaux non dissoute, et, en prenant quelques précautions, on peut, malgré cela, obtenir par décantation une liqueur limpide, de sorte qu'en ajoutant une nouvelle quantité d'eau, il est possible de maintenir le flacon toujours plein de réactif.

16° **Eau de baryte** ($\text{BaO}, \text{HO} + \text{aq}$). On chauffe au rouge dans

un creuset un mélange de spath pesant (du commerce) et d'azotate de baryte (aussi du commerce, voyez plus bas, 28°), jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses, et l'on arrose avec de l'eau bouillante. Si l'eau de baryte doit être conservée, il faut la maintenir dans des flacons hermétiquement fermés. La poudre, chauffée au rouge, placée dans des flacons bien bouchés se conservant mieux, on ne tient en réserve qu'une petite quantité de dissolution.

17° **Carbonate de potasse** (KO, CO^2). Dans un creuset de fer, on chauffe jusqu'à carbonisation du tartre purifié, on lessive avec de l'eau distillée, on filtre et l'on évapore dans un vase de fer. On conserve le résidu sec dans un flacon bien bouché.

Ce sel dissous dans 6 parties d'eau sert comme réactif.

18° **Proto et bichromate de potasse** (KO, CrO^3 et $\text{KO}, 2\text{CrO}^3$). Ils se trouvent tous les deux dans le commerce, souvent on doit les purifier par cristallisation; dissous dans 10 fois leur poids d'eau, on les emploie comme réactifs.

19° **Cyanure de potassium** (KCy). On pulvérise du prussiate jaune de potasse et on le chauffe jusqu'à ce que toute son eau de cristallisation soit expulsée, puis on y ajoute les $\frac{3}{8}$ de son poids de carbonate de potasse pur; on fait fondre le mélange en le chauffant jusqu'au rouge faible dans un creuset de fer. Si une goutte prélevée sur la masse est tout à fait blanche après qu'elle s'est refroidie, on verse lentement le contenu du creuset dans un vase de fer poli. Lorsque la matière est refroidie, on l'introduit dans un flacon bien bouché, pour les usages ultérieurs.

20° **Proto et bitartrate de potasse** ($2\text{KO}, \text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^{10}$) ($\text{KO}, \text{HO}, \text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^{10}$). On essaye les sels du commerce, et, s'ils sont purs, on les conserve à l'abri de l'humidité.

21° **Acétate de potasse** ($\text{KO}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3 + 6 \text{aq}$). A du carbonate de soude pur, on ajoute de l'acide acétique, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence, on filtre, si c'est nécessaire, et l'on évapore à cristallisation en chauffant doucement. On dessèche les cristaux et on les conserve.

22° **Méta-antimoniate de potasse**, *Antimoniate de potasse grenu* ($\text{KO}, \text{SbO}^5 + 7 \text{aq}$). La manière la plus simple de préparer ce sel consiste à faire bouillir pendant longtemps, avec beaucoup d'eau, le corps que l'on désigne sous le nom d'*antimoine diaphorétique lavé*, et l'on conserve pour l'usage la partie dissoute. Il est convenable de ne pas avoir une provision de ce sel en dissolution, parce qu'il se décompose.

23° **Carbonate de soude** (NaO, CO^2). Il s'emploie souvent à la place du sel de potasse correspondant (dans certains cas, on a besoin de *bicarbonate de soude*). On dissout la soude du commerce, et, en faisant cristalliser, les substances qui la rendent impure se séparent. Une partie dissoute dans environ 4 parties d'eau sert comme réactif.

24° **Phosphate de soude** ($2\text{NaO}, \text{HO}, \text{PhO}^3 + 24 \text{aq}$). On dissout le sel du commerce dans l'eau distillée, on évapore lentement à cristallisation, on recueille les cristaux, on les essaie et on les emploie comme réactif en solution dans 10 parties d'eau.

25° **Carbonate d'ammoniaque** ($\text{AzH}^4, \text{O}, \text{CO}^2$). On dissout le sel du commerce dans 4 parties d'eau additionnée d'un peu d'ammoniaque caustique.

26° **Chlorhydrate d'ammoniaque** (AzH^4, Cl). Le sel ammoniac du commerce, préalablement essayé, est employé comme réactif en solution dans 6 parties d'eau.

27° **Sulfhydrate d'ammoniaque, Sulfure sulfuré d'ammonium** ($\text{AzH}^4\text{S}, \text{SH}$). On fait passer un courant d'acide sulfhydrique à travers de l'ammoniaque caustique, jusqu'à ce que celle-ci n'en absorbe plus. On conserve la dissolution dans un flacon bien bouché.

Quelquefois on le remplace par un mélange d'ammoniaque et d'une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré. L'appareil est le même que pour la préparation de ce dernier corps.

28° **Azotate de baryte** (BaO, AzO^3). On dissout du chlorure de baryum du commerce dans l'eau distillée, on fait bouillir, on ajoute une solution de carbonate d'ammoniaque, jusqu'à ce que le liquide brunisse le papier de curcuma, on rassemble le précipité blanc sur un filtre, on lave bien, puis on arrose avec de l'acide azotique étendu, de manière que la dissolution soit complète, mais que la liqueur n'ait qu'une réaction faiblement acide, enfin on évapore et on laisse cristalliser. On dessèche les cristaux et on les conserve pour l'usage. Une partie de sel dissoute dans environ 10 parties d'eau sert comme réactif.

29° **Chlorure de baryum** (BaCl). On dissout le sel du commerce et on le fait cristalliser; on redissout les cristaux dans 8 ou 10 parties d'eau pure et on conserve pour l'usage.

30° **Acétate de baryte** ($\text{BaO}, \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3$). On dissout le carbonate de baryte dans l'acide acétique pur et l'on évapore à cristallisation. Les cristaux en solution dans environ 10 parties d'eau servent comme réactif.

31° **Chlorure de calcium** (CaCl). C'est le résidu de la préparation du gaz ammoniac, on le chauffe fortement, et l'on introduit la masse encore chaude dans des flacons, qui doivent être parfaitement bouchés. Pour avoir le réactif à l'état liquide, on en dissout 1 partie dans 6 d'eau ; on l'emploie le plus souvent à l'état solide.

32° **Eau de gypse** (sulfate de chaux) (CaO,SO³ + 2H₂O + aq). On pulvérise de l'albâtre pur ou du sulfate de chaux cristallisé, et on en introduit quelques grammes dans un flacon, puis on y ajoute une quantité d'eau 100 fois plus grande. On agite fréquemment pour faciliter la dissolution ; il reste toujours au fond du flacon une certaine quantité de gypse non dissoute, mais qui ne s'oppose pas à ce que l'on puisse obtenir une liqueur limpide, par décantation.

33° **Chlorure de chaux** (CaCl + CaO,ClO). Le chlorure de chaux du commerce doit être conservé avec soin. Lorsqu'on le dissout dans l'eau, il doit répandre une légère odeur de chlore, et si on l'arrose avec de l'acide chlorhydrique, il doit dégager une grande quantité de ce même gaz.

34° **Sulfate de magnésie** (MgO,SO³,H₂O + 6 aq). On emploie le sel du commerce en dissolution.

35° **Sulfate de protoxyde de fer** (FeO,SO³,H₂O + 6 aq). On essaie le vitriol vert du commerce, pour savoir s'il ne contient pas de zinc, puis on le fait bouillir avec de l'eau distillée et un peu de fer décapé, on filtre rapidement la solution bouillante, et l'on y ajoute une petite quantité d'alcool ; on recueille la poudre cristalline entre deux feuilles de papier, on l'y laisse jusqu'à ce qu'elle ne soit plus humide et qu'elle ne sente plus l'alcool, enfin on la conserve dans des flacons bien bouchés.

36° **Perchlorure de fer** (Fe²Cl³). A de l'acide chlorhydrique étendu de 6 fois son poids d'eau, on ajoute des fragments de fil de fer ou des clous, jusqu'à ce que le liquide ne puisse plus en dissoudre, on filtre, et, après que le dégagement de l'hydrogène a cessé, on verse la dissolution dans une capsule de porcelaine ; on chauffe à l'ébullition, en ayant soin pendant ce temps d'ajouter une quantité d'acide chlorhydrique égale à la moitié de celle que l'on a déjà employée, puis on verse goutte à goutte de l'acide azotique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rouges et qu'un échantillon de ferricyanure de potassium ne soit plus coloré en bleu par une goutte de la liqueur.

37° **Cyanure de fer et de potassium**, prussiate jaune de potasse, ferrocyanure de potassium (2KCy,FeCy + 3 aq). Il se

trouve dans le commerce suffisamment pur. Comme réactif, on l'emploie en solution dans 10 parties d'eau.

38° Cyanide de fer et de potassium, prussiate rouge de potasse, ferricyanure de potassium ($3\text{KCy}, \text{Fe}^2\text{Cy}^3$). On le trouve aussi dans le commerce, mais on peut le préparer en faisant passer un courant de chlore, jusqu'à saturation, dans la dissolution du précédent, et jusqu'à ce que celle-ci ne donne plus de précipité bleu avec la solution de perchlorure de fer; on chauffe, on filtre, et l'on conserve pour l'usage.

39° Nitro-prussiate de soude. On l'obtient en faisant bouillir du ferrocyanure de potassium avec de l'acide azotique étendu, jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur, mélangée avec une solution d'un sel de protoxyde de fer, ne donne plus de coloration bleue; on neutralise exactement avec du carbonate de soude, on porte à l'ébullition, on filtre, on fait cristalliser et l'on sépare le nitro-prussiate de l'azotate de potasse, qui s'est déposé en même temps que le premier sel; celui-ci se présente sous l'aspect de cristaux rouge-rubis.

40° Chlorure d'étain (sel d'étain) ($\text{SnCl} + 2\text{aq}$); il se trouve dans le commerce et ordinairement assez pur pour les usages auxquels nous le destinons. On peut, ou bien employer le sel du commerce préalablement essayé (voyez Sels d'étain), ou bien le préparer en dissolvant à chaud des copeaux d'étain pur dans de l'acide chlorhydrique concentré et en ayant soin de faire attention à ce qu'il y ait plus d'étain que l'acide ne peut en dissoudre. On filtre la dissolution, on l'étend avec de l'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique et on l'introduit dans un flacon renfermant quelques fragments d'étain. La dissolution du sel du commerce doit aussi contenir un léger excès d'acide et une petite quantité d'étain métallique.

41° Bichlorure d'étain (SnCl_2). Dans la dissolution du précédent, on fait passer un courant de chlore, jusqu'à ce qu'elle n'en absorbe plus, on agite fréquemment, on chauffe pour chasser l'excès de chlore, on étend, on filtre, si c'est nécessaire, et l'on conserve pour l'usage; on peut cependant se le procurer dans le commerce.

42° Acétate neutre de plomb, sucre de Saturne ($\text{PbO}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3$, 3 aq). On dissout l'acétate de plomb pur du commerce dans à peu près 10 à 12 fois son poids d'eau distillée bouillante, et l'on conserve la liqueur dans un flacon bien bouché.

43° Acétate de plomb basique, extrait de Saturne (3PbO ,

(H_2O_3). Dans un flacon on introduit 1 partie de litharge en poudre fine et 1 partie de sucre de Saturne, on ajoute 5 ou 6 parties d'eau, on bouche le vase, on expose le tout pendant longtemps à une douce température, on agite fréquemment, et lorsque le dépôt est devenu blanc, on décante le liquide clair qui surnage et on le conserve pour l'usage.

44° **Sulfate de cuivre**, vitriol bleu ($\text{CuO}, \text{SO}_3, \text{H}_2\text{O} + 4 \text{aq}$). On peut se le procurer assez pur dans le commerce; on le dissout dans l'eau distillée, on évapore à une douce température jusqu'à ce qu'il se forme des cristaux. On emploie ceux-ci en dissolution.

45° **Azotate de protoxyde de mercure** ($\text{Hg}^2\text{O}, \text{AzO}^5 + 2 \text{aq}$). On ne s'en sert que rarement dans les recherches technologiques. On le prépare en dissolvant du mercure dans de l'acide azotique pur; on a soin de ne pas ajouter un excès de ce dernier.

46° **Bichlorure de mercure**, sublimé corrosif (HgCl_2). On le trouvera dans le commerce; il s'emploie en dissolution dans 15 parties d'eau.

47° **Azotate d'argent** (AgO, AzO^5). On dissout dans l'acide azotique une monnaie d'argent, ou bien de l'argent travaillé sous une autre forme, on évapore à sec la solution brune (qui contient du cuivre) et on fait fondre le résidu dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce qu'un échantillon dissous dans un tube d'essai avec de l'eau bouillante donne une liqueur claire qui séparée du résidu noir ne se colore pas en bleu par l'ammoniaque caustique. On traite alors la masse noire tout entière par l'eau bouillante, on filtre, et, pour les essais qualitatifs, on étend la solution avec une quantité d'eau assez grande; pour les autres essais, on l'emploie à des degrés de concentration déterminés.

48° **Chlorure de platine** ($\text{PtCl}_4 + 2\text{aq}$). On le prépare en dissolvant des copeaux de platine pur dans l'acide chlorhydrique et en ajoutant peu à peu de l'acide azotique, on évapore au bain-marie, pour chasser l'acide libre, et on redissout dans l'eau distillée.

49° **Azotate de protoxyde de palladium** (PdO, AzO^5). On dissout du palladium dans l'acide azotique pur, on évapore la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse, puis on l'étend avec de l'eau, en ayant soin d'ajouter un peu d'acide azotique.

50° **Molybdate d'ammoniaque** ($\text{AzH}_4^3, \text{O}, \text{MoO}_3$). Il s'obtient en arrosant de l'acide molybdique avec de l'ammoniaque et en chauffant jusqu'à ce que l'acide soit dissous. On le conserve en solution mélangé avec un excès d'acide azotique.

51° **Quelques métaux**, comme le zinc pur, pour produire un dégagement d'hydrogène, dans la recherche de l'arsenic, le *fer*, quelquefois le *cuivre* et l'*étain*; ces trois derniers corps en morceaux bien décapés s'emploient comme réactifs.

52° **Chlore** sous forme gazeuse, ou en solution dans l'eau. On le prépare de la manière suivante : dans un ballon, comme celui qui sert pour la préparation de l'hydrogène sulfuré, on introduit du peroxyde de manganèse du commerce en poudre ou en fragments gros comme des noisettes, on ajoute de l'acide chlorhydrique brut et l'on place le ballon sur un morceau de toile métallique au-dessus d'un peu de charbon ; le gaz, qui se dégage, après avoir traversé un flacon laveur (comme dans les figures 29 et 30), est conduit dans le vase où se trouve le corps à essayer, ou bien on le dirige dans de l'eau contenue dans un flacon ; afin de faciliter l'absorption, on agite fréquemment celui-ci, en ayant soin de le tenir parfaitement bouché. L'eau de chlore doit être conservée dans un flacon bien bouché et à l'abri de la lumière ; dans beaucoup de cas elle peut être employée à la place de la solution de chlorure de chaux.

53° **Iode**. On dissout celui du commerce dans l'esprit de vin et on se sert de la solution comme réactif.

54° **Solution d'indigo**. On pulvérise aussi finement que possible quelques grammes d'indigo de bonne qualité et on les mélange avec 4 ou 6 parties d'acide sulfurique fumant (huile de vitriol de Saxe), on couvre le vase, on l'abandonne pendant un jour à une basse température, puis on étend avec beaucoup d'eau distillée.

55° **Papier de curcuma**. On arrose la poudre de la racine de curcuma avec 4 parties d'esprit de vin et 4 parties d'eau bouillante, on agite fréquemment le mélange, au bout de quelques heures on filtre, et dans le liquide jaune on trempe des bandes de papier blanc, mince et non collé, et on les dessèche.

56° **Teinture et papier de tournesol**. On pulvérise le tournesol du commerce, on l'arrose avec 6 ou 8 fois son poids d'eau, on chauffe, on filtre, on ajoute 1 partie d'esprit de vin et l'on conserve dans des flacons ouverts ou mal fermés.

Pour préparer le *papier de tournesol bleu*, on divise une portion de la teinture en deux parties, à l'une d'elles on ajoute, en agitant avec beaucoup de soin, de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce que la couleur soit sur le point de devenir tout à fait rouge, alors on mélange les deux parties et l'on y trempe des ban-

des de papier blanc non collé; on dessèche celles-ci et on les conserve.

Papier de tournesol rouge. On prépare la solution comme pour le papier bleu, mais, avant de colorer le papier, on y ajoute de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à l'apparition de la nuance rouge.

Indépendamment du curcuma et du tournesol, on emploie encore des décoctions de bois de Campêche et de bois de Fernambouc, sous cette forme, ou bien sous forme de papier, et on les prépare comme celles des matières colorantes nommées plus haut.

c. Des liqueurs normales et des autres réactifs nécessaires pour l'analyse volumétrique.

§ 11. Les solutions titrées ou *solutions normales* des réactifs sont soit *rationnelles* soit *empiriques*. D'après F. Mohr, on comprend maintenant assez généralement parmi les premières des dissolutions, qui à une température de 75°,5 centigrades (= 14° R.) contiennent par litre (= 1000 centimètres cubes) 1 équivalent ($H = 1$ et eau = 110) ou poids atomique de substance active représenté en grammes, ou bien encore 1/1000 d'atome par centimètre cube. Soit parce que cette quantité de matière dissoute donnerait une liqueur trop concentrée, soit aussi pour avoir, outre ces liqueurs normales, d'autres dissolutions d'une sensibilité plus grande, c'est-à-dire qui puissent faire apparaître le commencement de la réaction caractéristique d'une manière plus graduelle et par conséquent la rendre susceptible d'être observée avec plus de netteté, on a encore des dissolutions désignées sous le nom de *liqueurs normales décimales*. Elles sont préparées de telle manière qu'en général elles contiennent 1/10 d'atome (représenté en grammes et $H = 1$) pour un litre de liquide. Quelques autres dissolutions, qui sont aussi nommées normales ou normales décimales, renferment dans un litre des proportions de substance active, qui ne correspondent pas, comme cela a lieu pour les liqueurs précédentes, à 1 atome ou à 1/10 d'atome de cette substance : Par exemple, il y en a qui sont titrées de telle manière que si l'on en emploie un centimètre cube, cela indique qu'il y a dans la dissolution soumise à l'analyse 1 p. 100 du corps qui doit être dosé. Les cas dans lesquels on s'éloigne ainsi de la nomenclature en usage seront indiqués dans les pages suivantes. Les dissolutions de ce genre se nomment dissolutions *empiriques*. Enfin, on a besoin de quel-

ques dissolutions dont le contenu se modifie sous l'influence de l'oxygène de l'air ou par son contact avec d'autres substances ; comme il est difficile d'obtenir que le titre de ces liqueurs soit invariable, on a toujours soin de le déterminer avant d'exécuter une analyse.

§ 12. SOLUTIONS NORMALES POUR LES ANALYSES PAR SATURATION. (Dosage des alcalis, de quelques autres corps basiques et des acides. — *Alcalimétrie et acidimétrie.*)

1° **Acide oxalique normal.** C'est d'après les indications de *F. Mohr* que cet acide a été généralement adopté comme point de départ pour la fixation du titre de toute une série de liqueurs normales. L'acide oxalique cristallisé, qui contient 3 atomes d'eau et qui par conséquent a la composition $C^2O^3 + 3 aq$ et pour équivalent 63, se distingue, d'après ce chimiste, par la propriété qu'il possède, lorsqu'il est sec, de ne pas être fortement hygrométrique, ni efflorescent. Il est par conséquent facile de le peser avec exactitude. En outre, c'est un acide énergique que la chaleur ne chasse pas de ses dissolutions, et celles-ci ne se décomposent pas comme celles des acides tartrique et citrique. On arrose l'acide oxalique du commerce pulvérisé avec une petite quantité d'eau tiède pas tout à fait suffisante pour le dissoudre, on filtre la liqueur et on laisse cristalliser; on rassemble les cristaux dans un entonnoir, et après que le liquide qui les mouillait est complètement égoutté, on les met sécher sur une feuille de papier buvard, jusqu'à ce qu'ils n'adhèrent plus les uns aux autres. En opérant la dissolution d'une manière incomplète, on a l'avantage de ne pas introduire dans la liqueur les traces de bioxalate de potasse et d'oxalate de chaux qui quelquefois se rencontrent dans l'acide oxalique du commerce. L'acide, que l'on a fait cristalliser en prenant cette précaution, doit être pur; cependant, il est toujours bon d'essayer s'il ne laisse point de résidu lorsqu'on le chauffe sur une lame de platine. On pèse 63 grammes du corps ainsi purifié, on les introduit, en ayant soin de ne pas en perdre, dans un flacon d'un litre et l'on verse autant d'eau distillée qu'il en faut pour que l'acide se dissolve complètement, puis on ajoute une nouvelle quantité de liquide de manière à élever le niveau à une petite distance du trait de jauge, on porte alors la dissolution à la température de $17^{\circ},5$ centigrades (comme il a été dit précédemment § 7), et, au moyen d'une pipette, on fait couler de l'eau goutte à goutte jusqu'à ce que la surface du liquide et le trait de jauge se trouvent dans

le même plan. On le conserve dans un flacon muni d'un bouchon de verre fermant bien et sur lequel on colle une étiquette rouge, afin de pouvoir le reconnaître plus facilement.

1° **Acide azotique comme acide normal** (avec le carbonate de chaux comme base de l'alcalimétrie et de l'acidimétrie). *Pincus* considère qu'il est beaucoup plus sûr, à la place de l'acide oxalique, d'admettre comme élément fondamental, c'est-à-dire comme substance normale à déterminer par les pesées, le carbonate de chaux, qui sous forme de spath d'Islande se trouve, dans la nature, dans un état de pureté complet. Il n'est point hygroscopique et il a pour équivalent le nombre 50 qu'il est extrêmement facile en le doublant de faire rentrer dans le système décimal. On emploie ce sel de la manière suivante : on commence par ajouter à de l'acide azotique étendu d'une quantité d'eau quelconque une lessive de potasse caustique privée d'acide carbonique (la lessive de soude pourrait tout aussi bien être employée), de manière que pour arriver à la saturation on soit obligé d'employer exactement le même volume des deux liquides, c'est-à-dire qu'au moyen d'une burette on verse dans un volume mesuré d'acide une solution de potasse, jusqu'à ce que la teinture de tournesol mélangée avec l'acide prenne une couleur bleue persistante; on note dans quelle proportion on a employé les deux liquides et l'on étend celui qui a le plus petit volume de telle manière qu'en répétant l'expérience on obtienne la saturation avec des volumes égaux de base et d'acide. On pèse ensuite environ 1 gramme de carbonate de chaux, on l'introduit dans un ballon et on l'arrose avec un volume d'acide azotique (qui correspond exactement à la lessive alcaline) exactement mesuré et en excès, on chauffe et en aspirant on chasse l'acide carbonique.

Si tout l'acide carbonique est expulsé, on titre l'excès d'acide à l'aide de la lessive de potasse, pour savoir combien d'acide azotique a été saturé par 1 gramme de carbonate de chaux, si, par exemple, on a pris 20 centimètres cubes d'acide, et si 14,7 centimètres cubes de lessive de potasse ont été nécessaires pour colorer en bleu le liquide rougi, cela indique que 5,3 centimètres cubes d'acide ont saturé 1 gramme de carbonate de chaux = 2 atomes; maintenant, pour avoir l'acide normal, c'est-à-dire tel que par rapport à son propre poids atomique chaque centimètre cube représente 1/1000 de poids atomique de chaque autre acide et base, on n'a qu'à étendre 530 centimètres cubes de ce

même acide, de manière à faire deux litres de liquide, et de même pour la lessive de potasse. 10 centimètres cubes doivent maintenant saturer exactement $0^{\text{gr}},50$ de $\text{CaO},\text{CO}^2 = 1/100$ d'atome. Ce même procédé, qui sert pour la fixation du titre, sert aussi pour contrôler le résultat obtenu, opération qui est aussi simple que facile à exécuter. On pèse un petit fragment de spath calcaire et on détermine combien il faut d'acide pour en opérer la saturation ; ou bien on tare la chaux, on en fixe le poids à l'aide de la liqueur titrée, et, après l'opération, on regarde combien elle pèse réellement. En suivant ce dernier procédé et en se servant d'une burette divisée en vingtièmes de centimètre cube, *Pincus* assure avoir déterminé, souvent à des fractions de milligramme près, le poids d'un petit fragment de spath calcaire taré.

3° Acide sulfurique normal. — Il s'emploie à la place des acides précédemment nommés, pour les opérations alcalimétriques, par exemple, dans les fabriques de soude où l'on prépare cet acide ; il sert en outre dans d'autres cas de l'analyse volumétrique. On le prépare très-simplement avec l'acide sulfurique du commerce qui, toutefois, ne doit pas contenir d'acide azoteux ; il suffit pour cela d'étendre ce liquide avec à peu près le double de son volume d'eau distillée, et de laisser reposer le mélange jusqu'à ce qu'il se soit refroidi et qu'il soit devenu clair. Après avoir décanté avec soin la liqueur, pour la séparer du léger dépôt blanchâtre (contenant du plomb) qui s'est formé dans le vase, on en détermine le titre au moyen d'une solution alcaline normale. On se base sur le titre trouvé pour calculer la quantité d'eau dont il faut l'étendre, et l'on fait l'opération dans l'éprouvette à mélanges (*fig. 19*), en ayant soin de faire attention à la température.

4° Solutions alcalines normales. On emploie : *a* — une solution de soude caustique ; *b* — une solution de potasse caustique ; *c* — du carbonate de soude en solution dans l'eau, — et quelques autres liquides à réaction alcaline, d'un usage moins général. Le carbonate de soude pur étant plus facile à obtenir que le carbonate de potasse, la première solution a sur la deuxième l'avantage de pouvoir être plus facilement préparée exempte de sulfates, de silicates et de chlorures. Mais *Mohr* a observé que ce liquide avait des propriétés extrêmement variables. Si on le laisse quelque temps dans les burettes, il attaque très-fortement le verre, ces vases se fendillent, et il n'est pas rare de les voir se briser en produisant un craquement très-distinct. D'après les expériences

ces faites jusqu'à ce jour, une solution de potasse caustique d'une égale concentration doit produire ce phénomène avec moins d'intensité. *Mohr*, se basant sur une expérience de plusieurs années, déclare qu'il a complètement abandonné la soude caustique, et il recommande la potasse caustique obtenue aussi pure que possible, en chauffant au rouge le tartre purifié. On prépare les deux solutions alcalines caustiques, en étendant des dissolutions concentrées pures de soude et de potasse, jusqu'à ce qu'elles correspondent exactement à l'acide normal. A l'aide d'une pipette on mesure, par exemple, 10 centimètres cubes d'acide normal que l'on verse dans un verre, on y ajoute à peu près 1 centimètre cube de teinture de tournesol, préparée comme il a été dit précédemment, puis on y laisse couler la solution de potasse caustique, jusqu'à ce que le changement de coloration soit devenu complet. Si, par exemple, on a employé 6,5 centimètres cubes de solution de potasse, on étendra avec de l'eau 650 centimètres cubes du liquide alcalin de manière à ce que le volume total soit égal à 1 litre ; on se servira pour cela de l'éprouvette à mélanges (*fig. 19*), et l'on fera attention à la température normale de 17°,5 centigrades. On ne doit pas négliger de vérifier le titre du liquide normal ainsi obtenu. La manière de conserver cette dissolution est très-importante. Celle que l'on doit considérer comme la meilleure, consiste à introduire la lessive dans un flacon de verre, que l'on ferme avec un bouchon percé et imbibé de cire dans lequel on fixe un large tube de verre étiré à sa partie inférieure, et au fond duquel on place un tampon de coton peu serré, enfin on remplit le tube avec un mélange à parties égales de sel de Glauber et de chaux caustique parfaitement desséchés et pulvérisés. De cette manière le renouvellement de l'air est possible, sans que l'acide carbonique puisse pénétrer dans le flacon.

Le carbonate de soude est à vrai dire le réactif le plus fréquemment employé comme liqueur alcaline normale. Le seul inconvénient qu'on puisse lui reprocher, c'est le dégagement d'acide carbonique qui se produit, lorsqu'on vient à le mélanger avec un acide, mais la plus grande partie de ce gaz sert à former du bicarbonate de soude, jusqu'à ce que ce sel soit aussi décomposé par une nouvelle addition d'acide. Toutefois, l'acide carbonique libre réagit également sur la teinture de tournesol en la faisant passer d'abord du bleu au violet, tandis que lorsqu'on emploie des alcalis caustiques, le passage de la couleur bleue au rouge

pelure d'oignon arrive plus subitement et peut par conséquent être observé d'une manière plus nette.

Pour préparer ce liquide, on chauffe au rouge faible du carbonate de soude pur, et on en dissout 53 grammes dans une quantité d'eau telle que la liqueur, mesurée à 17°,5 centigrades, occupe le volume d'un litre.

On a proposé d'autres liqueurs alcalines normales, qui sont les suivantes :

Ammoniaque caustique : sa volatilité et la possibilité de l'affaiblissement de son titre, résultant de cette propriété, doivent être considérées comme un obstacle à son emploi général.

Borax : il ne peut pas être employé en solution tout à fait normale, parce que la quantité qu'il faudrait prendre ne se dissoudrait pas à la température ordinaire.

Le *silicate de soude* ou de *potasse* à un certain degré de concentration dépose avec trop de facilité de la silice gélatineuse, qui obstrue les orifices des burettes et des pipettes.

L'*ammoniaque de cuivre*, ou plutôt le sulfate d'ammoniaque avec l'ammoniaque de cuivre, offre quelques avantages. On prépare ce liquide en dissolvant du sulfate de cuivre pur dans l'eau distillée, mélangeant avec de l'ammoniaque caustique et ajoutant de cette dernière, jusqu'à ce que le précipité vert pâle se redissolve à *peu près*, mais pas *complètement*. On évite ainsi que la dissolution ne contienne un excès d'ammoniaque libre. L'emploi de l'ammoniaque de cuivre introduit dans l'acidimétrie un nouveau signe caractéristique de la saturation, lequel ne consiste pas dans un changement de couleur, mais dans l'apparition d'un précipité vert pâle d'hydrate d'oxyde de cuivre. C'est *Kieffer* qui, le premier, a proposé cette combinaison comme liqueur normale acidimétrique.

§ 13. SOLUTIONS NORMALES POUR LES ANALYSES PAR PRÉCIPITATION.

5° **Solution normale décime d'argent.** On commence par préparer de l'argent fin, ce que l'on peut faire très-simplement, quoiqu'avec une légère perte de substance, en chauffant au rouge, dans un creuset de Hesse, du chlorure d'argent pur bien desséché avec du carbonate de soude déshydraté. L'équivalent de l'argent est égal à 107,95 ; pour faire une solution décime, on a par conséquent besoin de 10^{gr},795 d'argent. Dans un ballon recouvert avec un verre de montre, on fait dissoudre cette quantité, exactement pesée, dans de l'acide azotique pur et étendu. On verse la liqueur dans un flacon jaugé de 1 litre, on lave bien le ballon et le côté convexe du verre de montre avec de l'eau dis-

tillée, et l'on remplit le flacon jusqu'au trait de jauge (à la température de 17°,50).

6° **Solution normale décime de sel marin.** On peut préparer soi-même du chlorure de sodium pur (NaCl), en dissolvant le sel du commerce dans l'eau et en ajoutant à la liqueur du chlorure de baryum, jusqu'à ce que l'acide sulfurique soit complètement précipité. Comme on emploie un peu plus de solution de chlorure de baryum qu'il n'est nécessaire, on précipite l'excès de baryte, ainsi que la chaux et la magnésie, en ajoutant une solution de carbonate de soude pur, jusqu'à réaction alcaline, et en portant le mélange à l'ébullition. Dans la liqueur filtrée, on verse un peu d'acide chlorhydrique pur, de manière à la rendre faiblement acide, puis on évapore doucement, jusqu'à ce qu'il se forme une légère pellicule de sel et on laisse cristalliser. On recueille les cristaux dans un entonnoir, après quelques lavages, on les sèche sur une feuille de papier buvard, on les pulvérise, puis on les dessèche fortement dans une capsule chauffée à feu nu, en ayant soin d'agiter constamment, et l'on conserve la masse dans des flacons secs et parfaitement bouchés.

L'équivalent du chlorure de sodium est égal à 58,46. D'après la règle, 58,46 doivent entrer dans 1 litre de solution normale décime. Cependant, si la liqueur doit servir au dosage de l'argent, par exemple, dans les établissements où l'on essaie ce métal, et pour lequel usage elle est effectivement surtout employée, il faut la titrer de telle sorte que 100 centimètres cubes soient exactement suffisants pour précipiter 1 gramme d'argent fin de sa dissolution. Un litre étant égal à 1,000 centimètres cubes doit, par conséquent, représenter 10 grammes d'argent. L'équivalent de l'argent est égal à 107,95; ce nombre est à 58,46 (= 1 équivalent de NaCl) comme 100 est à 54,14. Mais un litre de dissolution ne doit représenter que 100/10 de gramme d'argent fin, ou 100 centimètres cubes, 1 gramme du même métal; la solution normale décime de chlorure de sodium doit, par conséquent, contenir par litre 58,46. On pèse cette quantité, on l'introduit dans un flacon jaugé de 1 litre, on verse de l'eau distillée, en ayant soin d'agiter jusqu'à ce que le sel soit dissous et de ne pas perdre de liquide; on ajoute une nouvelle quantité d'eau, de manière à élever le niveau à une petite distance du trait de jauge; enfin, après avoir amené la solution à la température de 17°,5, on remplit le vase exactement jusqu'au trait. Lorsqu'on a agité le liquide, on l'essaie de la manière suivante: on prépare une solution de

1 gramme d'argent fin dans l'acide azotique, on la mélange avec 100 centimètres cubes de la dissolution de sel marin, et après avoir chauffé et agité, il se forme au-dessus du précipité blanc grisâtre et violacé un liquide clair, qui ne doit être troublé ni par le chlorure de sodium, ni par l'azotate d'argent. Dans les établissements où l'on essaie l'argent, on a besoin de grandes quantités de cette liqueur, que l'on prépare très-facilement en faisant d'abord une solution normale et avec celle-ci la solution décime. La méthode en usage dans ces établissements s'éloigne un peu de celle que l'on emploie dans les laboratoires de chimie où, afin de mettre la liqueur normale de sel marin en concordance avec les autres, on prend ordinairement 1/10 d'équivalent = 5^{gr},846 pour obtenir 1 litre de solution normale décime.

7° Solution décime de sulfate de cuivre. — L'équivalent du sulfate de cuivre ($\text{CuO}, \text{SO}^3 + 5 \text{ aq}$) est égal à 124,68; pour faire la solution décime, on pèsera, par conséquent, 12^{gr},468 de cristaux purs et secs, on les dissoudra dans le flacon jaugé de 1 litre et l'on remplira celui-ci jusqu'au trait, en observant la température de 17°,5.

8° Solution normale décime d'azotate de bioxyde de mercure (HgO, AzO^5). On prépare le sel destiné à être mis en dissolution, en faisant cristalliser plusieurs fois l'azotate de protoxyde de mercure; on décante l'eau mère et on redissout les cristaux dans de l'eau distillée contenant l'acide azotique. On chauffe à l'ébullition dans une capsule de porcelaine la dissolution ainsi obtenue, et on y ajoute par petites portions de l'acide azotique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rouges. Afin de chasser l'acide libre, on évapore jusqu'à consistance sirupeuse, on redissout dans l'eau et l'on filtre. Pour tirer le liquide, on introduit 10 centimètres cubes de la solution normale décime de sel marin dans un verre, on ajoute quelques grains de prussiate rouge de potasse, et l'on y verse avec une burette la solution de mercure, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité persistant, même après l'agitation. Le nombre de centimètres cubes de solution de chlorure de sodium, que l'on a employé, exprimé en dixièmes, indique la quantité de liquide qu'il faut prendre pour faire 100 centimètres cubes de solution de mercure, c'est-à-dire que si, par exemple, on a versé 6,5 centimètres cubes NaCl, il faut à 65 centimètres cubes de HgO, AzO^5 ajouter 35 centimètres cubes d'eau.

9° Solution normale décime de sulfate de potasse. On purifie du sulfate de potasse (neutre) par cristallisation, on écrase

les cristaux, on les dessèche et on les chauffe dans une capsule. On en pèse 8^{gr},711, et, en procédant comme il a été déjà dit plusieurs fois, on les dissout dans l'eau de manière à former un litre de liquide.

10^e Solution normale décime de bichlorure de mercure. Dans 1 litre d'eau distillée on dissout 13^{gr},546 de bichlorure de mercure, avec les précautions déjà indiquées.

11^e Solution alcoolique de savon pour déterminer la dureté de l'eau. Cette liqueur est titrée d'une manière tout à fait empirique. Dans 3 litres d'esprit de vin fort, d'un poids spécifique de 0,833, on dissout 30 grammes de savon blanc de Marseille desséché; si le liquide est trouble, on le filtre. On prend 200 grammes de cette solution, on les mélange avec 150 grammes d'eau et 130 grammes d'esprit de vin d'une densité de 0,921, et, au moyen d'une solution normale de chaux, on en détermine le titre de la manière suivante. On prépare la solution calcaire en pesant 0^{gr},2143 de spath d'Islande, dissolvant ce sel dans l'acide chlorhydrique et évaporant pour expulser l'acide en excès (la dissolution et l'évaporation doivent être faites dans un ballon, que l'on maintient un peu incliné, afin qu'il ne se produise pas de perte par projection); on redissout le chlorure de calcium dans un litre d'eau distillée. La quantité de chaux contenue dans un litre de liquide correspond à 120 milligrammes. On mesure 1/10 de litre ou 100 centimètres cubes de cette liqueur, que l'on introduit dans un flacon muni d'un bouchon de verre, puis on y ajoute, en ayant soin d'agiter de temps en temps, la solution de savon contenue dans une burette, jusqu'à ce qu'il se forme une mousse persistante (voyez : Détermination de la dureté de l'eau). Si la liqueur savonneuse est bien préparée, 43 centimètres cubes doivent être exactement suffisants pour produire ce résultat. La quantité employée indique si l'on doit étendre le liquide; ce que l'on fait en ajoutant de l'esprit de vin. Si, par exemple, 40 centimètres cubes seulement ont été nécessaires pour 100 centimètres cubes de solution calcaire, il faudra étendre 8 volumes de liqueur savonneuse avec 1 volume d'esprit de vin.

[12^e **Liqueur hydrotimétrique de Boutron et Boudet.** On prépare cette liqueur en dissolvant à chaud 50 grammes de savon blanc de Marseille (ou de savon amygdalin bien sec, qui, d'après *M. Robinet*, donne immédiatement une liqueur au degré voulu) dans 800 grammes d'alcool à 90° centigrades; on filtre et on

ajoute à la dissolution filtrée 500 grammes d'eau distillé. Pour titrer cette liqueur, on se sert d'une dissolution de chlorure de calcium pur fondu, contenant $1/4000$ de son poids ou $0^{\text{er}},25$ de ce sel par litre d'eau distillée. On introduit 40 centimètres cubes de cette solution normale dans le flacon gradué, et, à l'aide de la burette hydrotimétrique (voyez page 100) remplie avec la solution savonneuse, on ajoute celle-ci goutte à goutte, en ayant soin d'agiter de temps en temps, jusqu'à ce qu'il se produise une mousse persistante. Si la liqueur hydrotimétrique est bien préparée, on a dû ajouter pour arriver à ce résultat 23 divisions de la burette correspondant à 22° hydrotimétriques; si le nombre des degrés est inférieur à 22, on étend la liqueur d'une nouvelle quantité d'eau en calculant qu'il faut environ $1/23$ de son poids d'eau pour en diminuer la force de 1 degré. On fait ensuite un nouvel essai, et on ne s'arrête qu'autant qu'on a obtenu le titre voulu. La liqueur savonneuse sert à déterminer le titre hydrotimétrique des eaux douces (voyez page 100).]

§ 14. SOLUTIONS NORMALES POUR LES ANALYSES PAR OXYDATION ET RÉDUCTION.

13° Solution de caméléon ou permanganate de potasse. On prépare ce sel ($\text{KO}, \text{Mn}^2\text{O}^7$) en fondant ensemble 8 parties de peroxyde de manganèse, 10 parties d'hydrate de potasse et 7 parties de chlorate de la même base. La meilleure manière d'opérer est la suivante : on mélange de la pyrolusite pure avec une solution aqueuse de potasse caustique dont la richesse en hydrate de potasse correspond à la proportion indiquée ci-dessus, on y ajoute le chlorate de potasse et l'on évapore le tout à sec. On chauffe le résidu dans un creuset de Hesse, en ayant soin d'agiter avec une spatule de fer ; il se transforme peu à peu, sous l'influence de la chaleur, en un liquide épais et peu cohérent; il ne faut pas élever la température au delà du rouge sombre. Alors, on retire le creuset du feu, on le vide (on peut s'en servir immédiatement pour une deuxième fusion), on réduit la masse en une poudre grossière et on la fait bouillir avec beaucoup d'eau; pendant cette opération, la couleur verte du mélange passe au rouge violet, et, en même temps, il se forme un dépôt. Après avoir laissé reposer quelque temps, on décante dans des flacons où le liquide se clarifie d'une manière plus complète, par suite de la précipitation spontanée de parties insolubles. On ne doit pas filtrer, parce que le caméléon se décompose en présence des matières organiques; pour la même raison, il ne doit pas être

mis en contact avec le caoutchouc de la burette à pince, que l'on remplace, lorsqu'on veut se servir de ce liquide, par la burette représentée figure 21. Pour conserver la solution, on se sert d'un flacon muni d'un bouchon percé de deux trous dans lesquels sont fixés deux tubes de verre disposés comme ceux d'une fiole à jet. En soufflant dans l'appareil, on peut, sans l'ouvrir et sans l'incliner, en faire sortir parfaitement claires les quantités de liquide que l'on désire.

Comme la dissolution de caméléon ne peut pas se conserver sans subir quelques altérations, il est préférable d'en préparer une certaine quantité avec un degré de concentration convenable et de déterminer sa richesse peu de temps avant d'exécuter une analyse. On peut très-bien se servir pour cela de l'acide oxalique normal indiqué précédemment (1°). Ce dernier est oxydé par le permanganate de potasse ; il se forme dans cette réaction de l'oxyde de manganèse, et en même temps 2 équivalents d'acide carbonique prennent naissance aux dépens de 1 équivalent d'acide oxalique. Afin que l'oxyde de manganèse ne se précipite pas et ne trouble pas le liquide, ce qui aurait pour résultat de rendre plus difficile l'observation exacte de la réaction, on a soin avant l'opération d'acidifier fortement l'acide oxalique avec de l'acide sulfurique étendu. Dans les analyses, on fait très-bien de ramener directement le titre du caméléon à celui de l'acide oxalique, c'est-à-dire, pour chaque centimètre cube d'acide oxalique décomposé par un nombre déterminé de centimètres cubes de caméléon, de compter $1/1000$ d'équivalent d'oxygène, parce que 1 litre d'acide oxalique normal renferme 1 équivalent d'acide oxalique, lequel absorbe 1 équivalent d'oxygène pour se transformer en acide carbonique. Par conséquent, si, par exemple, on a trouvé que 40 centimètres cubes de solution de caméléon ont été nécessaires pour terminer la réaction avec 10 centimètres cubes d'acide oxalique normal mélangés avec de l'acide sulfurique, on compte, dans le calcul de l'analyse, chaque groupe de 4 centimètres cubes de solution de caméléon pour 1 centimètre cube d'acide oxalique normal. Des indications plus étendues seront données dans chaque cas particulier. L'acide oxalique ne produit pas instantanément la décoloration du caméléon, mais seulement au bout de quelques secondes, et une douce chaleur la favorise. On reconnaît que la réaction est terminée, lorsque les dernières gouttes de solution de caméléon ne se décolorent plus.

La décoloration du permanganate de potasse se fait plus rapidement en présence des sels de protoxyde de fer. Le sulfate de fer en dissolution est trop instable, c'est-à-dire que l'on est trop exposé à la possibilité de le voir s'oxyder sous l'influence de corps autres que le caméléon. Le sulfate double de protoxyde de fer et de potasse ou d'ammoniaque offre une stabilité plus grande ; c'est pourquoi *Mohr*, dans son *Traité d'analyse* par les liqueurs titrées, le recommande comme moyen de réduction (voyez plus loin 19°). Pour faire une solution normale, 2 équivalents, c'est-à-dire 392 grammes du sel double d'ammoniaque ($\text{AzH}_4^+, \text{O}, \text{SO}_3^-, \text{FeO}, \text{SO}_3^- + 6\text{aq}$) bien desséché seraient nécessaires, parce que 2 équivalents d'oxyde de fer (FeO) absorbent 1 équivalent d'oxygène pour former 1 équivalent de peroxyde de fer (Fe^2O^3). Cependant, comme il ne se conserve pas longtemps en dissolution, pour déterminer le titre du caméléon avec ce sel, on en pèse une petite quantité, que l'on fait dissoudre dans de l'eau contenant de l'acide sulfurique, puis on ajoute la solution de caméléon jusqu'à ce que l'on obtienne une teinte rosée persistante. Le sel double renferme exactement $\frac{1}{7}$ de son poids équivalent de fer métallique. Par conséquent, si l'on en fait dissoudre 7 grammes, la quantité de caméléon nécessaire pour produire son oxydation correspond à 1 gramme de fer, et 7×7 grammes = 49 grammes de sel double correspondront à 1 gramme d'oxygène, parce que 1 équivalent de fer métallique a besoin de la septième partie de son poids d'oxygène pour passer de l'état de protoxyde à celui de peroxyde.

14° Arsénite de soude, solution normale décime. On essaie si l'acide arsénieux (AsO^3) du commerce se volatilise lorsqu'on le chauffe avec la lampe à alcool, dans une petite cuiller de platine ou sur une lame de même métal, et, en même temps, on évite de respirer les vapeurs qui se dégagent. Si un petit fragment d'acide arsénieux vitreux se volatilise complètement, on considère la substance comme suffisamment pure. On le réduit en poudre fine et on le conserve dans un flacon à large ouverture, bien bouché et portant une étiquette bien lisible. Avant de peser la quantité que l'on veut employer, on en dessèche une portion en la plaçant sous une cloche en présence de chlorure de calcium bien sec contenu dans un verre. Pour préparer la solution décime, il faut prendre pour un litre de liquide la moitié d'un dixième d'équivalent d'acide exprimé en grammes. On emploie cette quantité, parce que 1 équivalent d'acide arsé-

nieux doit absorber deux équivalents d'oxygène pour se transformer en acide arsénique, $1/2$ équivalent absorbe par conséquent 1 équivalent d'oxygène. Le poids équivalent de l'acide arsénique étant égal à 99, la moitié de $1/19$ est égale à 4,95; on introduit cette quantité dans un ballon, en ayant soin de ne pas en perdre, on y ajoute 10 grammes de bicarbonate de soude et de l'eau, puis on chauffe. Au bout de quelque temps, la dissolution étant devenue claire, on la verse dans un flacon jaugé d'un litre, on lave bien le ballon, et l'on étend de manière à former 1 litre de liquide, en observant les précautions déjà indiquées plusieurs fois. Si l'acide arsénieux est tout à fait pur, cette liqueur doit se conserver pendant longtemps sans se décomposer. Il est indispensable que ce corps soit exempt de sulfure d'arsenic et que le carbonate de soude ne contienne ni sulfure de sodium, ni sulfite de soude; ces substances oxydables absorbent l'oxygène et le cèdent à l'arsénieux.

15° Hyposulfite de soude. Ce sel ($S^2O^3, NaO + 5HO$) a pour équivalent 124. Par l'action de l'iode libre sur l'acide hyposulfureux, il se forme de l'acide tétrathionique ($2S^2O^3 + I + HO = S^4O^5 + III$), par conséquent 2 équivalents (248) de sel correspondent à 1 équivalent d'iode. Pour faire la solution normale décime, on a donc besoin de $248/10 = 24^{\text{sr}},80$ de sel. La dissolution doit se faire à la température normale de 17,5 degrés, et la liqueur doit être conservée dans l'obscurité. Il est convenable de ne pas étendre la dissolution jusqu'à 1000 centimètres cubes, mais seulement jusqu'à environ 900, d'en rechercher le titre et d'ajouter une quantité d'eau déterminée par cette opération: celle-ci s'effectue au moyen d'une dissolution normale décime d'iode (voyez le n° suivant: solution d'iode) contenant par litre $12^{\text{sr}},7$ d'iode, et, par conséquent, dans 1 centimètre cube $12,7/1000 = 0^{\text{sr}},0127$. Si l'on a dissous dans 100 centimètres cubes $0^{\text{sr}},52$ d'iode sublimé, comme il est dit au n° 16, et si l'on a ajouté, jusqu'à ce que la réaction soit terminée, de la solution normale décime d'hyposulfite de soude, en suivant les indications du chapitre V (dosage de l'iode), $0^{\text{sr}},52$ d'iode emploieront $1^{\text{sr}},013$ d'hyposulfite de soude, parce que $12,7 : 24,8 = 0,52 : 1,013$. Cette quantité de $1^{\text{sr}},013$ d'hyposulfite de soude doit être contenue dans 44,9 centimètres cubes de solution, parce que $24,8 : 1,000 = 1,013 : 44,9$. Si, par exemple, on n'avait employé que 40 centimètres cubes de solution d'hyposulfite de soude occupant un volume de 900 centimètres cubes, le reste, qui est encore égal à 860 centimètres

cubes, devrait être étendu jusqu'à 965,3 centimètres cubes, parce que $40 : 44,9 = 860 : 965,3$.

16° Solutions d'iode.

a — *Normale décime.* On pèse 12^{gr},7 d'iode dans un verre de montre, on les introduit immédiatement dans un flacon d'un litre, avec 18 grammes d'iodure de potassium pur, on lave bien pour détacher ce qui adhère au verre de montre, on verse 100 ou 200 centimètres cubes d'eau et, agitant le vase, on fait entrer les deux corps en dissolution, sans élever la température. Pour absorber les vapeurs d'iode répandues dans le flacon, on ajoute encore quelques centaines de centimètres cubes d'eau, on agite et enfin on remplit avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On conserve cette liqueur dans de petits flacons bouchés à l'émeri, que l'on place dans un lieu froid et sombre.

b — *La solution au 1/100*, qui est plus convenable et plus sensible pour certaines déterminations, se prépare en étendant 100 centimètres cubes de la solution décime, mesurés au moyen d'une pipette, avec une quantité d'eau telle que le volume total forme 1000 centimètres cubes à la température de 17°,5. Si l'iode n'est pas complètement pur, le titre est inexact, et l'on doit procéder comme il suit. Pour s'assurer de l'exactitude du titre, on place dans un verre de montre un petit fragment d'iode d'environ 0^{gr},70, on le chauffe en le posant sur une plaque de fer chaude, jusqu'à ce qu'il se dégage d'abondantes vapeurs d'iode, puis on le recouvre avec un deuxième verre de montre s'y ajustant bien et exactement pesé, sur lequel les vapeurs d'iode se condensent. Lorsque l'iode est presque tout sublimé, on enlève le verre supérieur, on le recouvre avec un troisième, dont le poids est connu, et l'on pèse le tout. En retranchant le poids des verres de montre du poids total, on connaît celui de l'iode sublimé. On introduit ces deux verres de montre dans un gobelet de verre, avec environ 1^{gr},60 d'iodure de potassium, on arrose avec 100 centimètres cubes d'eau, on agite avec une baguette de verre jusqu'à ce que la dissolution soit complète, et l'on titre avec la solution normale d'arséniato de soude ou d'hyposulfite de soude, comme il est dit dans le chap. V, pour le dosage de l'iode. On divise le nombre de centimètres cubes de ces dissolutions par le poids de l'iode sublimé, et l'on apprend ainsi combien d'iode correspond à chaque centimètre cube de ces dissolutions. On opère de la même manière avec 50 centimètres cubes de la solution normale décime d'iode et l'on fixe

combien il y a d'iode dans 50 centimètres cubes de cette même liqueur. Ce nombre, multiplié par 20, doit, si le titre est exact, donner 12^{gr},7 d'iode. Naturellement cela n'aura lieu que si l'on a employé de l'iode pur. Mais comme ce cas se présentera rarement, il vaut mieux préparer de prime abord un mélange plus concentré, ayant, par exemple, un volume de 900 centimètres cubes au lieu d'un litre, et après en avoir contrôlé le titre on l'étend suivant les proportions voulues. Si, par exemple, on a trouvé que les 50 centimètres cubes de dissolution contenaient 0^{gr},062 d'iode, le liquide tout entier du volume de 900 centimètres cubes ($50 : 0,062 = 900 : x$) devra contenir 11^{gr},160 du même métalloïde au lieu de 12^{gr},7. Par conséquent, après avoir fait l'expérience du contrôle, il restait 11^{gr},100 d'iode dans 850 centimètres cubes de dissolution, qui devront être étendus suivant le rapport qui existe entre 12,7 et 1000. Ce rapport est exprimé par l'équation $12,7 : 1000 = 11,100 : 874$, et l'on doit, par conséquent, ajouter $874 - 850 = 24$ centimètres cubes d'eau. Comme le caoutchouc s'altère lorsqu'il est en contact avec l'iode, on doit éviter de se servir de la burette à pince et employer la burette à pied munie d'un tube à insufflation.

17° Solution d'amidon. On triture dans un mortier 10 grammes de fécule de pommes de terre, avec environ 40 grammes d'eau froide, et l'on introduit peu à peu le mélange dans un litre d'eau bouillante. On verse cette solution peu épaisse et encore trouble dans un vase de verre à parois élevées, et on l'y laisse se clarifier par le repos. On décante la couche liquide supérieure, qui est claire, et on l'agite dans un flacon avec du sel marin, tant que celui-ci se dissout. On partage la liqueur en plusieurs portions que l'on conserve dans de petits flacons de 90 à 120 grammes de capacité et bouchés avec soin. *F. Mohr*, qui a proposé cette méthode de conservation de l'amidon, assure que ce corps peut rester une année sans éprouver d'altération.

18° Solution alcaline de tartrate de cuivre, pour le dosage du sucre. On prépare cette liqueur d'une manière empirique. Pour cela, on prend 34^{gr},65 de sulfate de cuivre pur, 200 centimètres cubes d'eau, 173 grammes de tartrate de soude et de potasse, 480 centimètres cubes de lessivé de soude caustique d'une densité de 1,14 et l'on étend la solution de manière à faire 1 litre à la température normale de 17°,5 ; il arrive fréquemment que cette liqueur laisse, après un long temps, déposer du protoxyde de cuivre. La solution suivante se conserve mieux :

d'après *Löwenthal*, on la prépare en dissolvant dans 1 litre d'eau 93^{gr},72 d'acide tartrique, 562^{gr},32 de carbonate de soude et 31^{gr},24 de sulfate de cuivre pur. La dissolution doit être faite de telle sorte que 20 centimètres cubes, étendus de 5 ou 6 fois leur volume d'eau, puis portés à l'ébullition dans un petit ballon, avec 0^{gr},10 de sucre de raisin parfaitement pur et dissous dans 100 centimètres cubes d'eau, abandonnent, sous forme de protoxyde de cuivre insoluble, tout le cuivre qu'ils renferment, et sans qu'il reste de sucre dans la liqueur. (Voyez, pour plus de détails, l'analyse des liquides contenant du sucre.)

19° **Sulfate de protoxyde de fer et d'ammoniaque.** On dissout à chaud, dans de l'eau distillée, 139 parties (1 équiv.) de sulfate de protoxyde de fer et 66 parties (1 équiv.) de sulfate d'ammoniaque, on mélange les deux liqueurs et on laisse cristalliser. Les cristaux vert-clair, très-durs et ayant pour formule $AzH^4O, SO^3 + FeO, SO^3 + 6aq$, ne sont ni hygroscopiques, ni efflorescents et ils peuvent être desséchés sans éprouver d'altération.

CHAPITRE III.

MARCHE À SUIVRE POUR LA RECHERCHE DES SUBSTANCES MINÉRALES ET DES MATIÈRES ORGANIQUES LES PLUS IMPORTANTES, QUI SE RENCONTRENT DANS LES COMBINAISONS EMPLOYÉES DANS LES ARTS ET DANS L'INDUSTRIE.

§ 15. **Essai préliminaire.** (Dans beaucoup de circonstances cette opération peut être tout à fait suffisante ; mais, dans tous les cas, elle donnera des indications qui pourront être d'une grande utilité pour des recherches plus étendues.)

1. Un petit échantillon du corps à examiner, ou une goutte de celui-ci, si c'est une dissolution, est placé sur une *lame de platine* bien propre, puis chauffé au-dessus de la flamme de l'alcool ou du gaz.

a — L'eau, quelques acides du *soufre*, du *chlore* et la plupart des combinaisons du *mercure*, de l'*ammoniaque* et de l'*arsenic* se volatilisent complètement.

b — On remarque que la substance change de couleur :

l'oxyde de zinc, l'oxyde d'étain, l'acide antimonique se colorent en jaune clair, les oxydes de bismuth et de plomb en jaune foncé.

c — Il se développe une odeur de soufre brûlé, pour les sulfures métalliques, et d'ail, pour les combinaisons de l'arsenic.

d — Les substances organiques se décomposent en dégageant des vapeurs d'une odeur empyreumatique caractéristique et le plus souvent en laissant un résidu de charbon, que l'on peut brûler en continuant l'action de la chaleur. La partie inorganique reste sous forme de cendre.

2. On chauffe un échantillon de la substance dans un tube d'essai sec.

a — Si des gouttelettes claires comme de l'eau et ne rougissant ni le papier de curcuma, ni le papier de tournesol, se déposent sur les parois du tube, cela indique que la substance contient de l'eau.

b — S'il se dégage des vapeurs blanchâtres, qui se condensent sur les parties froides du tube, c'est que la substance renferme certaines combinaisons du mercure, de l'ammonium, de l'arsenic et de l'antimoine.

c — Il se forme un dépôt ayant un éclat métallique; si les particules de ce dépôt peuvent être, par un frottement léger, réunies sous forme de globules, on a affaire à du mercure; si, en même temps, il se dégage une odeur alliagée, il est constitué par de l'arsenic; s'il est rouge sur les bords de son périmètre et des solutions de continuité qu'il peut présenter, il est formé par du cinabre.

d — Une odeur de soufre, quelquefois accompagnée de la formation d'un dépôt, décèle la présence du soufre.

e — S'il se dégage de l'oxygène, que l'on reconnaît à la propriété qu'il possède d'enflammer une allumette présentant un point en ignition lorsqu'on vient à la plonger dans ce gaz, cela indique que l'on a affaire à de l'acide chlorique et à des azotates, du peroxyde de manganèse, du bioxyde de plomb.

3. On mélange une petite portion de l'échantillon avec un peu de carbonate de soude et l'on chauffe dans un tube d'essai sec.

a — Un dégagement de vapeurs brunissant le papier de curcuma humide et ayant une odeur ammoniacale indique la présence de sels ammoniacaux.

b — S'il se forme un dépôt métallique, on a affaire à du mercure ou à de l'arsenic (voyez 2. c).

4. On humecte l'échantillon avec la *solution de cobalt*, et l'on chauffe fortement sur le *charbon*, à l'aide du *chalumeau*.

a — Les *phosphates*, les *borates* et les *silicates alcalins* donnent naissance à des perles bleues semblables à du verre.

b — L'*alumine*, les *phosphates terreux* et *quelques combinaisons de l'acide silicique* forment des masses de couleur bleue non fondues.

c — L'*oxyde de zinc* donne une masse verte.

d — L'*oxyde d'étain*, une masse bleu-verdâtre.

e — La *magnésie*, une masse rouge de chair.

5. On mélange la substance avec du *carbonate de soude*, et l'on chauffe sur le *charbon*, à l'aide du *chalumeau*.

a — *Toutes les combinaisons du soufre* fournissent une masse qui, placée sur une lame d'argent, puis humectée, produit une tache noire.

b — Les *combinaisons de l'arsenic* dégagent une odeur alliée.

c — S'il se forme un enduit jaunâtre, qui devient blanc par le refroidissement, on a affaire à des *combinaisons du zinc*, si l'enduit est jaune-brun, c'est du *cadmium*.

d — S'il y a des grains métalliques dans la masse fondue et en même temps dégagement de fumées blanches, et s'il se forme un enduit sur le *charbon*, cela indique la présence de l'*antimoine*; si l'enduit est jaune, c'est du *plomb* ou du *bismuth* (le grain de bismuth est cassant, le grain de plomb est mou).

e — La masse fondue contient une poudre métallique grise et infusible : elle peut être constituée par du *nickel*, du *cobalt*, du *fer*, du *platine*, du *wolfram*, du *molybdène*, du *manganèse* (on l'enlève du *charbon*, on la place dans un petit mortier d'agate, on la triture avec de l'eau, et, au moyen de lavages, on débarrasse le dépôt des parties non métalliques).

f — La masse fondue (traitée comme il vient d'être dit) donne des paillettes jaunes brillantes : *or*; des paillettes ou des grains rouges : *cuivre*, des grains blancs : *étain* ou *argent*.

6. On plonge dans la masse un *fil de platine* recourbé en anneau et humecté, puis on dirige sur la poudre, qui y adhère, la pointe bleue de la *flamme du chalumeau*.

a — La pointe de la flamme paraît violette : *sels de potassé*.

b — Elle paraît jaune : *sels de soude* (ou mélange de sels alcalins).

c — On humecte l'échantillon avec de l'*acide chlorhydrique* et

on observe la couleur que prend la pointe de la flamme : elle paraît rouge avec les *sels de strontiane* et de *chaux*; verte avec les *sels de cuivre* et de *baryte*. (La coloration est plus nette avec les premiers.)

d — On humecte l'échantillon, déshydraté par l'action de la chaleur, avec un peu d'acide sulfurique, alors la flamme devient verte en présence de l'*acide phosphorique* ou de l'*acide borique* (souvent d'une manière seulement passagère, lorsque surtout les combinaisons contiennent de la soude).

7. A l'anneau du fil de platine on fixe une perle de *borax*, en le plongeant dans la poudre de ce fondant et en l'exposant à l'action de la chaleur, puis, touchant l'échantillon avec cette perle, on fait en sorte qu'une petite parcelle du premier y demeure adhérente, et l'on chauffe.

a — Dans la flamme extérieure du chalumeau :

La formation d'un verre *bleu* indique du *cobalt*;

La formation d'un verre *rouge* indique du *manganèse* (s'il y a trop de manganèse dans la perle, celle-ci est opaque);

Un verre *vert* indique du *chrôme* ou du *cuivre* (la perle de cuivre devient bleuâtre par le refroidissement, celle de chrôme vert-jaune);

Un verre *rouge-brun* indique du *fer* ou du *nickel* (la perle de fer et de borax une fois refroidie est souvent jaunâtre);

Un verre *jaune* indique de l'*urane* ou du *plomb*;

Un verre *incolore* indique de l'*acide molybdique*, de l'*acide wolframique*, de l'*étain*, de l'*antimoine*, du *bismuth*; en outre, les *terres alcalines* et les *terres proprement dites*, mais les verres de ces substances deviennent légèrement troubles et opaques par le refroidissement.

b — Dans la flamme intérieure :

Un verre *bleu* indique le *cobalt*;

Un verre *jaune* ou *rouge-brun*, du *wolfram*, du *cuivre* ou du *molybdène*;

Un verre *vert*, du *chrôme*, du *fer*, de l'*urane* ;

Un verre *gris*, du *nickel*, du *bismuth*, de l'*argent*, de l'*antimoine* ;

Un verre *incolore*, du *manganèse*; indique en outre les *terres alcalines* et les *terres proprement dites*, qui se comportent dans la flamme intérieure de la même manière que dans l'extérieure.

8. Avec le *sel de phosphore* on procède comme il vient d'être dit pour le borax; en présence de ce corps les oxydes de man-

ganèse, de cobalt, de chrome, de cuivre, de fer, de nickel, d'antimoine, de molybdène et l'acide wolframique se comportent entièrement comme avec le borax dans la flamme extérieure, et il en est ainsi dans la flamme intérieure pour les oxydes de cobalt, de fer, d'urane, de chrome, de cuivre, de bismuth et d'argent.

On obtient au contraire dans la flamme extérieure des verres jaunes avec les oxydes d'argent et de bismuth.

Si après avoir chauffé pendant longtemps, il se forme une masse fongueuse (squelette de silice) flottant dans une perle transparente, cela indique la présence de l'acide silicique ou des silicates.

9. Le même essai, fait avec du carbonate de soude, donne des verres tout à fait clairs et incolores avec l'acide silicique et quelques-unes de ses combinaisons.

10. Mélangés avec du carbonate de soude, puis chauffés sur une lame de platine, les alcalis donnent des masses claires solubles dans l'eau, tandis que les terres alcalines et les terres proprement dites, ainsi que la plupart des oxydes des autres métaux, fournissent des masses opaques.

§ 16. Dissolution et désagrégation.

A — Dans un ballon ou dans un tube d'essai, on introduit un échantillon de la substance à essayer, on ajoute de l'eau et l'on chauffe. Pour les corps difficilement solubles, on observe s'il se dissout quelque chose, en évaporant une goutte du liquide filtré sur une lame de platine bien propre, sur laquelle il doit rester un résidu solide, si l'on n'a pas chauffé trop fort. Le traitement ultérieur de la dissolution se fait d'après les indications du paragraphe suivant, et celui de la partie qui ne s'est pas dissoute d'après B.

B — Si la substance est complètement ou seulement en partie insoluble dans l'eau, on chauffe le résidu avec un peu d'acide chlorhydrique, ou si celui-ci est sans action ou occasionne un trouble dans la liqueur, on le remplace par de l'acide azotique, ou enfin, si ce dernier ne produit pas l'effet désiré, on emploie de l'eau régale (qui est un mélange des deux acides précédents), que l'on peut remplacer avec avantage par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse.

Lorsque la dissolution de la totalité de la substance ou seulement d'une partie est achevée, on évapore jusqu'à ce que presque tout l'acide libre se soit volatilisé, on étend avec de l'eau et l'on filtre. Le produit liquide de la filtration est traité comme

il est dit dans le paragraphe suivant et le résidu retenu par le filtre d'après C. Pour savoir si la substance a cédé quelque chose au dissolvant, on opère comme précédemment (A), si toutefois on ne s'est pas servi de chlorate de potasse.

C — Si les liquides désignés en B n'ont aucune action sur la substance, on triture celle-ci, ou bien, si elle s'est dissoute en partie, la portion insoluble, avec quatre fois son poids de carbonate de soude anhydre, et l'on chauffe dans un creuset de platine, jusqu'à ce que la masse se soit maintenue pendant longtemps en fusion tranquille. Après le refroidissement, on essaie de dissoudre celle-là dans l'eau bouillante, et l'on sépare par filtration la partie dissoute ; la portion, qui a résisté à l'action de ce liquide, se dissoudra dans l'acide chlorhydrique, ou dans l'acide azotique. Si le corps à essayer est un silicate, on évapore à sec dans une petite capsule, en ajoutant de l'acide chlorhydrique, puis on reprend par le même acide étendu et l'on filtre. Si, après avoir traité la masse avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique, il reste un résidu, il est constitué par de l'acide silicique. (Voyez Recherche des acides.)

§ 17. **Recherche des oxydes métalliques** (bases lorsqu'ils entrent dans des combinaisons salines ou acides métalliques).

Il faut avant tout tenir compte du nombre de bases (une ou plusieurs) que contient la substance, si toutefois on est renseigné à ce sujet, par l'essai préliminaire, ou d'une autre manière. Dans le cas où elle en renferme plusieurs on doit observer les règles générales suivantes : 1^o dans chaque précipité formé par un réactif, on recherchera tous les corps, qui se comportent de la même manière en présence de ce réactif ; 2^o bien que l'on ait démontré l'existence d'une ou plusieurs bases, il faudra cependant expérimenter toute la série des réactifs généraux indiqués plus bas, pour savoir s'il ne se trouve pas encore d'autres corps dans la substance examinée : par conséquent, si, par exemple, une base ou un groupe de bases a été précipitée et séparée par le filtre, on devra à chaque opération conserver le produit liquide de la filtration et y rechercher les bases qui peuvent encore s'y trouver.

On a à examiner *a* — une solution aqueuse ; ou *b* — une solution dans les acides ; ou *c* — une solution résultant de la désagrégation de la substance par les alcalis, ou bien enfin, si le corps n'était qu'en partie soluble dans un dissolvant, on peut avoir à essayer deux ou trois solutions différentes.

Les réactifs et les procédés indiqués par les lettres A, B, C, D et E servent à effectuer ces essais ; les corps métalliques doivent être réunis en groupes, qui sont aussi désignés dans les pages suivantes par A, B, C, D et E.

A — On ajoute à la dissolution de l'acide chlorhydrique.

Il se forme un précipité blanc ; après avoir versé une quantité suffisante de réactif, on laisse déposer, on filtre et on lave (pour le liquide filtré : voyez B).

Groupe A.

Le précipité peut être : 1° du chlorure de plomb ; 2° du chlorure d'argent, ou 3° du protochlorure de mercure.

1° Bouilli avec une quantité d'eau assez grande, il se dissout : chlorure de plomb (voyez B).

2° Mélangé avec de l'ammoniaque caustique, il entre en dissolution et peut être de nouveau précipité par un peu d'acide nitrique : chlorure d'argent (voyez B).

3° L'ammoniaque caustique colore le précipité en noir ; protochlorure de mercure (on l'essaie en le chauffant dans un tube de verre, après l'avoir mélangé avec du carbonate de soude ; voyez Essai préliminaire).

B — Le liquide mélangé avec de l'acide chlorhydrique, ou, s'il se formait un précipité (A), le liquide séparé de celui-ci par filtration, est traité par une solution d'hydrogène sulfuré, ou bien on y fait passer un courant de ce gaz. Si, après en avoir ajouté une quantité suffisante, il ne se forme aucun précipité, on passe au traitement indiqué en C.

Si un précipité prend naissance, il faut, surtout, si l'on présume l'existence de plusieurs bases, le séparer du liquide, conserver celui-ci (voyez C), et examiner le précipité de la manière suivante :

Groupe B.

Le précipité est : 1° jaunâtre, et, après avoir été recueilli sur un filtre, puis lavé, il a l'apparence du soufre (voyez Essai préliminaire et Recherche des acides). Il se forme, s'il y avait dans la dissolution un sol de peroxyde de fer ou de l'acide chromique, et quelquefois aussi lorsque la liqueur est fortement acidifiée par de l'acide azotique. Le premier devient sol de protoxyde, et le second oxyde de chrome, lequel donne à la dissolution une coloration verte, voyez C ;

2° *Juune*, s'il y a de l'*acide arsénieux* ou de l'*acide arsénique*, de l'*oxyde d'étain* (acide stannique) ou de l'*oxyde de cadmium* ;

3° *Orangé*, si la liqueur renferme de l'*oxyde d'antimoine* ou de l'*acide antimonieux* ;

4° *Brun*, si du *protoxyde d'étain* ou de l'*oxyde de bismuth* existent dans la dissolution ;

5° *Brun noir* ou *noir*, si du *protoxyde de mercure* et de l'*oxyde de mercure*, de l'*oxyde de plomb*, de l'*oxyde de cuivre*, de l'*oxyde d'argent*¹, de l'*oxyde d'or* ou de l'*oxyde de platine* sont contenus dans la liqueur.

Par suite de la présence simultanée dans un même liquide de plusieurs bases précipitables par l'hydrogène sulfuré, la coloration du précipité est souvent indécise, et même, si elle se rapporte d'une manière évidente à l'un de ceux qui sont désignés plus haut, elle ne peut pas être considérée comme ayant un caractère décisif.

Les précipités, diversement colorés, obtenus au moyen de l'hydrogène sulfuré se distinguent d'après la manière dont ils se comportent avec le *sulfure d'ammonium* et se partagent en deux subdivisions B. a et B. b suivant l'action exercée sur eux par ce réactif.

On rassemble le précipité sur un filtre, on le lave bien avec de l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré, on perce le filtre et l'on fait tomber le précipité dans un petit ballon en le poussant avec de l'eau. Quand il s'est déposé, on décante aussi complètement que possible le liquide qui surnage, on verse dans le ballon du *sulfure d'ammonium*, on bouche le vase, et, après avoir laissé les deux corps en contact pendant une demi-heure, on filtre et on lave avec un peu de *sulfure d'ammonium*. La partie dissoute contient les corps de la subdivision B. a et celle qui reste comme résidu est examinée suivant B. b.

Groupe B. a.

Ce groupe renferme les sulfures métalliques ou sulfosels dissous dans le *sulfure d'ammonium*, s'il y avait dans la dissolution de l'*acide arsénieux*, de l'*acide arsénique*, de l'*oxyde d'antimoine* et de l'*acide antimonique*, du *protoxyde d'étain* et de l'*acide stannique*, de l'*oxyde d'or* et de l'*oxyde de platine*. On recherche chaque métal en particulier de la manière suivante :

¹ S'ils ne sont pas complètement précipités par l'acide chlorhydrique.

1. Il y a de l'*arsenic*, si la dissolution obtenue avec le sulfure d'ammonium est précipitée en *jaune* par l'acide chlorhydrique, et si le précipité se *redissout* dans l'ammoniaque; si, en outre, il se *volatilise complètement*, lorsqu'on le chauffe sur un fragment de porcelaine, et si, mélangé avec du carbonate de soude, puis chauffé dans un tube de verre, il fournit un *dépôt métallique*.

2. Il y a de l'*antimoine*, si le précipité chauffé sur le charbon avec du carbonate de soude à la flamme du chalumeau, donne un *grain métallique dur*, et si en même temps on voit apparaître une fumée blanche.

3. C'est l'*étain*, si le métal obtenu en chauffant le précipité avec du carbonate de soude comme précédemment, se présente sous forme de *paillettes malléables* ou de globules.

Si ces *trois métaux* se rencontrent ensemble, on peut les séparer en mélangeant la solution obtenue, au moyen du sulfure d'ammonium, avec un peu d'acide sulfurique, lequel donne lieu à un précipité floconneux jaune ou orangé. On rassemble celui-ci, on le lave et on le traite par une dissolution concentrée de sesquicarbonate d'ammoniaque. La solution contient le sulfure d'arsenic; on arrose la partie non dissoute avec de l'acide chlorhydrique mélangé avec un peu de chlorate de potasse, et l'on chauffe la liqueur avec un petit morceau de zinc, qui donne lieu à un dépôt d'une poudre métallique noire. Après l'avoir lavée, on chauffe celle-ci avec de l'acide chlorhydrique étendu, et l'on ajoute quelques gouttes de bichlorure de mercure, qui, en présence de l'*étain*, produit un précipité blanc ou gris. L'*antimoine* n'entre pas en dissolution, et on peut le rechercher à l'aide du chalumeau.

La séparation des trois métaux se fait d'une manière plus sûre, si au lieu de séparer l'arsenic au moyen du sesquicarbonate d'ammoniaque, on opère de la manière suivante. On oxyde complètement les sulfures, au moyen de l'acide azotique, on évapore l'acide libre, on ajoute au résidu du carbonate et de l'azotate de soude, on le dessèche bien et on le chauffe au rouge dans un creuset de porcelaine. On traite la masse refroidie avec de l'eau contenant de l'esprit de vin et l'on filtre. L'arsenic est dans la dissolution sous forme d'arséniate de soude, et on l'essaie dans l'appareil de *Marsh* (voyez chap. vi, Acide arsénieux). Le résidu est constitué par de l'antimoniate de potasse et (si l'on n'avait pas chauffé de manière à chasser tout l'acide azoteux, du stannate de soude soluble pourrait se former

et entrer en dissolution) de l'oxyde d'étain. Si, après avoir lavé plusieurs fois le résidu avec de l'eau et de l'esprit de vin, on le chauffe avec un peu d'acide chlorhydrique sur la partie concave du couvercle d'un creuset de platine, il se dissout en entier ou en partie. En introduisant une lame de zinc dans la liqueur, les deux métaux sont réduits. L'antimoine se reconnaît à la formation d'une tache noire sur le platine. Lorsque le dégagement d'hydrogène est terminé, on enlève le zinc et l'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, l'étain entre alors en dissolution sous forme de chlorure, l'antimoine reste à l'état de flocons noirs. Le chlorure d'étain, séparé par filtration, donne avec le bichlorure de mercure un précipité blanc. Les flocons d'antimoine peuvent être dissous dans l'eau régale, et la liqueur obtenue fournit avec l'hydrogène sulfuré un précipité de couleur orange.

4. On reconnaît l'*or* à un précipité bleuâtre, constitué par une poudre métallique fine, qui prend naissance, lorsqu'on ajoute du sulfate de fer à la liqueur acide primitive.

5. Le *platine* se reconnaît en versant dans la liqueur acide pas trop étendue un peu de solution de chlorure d'ammonium, évaporant presque à sec et arrosant avec de l'alcool concentré; celui-ci laisse une poudre jaune de chlorure de platine et d'ammoniaque, qui, soumise à la calcination, donne du platine métallique noir.

Groupe B. b.

Ce qui ne se dissout pas, lorsqu'on traite par le sulfure d'ammonium le précipité obtenu par l'hydrogène sulfuré, peut être constitué par des sulfures de *cuivre*, de *plomb*, de *cadmium* ou du *bisulfure de mercure*; en outre, si l'on n'a pas acidifié la liqueur primitive avec de l'acide chlorhydrique, mais avec de l'acide nitrique, le précipité peut contenir du *sulfure d'argent* ou les combinaisons de *mercure* correspondant au protoxyde.

On chauffe le précipité avec de l'acide azotique et l'on sépare la dissolution α de la partie β , qui a pu ne pas se dissoudre (et que l'on doit aussi conserver).

α — 1. Dans la dissolution on découvre la présence du *plomb*, si elle donne avec l'acide sulfurique un précipité blanc. (Celui-ci, mélangé avec du carbonate de soude et fondu sur le charbon, fournit un grain de plomb mou.) Voyez β . 2.

2. La présence de l'*argent* (cela n'est possible que si l'on a évité d'ajouter de l'acide chlorhydrique), si la liqueur, séparée par

filtration du sulfate de plomb, produit avec l'acide chlorhydrique un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque.

3. La présence du *bismuth*, si l'ammoniaque ajoutée dans la liqueur débarrassée de plomb et d'argent par les acides sulfurique et chlorhydrique, puis filtrée, donne naissance à un précipité blanc *insoluble* dans un excès de réactif, mais qui, dissous dans un peu d'acide chlorhydrique concentré, est précipité lorsqu'on vient à ajouter de l'eau.

4. La présence du *cuivre*, si de l'ammoniaque versée en excès donne à la solution une couleur bleue foncée.

5. On reconnaît le *cadmium*, si la liqueur reste incolore par l'action de l'ammoniaque et si l'hydrogène sulfuré y produit un précipité *jaune*; on s'aperçoit de la présence simultanée du cuivre et du cadmium en sursaturant par l'acide chlorhydrique le liquide ammoniacal obtenu après la séparation du bismuth et mélangeant la liqueur un peu concentrée avec du carbonate d'ammoniaque, qui sépare le cadmium sous forme d'un *précipité blanc*, mais qui *dissout le cuivre en colorant la solution en bleu*.

β — Le précipité obtenu par l'hydrogène sulfuré est tout à fait insoluble, ou ne se dissout qu'en partie dans l'acide azotique.

La partie non dissoute peut être :

1. Du *soufre*, qui est jaunâtre ou jaune gris et qui flotte à la surface du liquide; voyez Essai préliminaire.

2. Du *sulfate de plomb*; c'est une poudre blanchâtre, pesante et qui prend naissance par suite de l'action de l'acide azotique sur le sulfure de plomb. Ordinairement dans ce cas une partie du plomb est dans la dissolution α; on essaie le précipité au chalumeau comme il est indiqué en α.

3. Du *sulfure de mercure* (il ne peut être qu'à l'état de bisulfure, si l'on a ajouté précédemment à la dissolution de l'acide chlorhydrique); mélangé avec du carbonate de soude et chauffé dans un tube de verre, le précipité donne un dépôt de gouttelettes de mercure. Le sel de protoxyde de mercure fournit avec l'acide chlorhydrique un précipité blanc, le sel de bioxyde n'en donne pas.

C — Si l'hydrogène sulfuré n'a pas produit de précipité dans le liquide acide ou si celui qui s'est formé a été séparé par filtration, pour rechercher les autres bases, on ajoute à la dissolution (au produit de la filtration), d'abord un peu d'ammoniaque, jusqu'à réaction alcaline, ensuite un peu de *chlorhydrate d'ammoniaque*, et enfin du *sulfure d'ammonium*.

Si ces réactifs ne donnent lieu à aucun précipité, on soumet la liqueur aux recherches indiquées en D. S'il se forme un précipité, on filtre, on conserve la solution (voyez D) et on la traite comme il suit :

Groupe C.

Il peut contenir : du *fer*, du *nickel*, du *cobalt*, du *manganèse*, du *zinc*, de l'*urane*, de l'*alumine*, du *chrôme* et (si la liqueur renfermait de l'acide oxalique ou de l'acide phosphorique) de la *chaux*, de la *baryte*, de la *strontiane*, ainsi que de la *magnésie*, s'il y a de l'*acide phosphorique*.

Si le précipité qui a pris naissance est :

1 — *Noir*, cela indique la présence du *fer*, du *cobalt*, du *nickel*, de l'*urane* (mais il peut aussi s'y trouver d'autres bases); voyez C. a ;

2 — *Verdâtre* : — *oxyde de chrôme* ;

3 — *De couleur chair* : — *protoxyde de manganèse* ; ces deux précipités sont tellement pâles que, lorsqu'ils sont mélangés avec des précipités blancs, ils se laissent difficilement reconnaître ; voyez C. a ;

4 — *Blanc* : — si la substance était soluble dans l'eau, il est probable que c'est (à côté des précipités de chrôme et de manganèse, qui peuvent donner lieu à des erreurs) seulement de l'*oxyde de zinc* ou de l'*alumine*, qui a occasionné ce précipité blanc ; mais si la substance n'avait pu se dissoudre qu'avec le secours d'un acide, il peut aussi contenir de la *magnésie*, de la *chaux*, de la *strontiane* ou de la *baryte*. Le phosphate de la première base, les phosphates et les oxalates des trois dernières sont insolubles ou très-difficilement solubles dans l'eau, mais ils se dissolvent avec facilité dans les acides et ces bases sont précipitées par le sulfure d'ammonium, si de l'acide phosphorique ou de l'acide oxalique se trouve en même temps avec elles dans la dissolution, voyez C. b. β.

C. a. — On rassemble le précipité produit par le sulfure d'ammonium, on le lave, on l'introduit dans un petit ballon et on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique additionné de quelques gouttes d'acide nitrique. (Il peut être utile d'employer d'abord de l'acide chlorhydrique étendu ; celui-ci dissout tous les oxydes et les sulfures C, à l'exception des sulfures de nickel et de cobalt, qui alors peuvent être examinés séparément). On mélange la liqueur avec un excès de soude caustique. Si l'on

obtient, à l'aide de ce réactif, une solution complète ou partielle, on procède avec celle-ci suivant C. a. 1.2.3 ; s'il reste un précipité, on le traite d'après C. b.

1. On fait bouillir la dissolution alcaline pendant longtemps ; un précipité, résultant de cette opération, séparé par le filtre, puis essayé au chalumeau, sera constitué par de l'oxyde de chrome.

2. Une partie du liquide filtré est traitée par l'hydrogène sulfuré ; si ce réactif produit un précipité, il est formé par du sulfure de zinc (on le rassemble et on l'essaie au chalumeau, avec la solution de cobalt, voyez Essai préliminaire).

3. Si l'hydrogène sulfuré ne produit pas de précipité, mais s'il s'en forme un dans une autre portion de la solution alcaline (C. a) saturée par de l'acide chlorhydrique, puis mélangée avec un excès de carbonate d'ammoniaque, il est constitué par de l'alumine (on l'essaie au chalumeau avec la solution de cobalt, voyez Essai préliminaire.)

C. b. — La soude caustique (ou la potasse) ajoutée en excès a donné lieu à un précipité. Celui-ci peut contenir les oxydes du fer, du cobalt, du nickel, du manganèse, de l'urane ; en outre, les phosphates ou les oxalates des terres alcalines, peut-être aussi du fluorure de potassium, et, comme il est possible que la séparation opérée en C. a, à l'aide de la soude, n'ait pas été tout à fait complète — des traces d'oxyde de zinc. On redissout dans l'acide chlorhydrique le précipité C. b donné par la soude caustique, et l'on mélange la solution d'abord avec du chlorhydrate d'ammoniaque, puis avec de l'ammoniaque caustique.

Les oxydes de cobalt, de nickel, de manganèse et (il est possible qu'il soit présent) de zinc restent en dissolution, voyez α ; tous les autres oxydes et sels nommés en C. b, sont précipités et on les sépare de la dissolution, voyez β .

α — Celle-ci, mélangée avec du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque, est acidifiée avec de l'acide acétique, puis additionnée d'hydrogène sulfuré et enfin chauffée.

Par cette opération, on précipite :

1 — Du sulfure de cobalt, que l'on reconnaît à l'aide du chalumeau, s'il n'y a pas en même temps du sulfure de nickel (voyez Essai préliminaire).

2 — Du sulfure de nickel.

On dissout dans l'acide chlorhydrique le précipité, qui contient du sulfure de nickel et peut-être du sulfure de cobalt, on

ajoute du cyanure de potassium en excès et l'on fait bouillir ; dans la solution bouillie, on verse quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; s'il se forme un précipité, cela indique la présence du nickel. On peut aussi dans la liqueur, mélangée avec de la soude caustique, faire passer un courant de chlore, opération qui doit être effectuée sans le secours de la chaleur ; dans ce cas, une trace de *nickel* suffit pour donner au liquide une coloration noire. Après avoir évaporé la solution, puis chauffé le résidu au rouge, il est facile de rechercher si celui-ci renferme du cobalt.

La liqueur acétique (α), débarrassée du cobalt et du nickel par l'hydrogène sulfuré, contient du *protoxyde de manganèse*. On évapore la dissolution, et, à l'aide du chalumeau, on recherche la présence du manganèse dans le résidu (voyez Essai préliminaire).

β — On sépare les oxydes ou les sels précipités par le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque, on traite le précipité par le carbonate d'ammoniaque, l'*oxyde d'urane* se dissout et on examine le liquide contenant ce corps, comme il a été dit plus haut (essai préliminaire) ; le précipité ainsi débarrassé de l'oxyde d'urane (il entre seul en dissolution), qui pouvait y être renfermé est dissous dans l'acide chlorhydrique, et l'on essaie l'une après l'autre des portions séparées de la liqueur ainsi obtenue.

1. On recherche l'*oxyde de fer* en ajoutant du prussiate de potasse. Il se forme un précipité bleu, si ce corps est présent.

2. Si dans l'expérience précédente on a trouvé du fer, on mélange une autre portion de la dissolution chlorhydrique avec de l'acide tartrique, puis avec un excès d'ammoniaque ; dans le cas contraire, il suffit d'ajouter un excès du dernier réactif. S'il ne se produit pas de précipité, c'est qu'il n'y a pas de phosphates, ou d'oxalates alcalino-terreux. Mais, si un précipité prend naissance, cela indique que ces deux espèces de sels peuvent exister dans la liqueur, et pour les découvrir on chauffe au rouge sur une lame de platine une partie du précipité. Si le résidu de cette opération, arrosé avec de l'acide chlorhydrique, se dissout avec *effervescence*, cela dénote l'existence des oxalates. Pour rechercher les *phosphates alcalino-terreux* (qui peuvent s'y trouver avec des oxalates) on chauffe au rouge, sur une lame de platine, le précipité tout entier, on redissout dans l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'acétate de soude et un peu de perchlorure de fer, et l'on porte à l'ébullition ; si, par suite de ce traitement,

un précipité brun-jaune prend naissance, on en conclut qu'il y a de l'*acide phosphorique*.

Dans le liquide séparé par filtration du phosphate de fer brun jaune et après avoir décomposé l'acide oxalique et précipité tout l'acide phosphorique, il faut maintenant rechercher :

3. La *baryte*, la *strontiane*, la *chaux* et la *magnésie*.

Cette opération s'effectue de la manière suivante : on commence par précipiter par l'ammoniaque le perchlorure de fer ajouté en excès, on filtre et, dans le liquide filtré préalablement rendu acide, on ajoute une solution de gypse; s'il y a de la *baryte*, ce réactif donne *immédiatement* naissance à un précipité, lequel ne se produit qu'au bout de *quelque temps*, si c'est de la *strontiane* qui se trouve dans la liqueur. La présence de la *chaux* est indiquée, si l'oxalate d'ammoniaque donne un précipité blanc. On découvre la *magnésie*, en mélangeant avec du phosphate de soude la solution filtrée, dans laquelle on a précipité l'acide phosphorique, au moyen de l'acétate de soude et du perchlorure de fer, et la *chaux*, la *baryte* et la *strontiane*, à l'aide du carbonate d'ammoniaque. Un précipité qui prend naissance dénote la *magnésie*.

D. Le liquide, qui n'a pas donné de précipité par l'hydrogène sulfuré (B) ou par le sulfure d'ammonium (C), ou bien celui que l'on a séparé des précipités fournis par ces réactifs, est soumis à l'ébullition, pour chasser l'acide sulfhydrique et filtré, si c'est nécessaire. Cela fait, on le mélange (ou bien la liqueur primitive, si l'on sait que l'hydrogène sulfuré ou le sulfure d'ammonium n'y produit pas de précipité) avec du chlorhydrate d'ammoniaque, puis avec une solution de carbonate d'ammoniaque et un peu d'ammoniaque caustique, et l'on chauffe. S'il se forme un précipité, on le sépare par filtration (on traite le liquide d'après E) et on le soumet aux recherches suivantes.

Groupe D.

Ce groupe contient la *baryte*, la *strontiane* ou la *chaux*. On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique. On mélange une partie de la dissolution avec de l'eau de gypse; s'il se produit *immédiatement* un précipité, cela indique la *baryte*, mais si celui-ci n'apparaît qu'*après quelque temps*, on doit présumer qu'il y a de la *strontiane*. Si la liqueur ne se trouble pas du tout, c'est que celle-ci ne contient que de la *chaux*.

Comme par l'essai précédent la *baryte* peut être décelée à

côté de la *strontiane*, on évapore à sec une partie de la dissolution chlorhydrique, on mélange le résidu avec de l'alcool, on filtre et l'on enflamme le liquide filtré : si les bords de la flamme sont colorés en *rouge carmin*, cela dénote la présence de la *strontiane*. Pour découvrir la *chaux*, qui aussi peut se trouver à côté de la *baryte* et de la *strontiane*, on mélange avec un peu d'ammoniaque et d'oxalate d'ammoniaque une autre portion de la solution acide (si la réaction précédente indiquait de la *baryte* ou de la *strontiane*, on précipiterait d'abord ces bases avec de l'acide sulfurique) : la présence de la *chaux* est indiquée par un précipité blanc, qui chauffé au rouge et humecté *rougit le curcuma*.

Groupe E.

Le liquide, qui n'a été précipité ni par l'hydrogène sulfuré (B), ni par le sulfure d'ammonium (C), ni par le carbonate d'ammonium (D), ou bien celui qui provient de la séparation par le filtre des précipités produits par ces réactifs, peut encore contenir : de la *magnésie*, de l'*ammoniaque*, de la *potasse* et de la *soude*.

1. On reconnaît la *magnésie*, en ajoutant, à une partie de la dissolution, du phosphate de soude et de l'ammoniaque, qui donnent lieu à un précipité blanc, si cette base existe dans la liqueur.

2. On recherche l'*ammoniaque* dans la solution *primitive*, ou dans le corps non dissous (elle ne se trouve jamais dans une substance, qui ne peut être désagrégée que par les alcalis). Dans ce but, on chauffe la substance, ou la solution de celle-ci, dans un tube de verre, avec de la *chaux caustique* : la présence de l'*ammoniaque* est décelée par un dégagement de vapeurs ayant une *odeur forte, rougissant* le papier de *curcuma humide* et donnant naissance à un *nuage blanc*, lorsqu'on vient à en approcher une baguette de verre humectée avec de l'acide chlorhydrique étendu.

3. Dans une autre partie du liquide E on recherche la *potasse* et la *soude*, et, si la réaction (E, 1) destinée à faire reconnaître la *magnésie* a été *négative*, il suffit pour cela d'évaporer la liqueur à sec, de chauffer le résidu au rouge, de reprendre par un peu d'eau et de diviser la solution en trois parties.

α — Si une portion (pas trop étendue) fournit un précipité blanc granulé, avec l'acide tartrique, cela indique la présence de la *potasse*, que l'on démontre avec plus de certitude de la manière suivante : on mélange la solution avec un peu de chlorure de platine, on évapore au bain-marie et on traite par l'al-

cool ; il doit rester, s'il y a de la potasse, une poudre jaune devenant noire par la calcination. Elle colore la flamme du chalumeau en violet rouge.

β — On reconnaît la soude dans la seconde portion, s'il se produit un précipité, lorsqu'on y ajouté de l'antimoniate de potasse ; en outre, elle colore la flamme du chalumeau en jaune.

Si les réactions α et β se produisent, ces deux bases existent dans la liqueur ; si ni l'une ni l'autre n'a lieu, c'est l'indice de l'absence de ces mêmes bases.

Si l'essai (E, 1) a indiqué la présence de la magnésie, on ne peut découvrir la potasse et la soude qu'en suivant une voie un peu plus compliquée. On évapore à sec la troisième portion de la dissolution E, on chauffe au rouge et on redissout le résidu dans l'eau. On mélange la solution ainsi obtenue avec de l'eau de baryte, jusqu'à réaction alcaline, et l'on filtre. Dans le liquide filtré on précipite l'excès de baryte avec de l'acide sulfurique étendu, on filtre et l'on évapore à sec la liqueur filtrée contenant un excès d'acide sulfurique. On dissout le résidu dans un peu d'eau et on le divise en deux parties avec lesquelles on opère comme il est dit en E, 3, α et β .

§ 18. Recherche des acides ou des substances non métalliques, qui leur correspondent.

A — Essais préliminaires.

On distingue d'abord les corps solubles dans l'eau de ceux qui ne sont solubles que dans les acides et de ceux qui ne peuvent être désagrégés que par les alcalis.

a — La substance est soluble dans l'eau (ou une de ses parties dont on peut essayer la dissolution).

On chauffe un fragment de la substance solide sur une lame de platine ou dans un petit ballon, pour savoir s'il y a des matières organiques (acides) ; en général, dans ce cas la substance noircit et il se dégage des vapeurs empyreumatiques ; suivant le résultat fourni par cette expérience, on tient ou on ne tient pas compte, dans les essais suivants, des acides organiques.

α — On a déjà trouvé les acides chromique, arsénique et arsénieux lors de la recherche des bases (§ 17, B et C).

β — Si, lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu à la solution aqueuse, il se produit une effervescence, elle peut être causée par la présence de l'hydrogène sulfuré (voyez plus bas B, 5), ou de l'acide carbonique (B, 1).

v — Si, en faisant bouillir la solution avec de l'acide chlorhydrique et du zinc, elle devient bleue, cela indique la présence de l'*acide molybdique* ou de l'*acide wolframique* (B, 22 et 23).

δ — Si, en ajoutant à une autre partie de la solution une goutte de perchlorure de fer ne contenant pas d'acide chlorhydrique en excès, il se produit une coloration ou un précipité bleu, c'est qu'il existe dans la liqueur de l'*acide tannique* ou de l'*acide gallique*: si le liquide se colore en brun rouge ou s'il se forme un précipité de même couleur, cela dénote la présence de l'*acide benzoïque*, de l'*acide succinique* ou de l'*acide acétique* (voyez B, 25, 29, 30, 31 et 32).

ε — On mélange une autre portion du liquide avec de l'ammoniaque, jusqu'à réaction alcaline, et, s'il se forme un précipité, on filtre (si l'acide chlorhydrique avait produit un précipité, on doit le séparer par filtration et se servir de la dissolution pour ces expériences); on ajoute du *chlorure de baryum* à la liqueur. Si ce réactif donne lieu à un précipité, il peut être causé :

1. S'il n'y a pas d'acides organiques : par de l'*acide sulfurique*, de l'*acide phosphorique*, de l'*acide borique*, de l'*acide silicique* (le précipité fourni par le premier acide est insoluble dans l'acide chlorhydrique). La liqueur qui renferme de l'*acide phosphorique*, complètement neutralisée, donne un précipité *jaune*, avec l'azotate d'argent, et un précipité blanc, lorsqu'on la mélange avec du chlorhydrate d'ammoniaque, de l'ammoniaque caustique et du sulfate de magnésie (voyez d'ailleurs B, 2, 7, 18, 19);

2. Il peut aussi être dû à de l'*acide oxalique*, de l'*acide tartrique*, de l'*acide citrique*, qui, dans des solutions exactement saturées, donnent également des précipités avec le nitrate d'argent; en outre, dans ces mêmes liqueurs mélangées avec de l'eau de chaux, jusqu'à réaction alcaline, l'*acide oxalique* produit *immédiatement* un précipité *insoluble* dans l'acide acétique; précipité, qui apparaît aussi *immédiatement* en présence de l'*acide tartrique*, mais qui, dans ce cas, est soluble dans l'acide acétique; enfin, l'*acide citrique* ne fournit de précipité *que si l'on soumet la liqueur à l'ébullition*, et le citrate de chaux, qui en résulte, est soluble dans l'acide acétique (voyez B, 26, 27, 28).

3. Enfin, il peut aussi provenir de *quelques acides*, tels que l'*acide chromique*, l'*acide carbonique*, l'*acide arsénique* et l'*acide arsénieux*, qui, s'ils sont présents, doivent avoir déjà été découverts d'après les indications précédentes (A, a, α-γ), si la recherche a été dirigée avec exactitude.

ζ — A la solution acidifiée avec de l'acide azotique, on ajoute de l'azotate d'argent.

S'il se forme un précipité persistant, même en présence d'un excès d'acide azotique, il peut être produit par du *chlore*, de l'*acide chlorhydrique*, de l'*acide iodhydrique*, de l'*acide bromhydrique*, de l'*acide cyanhydrique*, de l'*acide ferrocyanique*, de l'*acide ferricyanique*, de l'*acide sulfhydrique*. Le précipité formé par le dernier est noir, et la présence de cet acide pouvait être déjà indiquée d'après A, α, β; celui que donne l'acide ferricyanique est brun rouge et les autres sont blancs et blanc-jaunâtre.

Le précipité est *facilement soluble* dans l'ammoniaque, s'il est fourni par l'acide chlorhydrique ou par l'acide cyanhydrique, *difficilement soluble*, si c'est de l'acide bromhydrique qui lui a donné naissance, et *insoluble*, si c'est de l'acide iodhydrique.

Du reste, on distinguera ces six acides d'après les caractères donnés plus loin (B, 10, 13, 14, 15, 16).

η — On mélange la solution avec une petite quantité de *sulfate d'indigo* et d'acide sulfurique; si la couleur bleue disparaît, on doit en conclure qu'il y a dans la liqueur de l'acide azotique (B.), de l'acide chlorique (B, 11), de l'acide hypochloreux (B, 12). (Le chlore libre produit aussi cette réaction.)

θ — Parmi les acides, qui se rencontrent fréquemment, il y a encore : l'*acide acétique*, l'*acide sulfureux* et l'*acide fluorhydrique*, que l'on distingue avec facilité en suivant les indications données en B, 3, 17, 25.

ι — On a affaire à une substance insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides.

Comme dans le premier cas, on chauffe la substance au rouge sur une lame de platine ou dans un petit ballon, pour savoir si elle renferme des *acides organiques*, parce que la notion de l'absence de ces corps épargne beaucoup d'expériences. Les opérations que l'on a à exécuter sont les suivantes :

α — On arrose la substance pulvérisée avec de l'acide azotique et l'on chauffe. S'il se produit une *effervescence*, elle peut être causée par la présence de l'*acide carbonique* (voyez plus bas, B, 1) ou du soufre, par l'action duquel l'acide azotique se décompose, en donnant lieu à un dégagement de vapeurs rouges. On trouve, en outre, dans la dissolution, de l'acide sulfurique (voyez B, 2).

Il peut se dégager des vapeurs violettes ou brunes d'*iode* ou

de *brôme* (que l'on essaie d'après B, 14 et 15; voyez aussi plus bas *b*, ϵ).

β — On mélange une autre portion de l'échantillon avec une solution de carbonate de potasse et l'on fait bouillir; s'il se forme un précipité, on le sépare par le filtre, on sursature le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique et l'on y ajoute quelques gouttes de *protochlorure de fer contenant du perchlorure de la même base*, qui donne lieu à un précipité bleu, s'il y a de l'*acide cyanhydrique* (voyez B, 16).

γ — Une partie de la masse ou la dissolution azotique obtenue en α est mélangée avec un excès d'acide azotique, puis additionnée d'*azotate d'argent*; s'il se forme un précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque, cela indique la présence du *chlore*.

δ — Une partie de la substance dissoute dans l'*acide chlorhydrique*, puis *sursaturée* avec le même acide, est mélangée avec du chlorure de baryum; l'apparition d'un précipité blanc dénote l'*acide sulfurique*.

ϵ — La présence de l'*iode* est décelée, si une petite portion de la substance chauffée avec de l'acide sulfurique concentré dégage des vapeurs, qui bleussent (souvent cela n'a lieu qu'au bout de quelque temps) une feuille de papier humide, enduite avec de l'empois d'amidon.

ζ — Pour les *acides borique, silicique, fluorhydrique* et *brômhydrique* voyez plus loin B, 18, 19, 14 et 17; les *acides chromique, arsénique* et *arsénieux* ont été trouvés lors de la recherche des bases (A, α), voyez plus loin B, 20, 21 et 24.

η — Les *acides phosphorique* et *oxalique*, s'ils se trouvaient unis aux terres alcalines, ont déjà été reconnus en recherchant les bases (voyez § 17, C, *b*, β). Mais s'ils étaient combinés aux oxydes des métaux lourds, il faut les rechercher dans le liquide, après en avoir précipité les bases par l'hydrogène sulfuré et le sulfure d'ammonium (comme précédemment, voyez ce §, A, *a*, ϵ).

θ — On mélange une partie de la dissolution avec de l'ammoniaque, et, s'il se produit un précipité, on filtre, puis au liquide alcalin provenant de la filtration, on ajoute un peu de chlorure de calcium; si ce dernier réactif donne lieu à un précipité soluble dans l'acide acétique et la potasse caustique, on a affaire à de l'*acide tartrique*; s'il ne se forme qu'après que l'on a soumis la liqueur à l'ébullition, c'est de l'*acide citrique*; enfin, s'il est insoluble dans l'acide acétique et si une solution de gypse

versée dans le liquide ammoniacal peut également lui donner naissance, c'est de l'*acide oxalique*.

† — *Acides molybdique et wolframique* (voyez ce §, A, γ , et plus bas B, 22 et 23).

c — *La substance n'est qu'en partie soluble ou tout à fait insoluble dans les acides.*

On fait bouillir le résidu avec une solution de carbonate de soude, ou mieux, on le chauffe au rouge dans un creuset de platine avec 4 parties de carbonate de soude sec, jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille.

1. On épuise par l'eau bouillante la masse refroidie et l'on filtre; on lave le résidu sur le filtre et l'on commence par essayer la dissolution. (S'il ne se dissout rien autre chose que le réactif qui a servi à désagréger la substance, on procède d'après c, 2, et l'on traite le résidu d'après c, 3.)

α — A une partie de la solution, on ajoute de l'acide azotique pur, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence et qu'elle rougisse fortement le papier de tournesol (l'odeur du gaz qui se dégage indique s'il y a de l'*hydrogène sulfuré*). Si l'acide azotique donne lieu à un précipité, on le rassemble sur un filtre, ou bien, après qu'il s'est déposé au fond du vase, on décante le liquide clair qui surnage et l'on essaie le dépôt. Il faut surtout faire attention à l'*acide silicique* qui, du reste, peut être contenu dans le liquide, bien qu'il ne soit pas séparé d'une manière sensible par l'acide azotique; on le recherchera d'après B, 19.

β — A une autre partie de la liqueur mélangée avec de l'acide azotique (ou à la solution séparée par filtration du précipité α), on ajoute un peu de nitrate d'argent; si ce réactif produit un précipité blanc ou blanchâtre, cela indique la présence du *chlore* (voyez aussi B, 10, 14, 15, 16).

γ — Si une solution de chlorure de baryum versée dans le liquide acidifié (c, 1) donne lieu à la formation d'un précipité, c'est l'indice de la présence de l'*acide sulfurique*.

δ — *Acides borique, silicique et fluorhydrique* (voyez plus bas B, 17, 18 et 19).

ϵ — *Acide phosphorique*. On neutralise exactement le liquide acide (c, 1) et l'on y ajoute une solution de nitrate d'argent, qui donne naissance à un précipité jaunâtre. Dans une autre portion de la liqueur azotique (c, 1), on verse de l'ammoniaque, (on filtre, s'il se produit un précipité), puis du chlorhydrate

d'ammoniaque et du sulfate de magnésie ; si l'acide phosphorique est présent, il se forme un précipité.

2. Si la masse chauffée au rouge n'abandonne à l'eau que du carbonate de soude, on la traite par l'acide chlorhydrique étendu ou par l'acide azotique, et la solution obtenue est employée comme la précédente (c, 1) à la recherche des acides ou des substances non métalliques.

3. Il peut encore rester un résidu insoluble dans l'eau, difficilement soluble ou insoluble dans les acides étendus. On recherche d'abord s'il renferme des *grains* ou des *paillettes métalliques* : on sépare ces corps, on les dissout dans un acide et l'on essaie la dissolution, comme il est indiqué pour la recherche des bases ; ou bien on examine s'il contient du charbon : celui-ci mélangé avec un peu d'azotate de potasse brûle avec incandescence. Si le résidu fondu avec du salpêtre entre en dissolution, si cette dissolution est jaunâtre et si, après avoir ajouté de l'acide nitrique, l'acétate de plomb y produit un précipité, cela indique qu'il était constitué par de l'*oxyde de chrome*.

B — *Caractères de chaque acide en particulier ou des substances non métalliques.*

1. **Acide carbonique.** On le reconnaît à l'effervescence, qui se manifeste, lorsqu'on verse des acides dans la dissolution du corps à essayer ou sur la poudre de celui-ci ; on peut, par conséquent, s'apercevoir de sa présence, lorsqu'on dissout la substance dans un acide, dans le but de la soumettre aux recherches précédemment indiquées. S'il est uni aux alcalis, il est quelquefois possible de le reconnaître à la coloration brune que prend une bande de papier de curcuma plongée dans la solution aqueuse de la combinaison.

2. **Acide sulfurique.** Pour découvrir la présence de ce corps, on ajoute du chlorure de baryum à une portion du liquide préalablement acidifié avec quelques gouttes d'acide azotique. (Trouble ou précipité blanc insoluble dans les acides azotique et chlorhydrique.)

3. **Acide sulfureux.** On le reconnaît à son odeur de soufre brûlé ; par l'action de l'acide azotique et de la chaleur, il se transforme en acide sulfurique (voyez la réaction de celui-ci). Lorsqu'on le mélange avec de l'acide chlorhydrique et qu'on introduit dans la liqueur un morceau de zinc, il se dégage de l'hydrogène sulfuré (sa présence se manifeste

tera dès que l'on opérera la dissolution de la substance dans les acides).

4. **Acide hyposulfureux** (acide dithioneux). Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il dégage de l'acide sulfureux, et, en même temps, du *soufre* se précipite ; il donne, du reste, la réaction indiquée pour l'acide sulfureux.

5. **Acide sulfhydrique**. A l'état gazeux, il a l'odeur des œufs pourris et il colore en brun le papier d'acétate de plomb humide. La dissolution possède les mêmes propriétés, et il en est chassé par l'acide chlorhydrique ; lorsqu'on la traite par l'acide nitrique et la chaleur, elle laisse déposer du soufre, et, par l'action prolongée de ces réactifs, il se forme de l'acide sulfurique.

6. **Soufre**. Il ne se trouve pas à l'état de métalloïde dans les solutions aqueuses, ou dans les solutions acides, mais sous forme d'acide sulfurique ou d'hydrogène sulfuré.

De même que toutes ses combinaisons, il donne, lorsqu'on le chauffe sur le *charbon* avec du carbonate de soude, des foies de soufre qui, humectés et placés sur une lame d'argent, y produisent une tache brun-noir et qui, d'ailleurs, donnent la réaction de l'hydrogène sulfuré (5). Il brûle sans résidu, en dégageant une odeur d'acide sulfureux. Bouilli avec de l'acide azotique, il fournit de l'acide sulfurique.

7. **Acide phosphorique** (ordinaire, tribasique). En solution neutre, il donne, avec l'azotate d'argent, un précipité jaune, soluble dans l'acide azotique et l'ammoniaque. Le chlorure de baryum, ou le chlorure de calcium, fournit aussi dans les dissolutions neutres un précipité blanc, qui se redissout dans l'acide acétique.

Le sulfate de magnésie et l'ammoniaque ajoutés ensemble produisent des précipités blancs tout à fait insolubles dans un excès d'ammoniaque. Les liqueurs, qui renferment de l'acide phosphorique, additionnées d'acétate de soude et d'un peu de perchlorure de fer, puis soumises à l'ébullition, se colorent en brun rouge.

On découvre de très-petites quantités d'acide phosphorique, en ajoutant au liquide à essayer du molybdate d'ammoniaque et un excès d'acide azotique ; ce mélange, soumis à l'action de la chaleur, donne un précipité jaune, s'il y a de l'acide phosphorique ; mais il faut éviter d'opérer en présence de l'acide chlorhydrique, parce que ce corps peut, s'il se trouve en grand excès, empêcher la précipitation d'avoir lieu (*Frésenius*).

8. Le **phosphore**, en combinaison avec les métaux, est trans-

formé en acide phosphorique par l'action de l'acide azotique, ou d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique ; le phosphore libre se reconnaît facilement à ses propriétés.

9. Acide azotique. On doit d'abord concentrer un peu par évaporation les solutions étendues ; si l'on ajoute une goutte de *sulfate d'indigo* et un peu d'*acide sulfurique*, et si l'on chauffe, la couleur bleue de la liqueur passe au *jaune brun*. Les solutions de cet acide mélangées avec de l'acide chlorhydrique, puis concentrées par évaporation, donnent lieu à un dégagement de *chlore*, et, si l'on introduit dans le liquide un petit fragment de *feuille d'or*, il se dissout. Les combinaisons salines mêlées avec du charbon, puis chauffées, produisent une détonation. De très-petites quantités d'acide azotique peuvent être décelées de la manière suivante : on ajoute à la liqueur à essayer du ferrocyanure de potassium et de l'acide chlorhydrique purs, on chauffe, on sature avec du carbonate d'ammoniaque, on filtre, si c'est nécessaire, et l'on verse une ou deux gouttes de sulfure d'ammonium, lequel donne naissance à une coloration violette ou purpurine.

10. Acide chlorhydrique et chlorures métalliques. Toutes les dissolutions, où se trouve cet acide, donnent avec l'*azotate d'argent* un précipité blanc bleuissant à la lumière, soluble dans l'*ammoniaque caustique*, insoluble dans l'*acide azotique*. Avec l'*azotate de protoxyde de mercure*, on obtient des précipités blancs insolubles dans les acides étendus.

11. Acide chlorique. Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique aux dissolutions de ce corps, il se produit un dégagement de *chlore*. Les chlorates n'agissent comme substances décolorantes que lorsqu'on les a mélangés avec de l'acide chlorhydrique (si, comme cela n'arrive que très-rarement, l'acide chlorique est à l'état libre, il n'a pas besoin du secours d'un autre corps pour acquérir la propriété de détruire les couleurs ; du reste, il ne se rencontre jamais sous cette forme dans les produits industriels). Les *chlorates* projetés sur des charbons ardents produisent une détonation ; si on les chauffe, ils donnent comme résidu un *chlorure métallique* dans la solution duquel on peut démontrer la présence de l'*acide chlorhydrique* (10).

12. Acide hypochloreux. Il possède une odeur analogue à celle du *chlore*, et il blanchit les matières colorantes et organiques ; les hypochlorites jouissent aussi de cette dernière propriété. Une solution d'*acetate neutre de plomb* donne avec cet acide un précipité

pité *blanc* (chlorure de plomb), qui devient *brun* (peroxyde de plomb), lorsqu'on ajoute une plus grande quantité de réactif. Les hypochlorites, soumis à l'action de la chaleur, donnent toujours la réaction de l'acide chlorhydrique.

13. Chlore. Dans ses combinaisons solubles on le reconnaît à la réaction de l'acide chlorhydrique (10); son *odeur*, la propriété qu'il possède, lorsqu'on l'agite avec du *protochlorure de mercure*, de transformer partiellement ce corps en bichlorure (soluble dans l'eau, tandis que le protochlorure ne l'est pas; cette réaction n'a pas lieu avec l'acide hypochloreux), l'action décolorante qu'il exerce sur les matières organiques et enfin la couleur *bleue* qu'il donne à une feuille de papier enduite avec de l'empois d'amidon contenant un peu d'iodure de potassium; tels sont les caractères à l'aide desquels on pourra découvrir la présence de ce corps, qu'il soit à l'état de liberté ou en solution dans l'eau.

14. Brôme et acide brômhydrique. Le brôme libre en dissolution colore l'amidon en *rouge-jaune*. Les brômures métalliques solubles, ou l'acide brômhydrique, agités avec de l'eau de *chlore* et de l'*éther*, donnent à ce dernier liquide une coloration *brun-rouge* ou *jaune*, phénomène dû à ce qu'une certaine quantité de brôme est mise en liberté par l'action du chlore. L'éther ainsi coloré, traité par la *potasse caustique*, cède à celle-ci le brôme qu'il renferme, et, si l'on chauffe la combinaison, qui en résulte, avec de l'acide sulfurique, le brôme se sépare sous forme de *vapeurs rouges* colorant en jaune-rouge le papier enduit d'empois d'amidon.

15. Iode et acide iodhydrique. L'iode libre en dissolution colore en rouge violet ou en bleu l'empois d'amidon, en rouge le sulfure de carbone; il en est de même pour les solutions des iodures métalliques, si elles ont été préalablement mélangées avec un peu d'acide sulfurique et d'acide azotique fumant. Les iodures métalliques solubles précipitent l'*azotate de protoxyde de mercure en jaune-vert*, l'*azotate de bioxyde en rouge*, l'*azotate d'argent en blanc-jaunâtre*. Ce dernier précipité est insoluble dans l'acide azotique.

16. Acide cyanhydrique (acide prussique), acides ferrocyanhydrique et ferricyanhydrique, cyanures métalliques. L'acide libre est *volatil* et possède l'odeur des amandes amères; les solutions des cyanures métalliques, chauffées avec de l'acide chlorhydrique, laissent dégager ce corps avec une grande facilité. Si l'on mélange une solution contenant de l'acide cyanhydrique, d'abord

avec une lessive de soude caustique, puis avec une *solution de sulfate de fer, qui a été exposée à l'air*, si l'on agite, si enfin on y verse de l'acide chlorhydrique, il se forme un précipité bleu.

Les *cyanures métalliques* solubles donnent (à l'exception du cyanure de mercure), dans une solution d'azotate d'argent, un *précipité blanc* insoluble dans l'acide azotique, mais soluble dans l'ammoniaque caustique.

Si dans la dissolution d'un *cyanure métallique* on ajoute une solution d'*acide picrique* (préparée avec une partie d'acide et 250 parties d'eau) et si l'on fait bouillir le mélange, celui-ci prend une couleur rouge foncée, qui au bout de quelque temps devient encore plus intense. Si la solution du cyanure métallique est très-étendue, on n'ajoute qu'une petite quantité de réactif (de manière à colorer la liqueur en jaune-citron) et, comme précédemment, on chauffe le liquide à l'ébullition; ordinairement le changement de couleur ne se produit pas immédiatement, mais après quelques heures, surtout si l'on abandonne la liqueur au contact de l'air, la coloration se manifeste avec toute son intensité. Cette réaction, extrêmement sensible, peut aussi être employée pour reconnaître l'*acide cyanhydrique libre*, mais, comme l'acide picrique est sans action sur celui-ci, il faut avoir soin de neutraliser la liqueur avec un alcali. (*Hlasiwetz et Braun.*)

Les *ferrocyanures* et les *ferricyanures* métalliques sont précipités par l'azotate d'argent; avec les premiers les précipités sont blancs, avec les seconds ils sont brun-rouge, et ils ne se dissolvent ni dans l'acide azotique, ni dans l'ammoniaque; toutefois, le ferricyanure d'argent devient *blanc*, lorsqu'on le met en contact avec ce dernier réactif. Les ferrocyanures métalliques solubles donnent avec les sels de peroxyde de fer des précipités bleus, que produisent également les ferricyanures en présence des sels de protoxyde du même métal.

17. Acide fluorhydrique. L'acide libre est volatil, l'acide sulfurique et la chaleur le chassent de ses combinaisons (les fluorures métalliques). Une plaque de verre bien claire (ou mieux un verre de montre), recouverte d'une couche de cire sur laquelle on a tracé quelques traits, est dépolie dans les endroits où la cire a été enlevée, si l'on vient à la placer au-dessus d'un creuset de platine, dans lequel se dégage le gaz fluorhydrique.

18. Acide borique. L'acide libre mélangé avec de l'esprit de vin produit, lorsqu'on enflamme ce liquide, une flamme dont les bords sont colorés en vert; le même phénomène a également

lieu avec les borates, préalablement additionnés d'un peu d'acide sulfurique concentré.

19. Acide silicique. De même que ses combinaisons salines (excepté les silicates alcalins), il est insoluble dans l'eau. Il se dissout dans l'acide fluorhydrique et, lorsque celui-ci est en quantité suffisante, il est complètement volatilisé; quelques silicates se dissolvent dans d'autres acides, mais il y en a d'autres, qui résistent à l'action de ces mêmes acides. L'acide silicique libre est soluble dans les dissolutions bouillantes des carbonates alcalins caustiques. Une combinaison contenant de la silice, mélangée avec un excès d'acide chlorhydrique, puis évaporée à sec, abandonne, après qu'on a repris le résidu avec de l'eau et un peu d'acide chlorhydrique, la silice sous forme d'une poudre fine; celle-ci, chauffée sur le fil de platine avec une petite quantité de carbonate de soude, se dissout, en donnant un verre transparent et qui reste dans cet état après qu'il s'est refroidi.

20. Acide arsénique. Chauffé sur le charbon avec du carbonate de soude, dans la flamme intérieure du chalumeau, l'acide arsénique (ou une de ses combinaisons) dégage une odeur alliée. Si dans la solution de cet acide (ou d'un arséniate) on ajoute un peu de sulfate de magnésie, puis de l'ammoniaque et un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, il se forme un précipité blanc.

21. Acide arsénieux. Il se comporte au chalumeau comme l'acide arsénique, mais il ne donne pas de précipité avec le sulfate de magnésie et le chlorhydrate d'ammoniaque, ce qui sert à distinguer ces deux acides l'un de l'autre. Pour d'autres indications, voyez : Acide arsénieux, § 17. Groupe B. a.

22. L'acide molybdique, de même que ses combinaisons, donne dans la flamme intérieure du chalumeau, avec le sel de phosphore, des perles vertes, avec le borax des perles brunes, lesquelles deviennent claires et jaune-verdâtre dans la flamme extérieure. Une solution contenant de l'acide molybdique, mélangée avec de l'acide chlorhydrique, se colore en bleu, lorsqu'on vient à y introduire un morceau de zinc.

23. L'acide wolframique chauffé avec le sel de phosphore, dans la flamme intérieure du chalumeau, prend une couleur bleue (rouge, s'il contient du fer), qui disparaît dans la flamme extérieure. Si l'on ajoute au verre une paillette d'étain, il devient bleu ou vert, même s'il y a du fer. Il donne avec le borax, dans la flamme intérieure, un verre coloré en jaune.

24. Acide chromique. Les dissolutions de cet acide (et celles de ses combinaisons) précipitent en jaune les sels de *baryte* et les sels de *plomb* solubles, les sels d'*argent* et les sels de *mercure* en rouge; l'acide azotique redissout les précipités. Lorsqu'on mélange les solutions de l'acide chromique avec l'*acide chlorhydrique* et de l'*esprit-de-vin*, elles se colorent en vert. L'*hydrogène sulfuré* donne la même réaction.

25. Acide acétique. Il est volatil, il a une odeur caractéristique, que tout le monde connaît, et il est chassé de ses combinaisons, lorsque l'on chauffe celles-ci avec de l'acide sulfurique. Lorsqu'on distille un acétate dans une cornue avec de l'acide sulfurique étendu, et qu'on laisse digérer pendant longtemps dans l'acide condensé un excès d'oxyde de plomb pulvérisé, on obtient un liquide, qui rougit le papier de curcuma. Un acétate (ou de l'acétique saturé avec de la soude) colore une goutte de *perchlorure de fer* en rouge de sang. En chauffant un acétate avec de l'acide sulfurique et un peu d'*esprit-de-vin*, il se développe une odeur agréable d'éther acétique.

26. Acide tartrique. L'acide tartrique et les tartrates répandent, lorsqu'on les chauffe, une odeur facilement reconnaissable. En solution, ils donnent avec l'*eau de chaux* un précipité blanc soluble dans les acides et dans une lessive de potasse froide. La solution de gypse ne produit pas ce précipité. L'*acétate de potasse*, versé dans les solutions pas trop étendues des tartrates, donne naissance immédiatement, ou après addition d'acide acétique, à un précipité constitué par des grains cristallins de tartrate acide de potasse.

27. Acide oxalique. L'acide libre et les oxalates solubles dans l'eau, ou dans l'acide acétique, donnent avec une solution de gypse un précipité blanc insoluble dans l'acide acétique et dans l'ammoniaque, mais soluble dans les acides chlorhydrique et azotique. L'acide libre ou combiné ne noircit pas, lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique, mais il dégage de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

28. Acide citrique. En solution aqueuse, l'acide citrique libre n'est pas précipité à froid par l'eau de chaux, mais, en présence d'un excès de cette dernière base, il donne, si l'on chauffe la liqueur, un précipité blanc. Les citrates neutres traités par le *chlorure de potassium* ne sont précipités que si l'on soumet le mélange à l'action de la chaleur.

29. Acide tannique. L'acide sulfurique donne dans les solu-

tions de cet acide un précipité, qui se produit également en présence de la gélatine. Lorsqu'on introduit dans une dissolution d'acide tannique un fragment de peau, l'acide est complètement absorbé par celle-ci. Un sel de protoxyde de fer mis en présence de ce corps donne naissance à un *précipité noir-bleu* ou *noir-vert*.

30. **Acide gallique.** L'acide gallique en solution dans l'eau fournit avec les sels de fer au *minimum* ou au *maximum* un *précipité bleu foncé*, mais il n'est ni *précipité* par la *gélatine*, ni *absorbé* par la *peau*.

31. L'**acide benzoïque** se volatilise par l'action de la chaleur ; il est à peine soluble dans l'eau froide. Les benzoates neutres donnent avec le perchlorure de fer un précipité brun, soluble dans les acides.

32. L'**acide succinique** est plus soluble dans l'eau que l'acide benzoïque. Comme celui-ci, il est précipité par le perchlorure de fer, de même que par un mélange d'ammoniaque, de chlorure de baryum et d'esprit-de-vin.

CHAPITRE IV.

ESSAI DE L'EAU DES SOURCES ET DES FLEUVES ET DOSAGE DES CORPS QU'ELLE TIENT EN DISSOLUTION, PRINCIPALEMENT DE CEUX QUI SONT LA CAUSE DE SA DURETÉ.

§ 19. L'eau des sources, des ruisseaux et des fleuves n'est que très-rarement exempte de matières étrangères. Celles-ci sont constituées par des corps soit gazeux, soit solides, et ils proviennent tantôt des règnes animal et végétal, tantôt du règne minéral.

Parmi les corps gazeux, les parties constituantes de l'air sont les éléments principaux, qui se trouvent en dissolution dans les eaux douces ; on y rencontre, en outre, de l'acide carbonique et, dans des cas rares, dans les eaux en putréfaction, de l'hydrogène sulfuré et quelques autres espèces de gaz.

Les substances solides sont des sels de chaux, de magnésie et des sels alcalins, ainsi que des matières organiques et en quan-

tité peu importante, de l'acide silicique, de l'alumine, du fer, du manganèse.

Pour beaucoup d'usages industriels, les sels de chaux et de magnésie, et après eux les matières organiques, ont une influence fâcheuse, aussi est-il important de pouvoir les découvrir et d'en déterminer la quantité.

Les moyens à l'aide desquels on reconnaît les différentes substances, qui se rencontrent en solution dans l'eau, sont les suivants :

Eau de chaux : précipité de carbonate de chaux, — indique la présence de l'acide carbonique.

Solution d'azotate d'argent préalablement mélangée avec un peu d'acide azotique pur : précipité blanc, soluble dans l'ammoniaque, — *combinaisons du chlore* ; précipité brun sale, dans une eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, — *acide sulfhydrique*.

Une goutte de *solution d'indigo*, mélangée avec le résidu de l'évaporation au bain-marie, d'une grande quantité d'eau, puis chauffée, après addition d'un peu d'acide sulfurique étendu, est décolorée, — *azotates*.

On verse du *chlorure de baryum* dans l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique : précipité blanc, — *sulfates*.

Si l'*oxalate d'ammoniaque* (ou l'acide oxalique, mélangé avec quelques gouttes d'ammoniaque), donne un précipité blanc, l'eau contient des — *sels de chaux*.

On ajoute à l'eau une solution de *chlorhydrate d'ammoniaque*, on filtre, pour séparer le précipité, on mélange le liquide filtré avec une solution de *phosphate de soude* et un peu d'*ammoniaque*, et, s'il se forme un précipité blanc, cela indique la présence de la — *magnésie*.

On évapore une grande quantité d'eau (au moins deux litres), jusqu'à environ un tiers de son volume, puis on ajoute de l'eau de baryte, tant qu'il se forme un précipité, on chauffe et l'on filtre. On mélange le liquide filtré avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque, on sépare le précipité par filtration, on évapore la liqueur à sec dans une capsule, et l'on chauffe le résidu au rouge. Si l'excès de baryte est complètement précipité, si l'on l'a chauffé assez fortement pour chasser les sels ammoniacaux, si enfin il reste un résidu, il est constitué par des *sels alcalins*. (Il n'arrive que très-rarement que la proportion de ces sels soit assez considérable pour modifier essentiellement

les propriétés de l'eau. Il est inutile, au point de vue industriel, de pousser plus loin la recherche, pour savoir si ce sont des sels de soude ou de potasse; voyez, à ce sujet, chap. III.)

Ordinairement, on découvre les *matières organiques* en évaporant l'eau au bain-marie dans une cornue bien propre. On calcine le résidu ainsi obtenu et, s'il brunit en dégageant une odeur empyreumatique, c'est l'indice de la présence des *matières organiques*.

Si l'on évapore à sec dans une cornue l'eau mélangée avec un peu de lait de chaux, et si l'on chauffe le résidu en maintenant à l'ouverture du col de la cornue du papier de curcuma humide ou une baguette de verre trempée dans l'acide chlorhydrique, on peut de cette manière reconnaître si l'eau renferme une *matière azotée* (très-probablement d'origine animale); en effet, dans ce cas, les vapeurs dégagées par le résidu contiennent de l'ammoniaque, qui brunit le papier de curcuma et donne naissance à un nuage blanc autour de la baguette de verre.

Lorsque l'eau contient des *sels ammoniacaux*, la dernière réaction peut avoir lieu dès que le liquide commence à entrer en ébullition, mais il faut pour cela remplacer le lait de chaux par une petite quantité de *potasse caustique*.

La proportion des *sels ammoniacaux*, qui est parfois très-importante dans quelques eaux de puits, peut être déterminée de la manière suivante: on évapore au bain-marie, dans une capsule bien propre, plusieurs litres d'eau, on introduit dans une cornue de verre le résidu incomplètement desséché, et on ajoute de la potasse caustique; on adapte le col de la cornue à un récipient, contenant une quantité mesurée d'acide oxalique normal ou d'acide azotique, et l'on chauffe, jusqu'à ce que l'ammoniaque soit complètement expulsée; ce gaz est absorbé par l'acide et, lorsque la distillation est terminée, on n'a plus qu'à titrer celui-ci en suivant les indications données pour l'alcalimétrie (ammoniaque: chap. VII).

Un très-grand nombre d'eaux contiennent des *matières organiques* sans que pour cela elles soient impropres aux usages domestiques ou industriels. On peut s'assurer si dans une eau normale de source ou de rivière, la quantité de ces substances est considérable, en ajoutant à ce liquide quelques gouttes de chlorure d'or, jusqu'à ce qu'il acquière une teinte jaunâtre. Si celle-ci n'est pas modifiée par l'ébullition, c'est que la proportion des *matières organiques* n'est pas importante; mais si la liqueur

essayée devient violette ou bleuâtre sous l'influence de l'ébullition, cela indique que ces substances sont en proportion assez grande pour qu'il ne soit pas convenable de se servir, comme boisson, etc. du liquide qui les renferme.

En ce qui concerne les sels de chaux, il n'est pas indifférent de savoir sous quelles formes ils sont contenus dans l'eau. Le *sulfate de chaux* et le *carbonate de chaux* sont les combinaisons que l'on rencontre le plus ordinairement. On s'assure de la présence du dernier sel en ajoutant à l'eau quelques gouttes d'une décoction de bois de Brésil (bois rouge); celle-ci devient violette en présence du carbonate calcaire. Il est vrai que les carbonates alcalins produisent une réaction semblable. Mais ils ne se rencontrent que très-rarement dans les eaux ordinaires de source et de rivière; on peut, du reste, s'assurer si ce sont les derniers sels, qui occasionnent le changement de couleur, ou bien s'il est dû à l'action du carbonate de chaux: il suffit pour cela d'ajouter à l'eau quelques gouttes d'une dissolution de chlorure de calcium; s'il y a des carbonates alcalins, la liqueur se trouble, mais elle reste parfaitement limpide, si ces mêmes sels sont absents.

Pour une analyse qualitative complète de l'eau, il faut suivre la marche systématique, indiquée dans le chap. III. Pour obtenir certaines réactions, il est nécessaire d'évaporer une grande quantité d'eau et d'opérer sur le résidu. Ce qu'il y a de mieux, c'est de commencer par faire deux dissolutions concentrées, dont l'une contient ce qui se dissout, lorsqu'on reprend le résidu par l'eau, et l'autre les parties solubles dans l'acide chlorhydrique étendu, puis d'examiner chacune d'elles séparément.

§ 20. La **détermination quantitative** des matières contenues dans une eau s'exécute de la manière suivante :

On dessèche avec soin une petite capsule de porcelaine, ou mieux d'argent ou de platine, on la place sous une cloche avec de l'acide sulfurique, et lorsqu'elle est revenue à la température ordinaire, on en détermine le poids. Cela fait, on y verse environ 50 centimètres cubes de l'eau à analyser, on évapore au bain-marie, et l'on ajoute de nouvelles quantités de liquide, jusqu'à ce qu'on en ait évaporé quelques litres exactement mesurés. Lorsque l'évaporation est terminée, on la chauffe encore sur le bain-marie de manière à dessécher complètement le résidu; on la porte ensuite dans une étuve à la température de 110° à 120° centigrades, on la pèse, on l'expose de nouveau à la chaleur de l'étuve, et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'on ne remar-

que plus de diminution de poids. Le poids de la capsule vide, retranché du poids total, donne la proportion des matières solides contenues dans la quantité d'eau employée. Si l'on expose la capsule à une température plus élevée (dans ce cas il faut se servir d'une capsule d'argent ou encore mieux de platine), les matières organiques charbonnent et brûlent, et, en outre, une partie de l'eau, qui restait et peut-être aussi d'autres substances sont volatilisées; le résidu ne contient plus maintenant que les matières fixes.

Mais, ordinairement, le carbonate de chaux a perdu une partie de son acide carbonique, de telle sorte que la perte de poids, considérée comme provenant des matières organiques, se trouve trop grande. On humecte légèrement le résidu du chauffage au rouge et on le place, pendant environ 10 à 12 heures, dans un verre couvert où l'on produit un dégagement d'acide carbonique, au moyen de craie et d'acide sulfurique. Dans cette atmosphère, la chaux est de nouveau transformée en carbonate. On dessèche, comme au commencement de l'opération, dans une étuve à 110° ou 120°, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de perte de poids, et l'on note la différence de poids des deux résidus. On peut aussi humecter avec du carbonate d'ammoniaque, puis chauffer doucement, afin de chasser l'eau et le sel ammoniacal en excès. Sans cette précaution, le résultat obtenu pour la détermination des matières organiques est tout à fait inexact.

Le permanganate de potasse en solution dans l'eau peut également être employé pour le dosage des matières organiques. D'après *Monnier*, 1 litre d'eau distillée du commerce décompose de 1 à 3 milligrammes de permanganate de potasse, l'eau des puits de Paris de 3 à 12 milligrammes. Il se sert d'une dissolution contenant exactement 1 gramme de ce sel par litre d'eau¹. Afin d'éviter d'être obligé de peser à chaque opération, on peut procéder comme on le fait ordinairement lorsqu'on emploie la solution de caméléon : on recherche le titre de la solution indi-

¹ Voici, d'après *Monnier*, comment l'opération doit être conduite : on verse dans un matras un demi-litre de l'eau à essayer que l'on porte à la température de 65°, on y ajoute 1 centimètre cube d'acide sulfurique pur, puis on fait couler goutte à goutte la solution de permanganate de potasse, jusqu'à ce que l'on obtienne une coloration rose bien persistante; le nombre de centimètres cubes employés donne immédiatement en milligrammes le poids du réactif décomposé par 1 litre d'eau. A une température de 65° l'oxydation des matières organiques marche

quée (voyez chap. III), à l'aide de l'acide oxalique normal et on s'en sert pour la détermination des matières organiques contenues dans les eaux. Si l'on a déterminé une fois quelle quantité de solution de *Monnier* correspond à 1 centimètre cube d'acide oxalique normal, il est facile de calculer, au moyen d'une solution quelconque de caméléon, combien de milligrammes de permanganate de potasse sont employés pour décomposer les matières organiques d'une eau. On pourrait aussi réduire au titre de l'acide oxalique, c'est-à-dire indiquer que la proportion des substances organiques réagit comme x grammes d'acide oxalique dans un litre d'eau.

En exécutant l'évaporation de la manière suivante, on obtient des renseignements précieux sur le rôle que peuvent jouer pour certains usages les matières qui se trouvent en dissolution dans une eau.

On fait bouillir pendant longtemps quelques litres d'eau et l'on remplace approximativement avec de l'eau distillée la quantité qui s'est évaporée. Généralement, il se forme dans le liquide ainsi traité un précipité dont la plus grande partie consiste en carbonate de chaux et en carbonate de magnésie, mais ordinairement on y rencontre aussi de l'acide silicique, de l'alumine et un peu de gypse. On rassemble le précipité sur un filtre, on le lave, on le dessèche et on le pèse (1). On évapore à sec dans une capsule le liquide filtré, on arrose le résidu avec une petite quantité d'eau ou d'esprit-de-vin et l'on filtre. La partie non dissoute retenue par le filtre, après avoir été lavée avec un peu d'alcool, est desséchée et pesée (3). Enfin, on évapore dans une capsule le liquide provenant de la dernière filtration, on le dessèche bien et on en détermine le poids (3). Les matières solides du groupe (1) sont celles qui, même à la température ordinaire, se déposent, lorsque l'eau parcourt un long trajet, et qui, par conséquent, peuvent incruster les tuyaux de conduite, etc. Les corps du groupe (2) avec ceux du groupe (1) sont les substances, qui concourent à la formation des incrustations des sources. C'est surtout le sulfate de chaux, qui se

rapidement, à la température ordinaire il faudrait plus de 24 heures pour qu'elle fût complète.

Le poids du caméléon décomposé étant sensiblement proportionnel à celui des matières organiques, le problème est donc ramené à déterminer en milligrammes le poids du permanganate de potasse décomposé par 1 litre d'eau. (*Note du traducteur.*)

trouve contenu dans ce groupe (2); mais, à côté de lui, on rencontre un peu de carbonate de chaux, d'acide silicique, de magnésie, etc. Le groupe (3) est essentiellement constitué par des sels alcalins, du chlorure de magnésium et du chlorure de calcium, si ces corps existent dans l'eau.

§ 21. En **déterminant** ce qu'on appelle la **dureté** d'une eau, on peut obtenir sur la quantité de certains éléments, qui agissent d'une manière fâcheuse, des renseignements analogues à ceux que l'on acquiert en effectuant, comme il vient d'être dit, la séparation des différents groupes de corps solides, qui se trouvent en dissolution dans cette eau. On nomme *dureté* d'une eau douce la propriété qu'elle possède de décomposer le savon; on ne peut pas, par conséquent, s'en servir pour laver, sans qu'une certaine quantité de savon soit employée en pure perte. Il y a des sels, qui forment avec les acides gras du savon des combinaisons insolubles. analogues à des emplâtres; les sels de chaux et de magnésie, qui se rencontrent dans les eaux de source possèdent cette propriété; ils sont la cause de leur *dureté*. Mais la chaux et la magnésie existent dans l'eau combinées à différents acides, et la nature des combinaisons de ces deux bases n'est pas tout à fait indifférente eu égard à l'action décomposante qu'elles exercent sur le savon. Le sulfate de chaux et le sulfate de magnésie, le chlorure de calcium et le chlorure de magnésium sont par eux-mêmes solubles dans l'eau. Au contraire, le carbonate de chaux et le carbonate de magnésie sont insolubles dans l'eau pure, mais ils entrent en dissolution, si ce liquide contient de l'acide carbonique libre. Cependant, on rencontre rarement des eaux, qui ne renferment pas d'acide carbonique, et l'eau de source se trouve aussi fréquemment placée dans des circonstances capables de lui faire perdre son acide carbonique; si les conditions nécessaires pour la solubilité du carbonate de chaux et du carbonate de magnésie font défaut, ces sels se séparent et donnent lieu à la formation de concrétions calcaires dans les ustensiles où l'on fait bouillir ce liquide. On peut, par conséquent, séparer par l'ébullition une partie des substances, qui sont la cause de la dureté de l'eau, et l'on nomme la dureté qui en provient : *dureté temporaire*, tandis que celle qui est due aux sulfates et aux chlorures, se nomme : *dureté persistante*, et la somme des deux : *dureté totale*.

On connaît déjà depuis longtemps en Angleterre un procédé pour déterminer la dureté d'une eau; à cause de la facilité et

de la rapidité de son exécution, ce procédé convient surtout aux industriels pour les recherches desquels il donne des résultats suffisamment exacts. La méthode, d'abord indiquée par *Clarck*, consiste en une analyse volumétrique ou par les liqueurs titrées. Elle repose sur le principe suivant : une dissolution alcoolique de savon mélangée avec de l'eau chimiquement pure, puis agitée avec ce liquide, produit, même lorsqu'elle n'est qu'en très-petite quantité, une mousse persistant pendant dix ou quinze minutes, tandis que, dans une eau tenant en dissolution les sels dont il a été plusieurs fois question, une quantité de savon beaucoup plus grande est nécessaire pour obtenir la mousse persistante. La quantité de solution savonneuse, qu'il faut employer, dépend de celle des matières contenues dans l'eau, parce que la mousse ne se forme que lorsque les sels de chaux et de magnésie sont précipités par le savon ou, ce qui est la même chose, seulement lorsqu'il reste dans le liquide un peu de solution savonneuse *non décomposée*. On peut, par conséquent, à l'aide de la dissolution de savon, comparer la dureté des différentes eaux, et même déterminer la proportion absolue des substances, qui sont la cause de cette dureté ; il suffit pour cela de préparer : 1° une solution aqueuse contenant une quantité connue de sel de chaux exactement déterminée, et 2° une solution normale de savon ; on détermine ensuite combien il faut employer de cette dernière pour décomposer une quantité connue de sel de chaux, et pour donner avec l'eau une mousse persistante, lorsqu'on vient à en ajouter le plus petit excès. Par la quantité de solution normale employée dans chaque expérience, on apprend, par conséquent, combien de sels de chaux se trouvent contenus dans l'eau, ou leur proportion équivalente en sels de magnésie. On peut, à l'exemple du chimiste anglais, nommer *degré de dureté*, l'unité de chaux, qui se rencontre dans un volume d'eau, ou bien l'unité de magnésie, qui la remplace. Il est plus convenable de fixer le degré de dureté de telle sorte qu'il soit égal à la cent-millième partie du poids de l'eau en chaux (oxyde de calcium).

Par conséquent, dans 100 grammes ($1/10$ de litre) d'eau chaque milligramme de chaux représenterait un degré de dureté.

En Angleterre, un degré de dureté équivaut à cette quantité de sels, qui réagit sur la solution de savon de la même manière qu'un grain de carbonate de chaux dissous dans un gallon

(= 70 000 grains) d'eau ¹; par conséquent, il en résulte : 1° que la dureté est rapportée au *carbonate de chaux*, et 2° qu'un degré est la 70 millième partie du poids de l'eau en carbonate de chaux.

Pour la préparation et la détermination du titre de la solution normale de savon (voyez chap. II, p. 52, 41°).

Au moyen du tableau suivant, on connaît à quel degré de dureté correspond la quantité de solution savonneuse nécessaire pour produire la mousse persistante. Ce tableau a été dressé par *Faist* en employant pour préparer des liqueurs étendues contenant une quantité de chaux connue, la dissolution de chlorure de calcium, qui lui servit pour la fixation du titre de la solution savonneuse, et en déterminant la proportion de savon qu'exigeait chaque essai séparé.

100 CENTIMÈTRES CUBES DE LIQUIDE				100 GR. DE SOLUTION DE CHLORURE DE CALCIUM			
CONTENANT :				CONTENANT :			
Chaux en milligrammes	Solution de savon	Différence		Chaux en milligrammes	Solution de savon	Différence	
0,0 exigent	1,4 cent.	c.	0,0	6,5 exigent	26,2 cent.	c.	1,8
0,5 »	3,4 »	»	2,0	7,0 »	28,0 »	»	1,8
1,0 »	5,4 »	»	2,0	7,5 »	29,8 »	»	1,8
1,5 »	7,4 »	»	2,0	8,0 »	31,6 »	»	1,8
2,0 »	9,4 »	»	2,0	8,5 »	33,3 »	»	1,7
2,5 »	11,3 »	»	1,9	9,0 »	35,0 »	»	1,7
3,0 »	13,2 »	»	1,9	9,5 »	36,7 »	»	1,7
3,5 »	15,1 »	»	1,9	10,0 »	38,4 »	»	1,7
4,0 »	17,0 »	»	1,9	10,5 »	40,1 »	»	1,7
4,5 »	18,9 »	»	1,9	11,0 »	41,8 »	»	1,7
5,0 »	20,8 »	»	1,9	11,5 »	43,4 »	»	1,6
5,5 »	22,6 »	»	1,8	12,0 »	45,0 »	»	1,6
6,0 »	24,4 »	»	1,8				

Il faut encore ajouter, au sujet de l'emploi de ce tableau, que, dans les cas où la quantité de solution savonneuse employée ne correspond pas exactement aux nombres qui s'y trouvent inscrits, il est facile d'arriver à connaître le degré de dureté correspondant, au moyen des chiffres de la colonne intitulée Différence. Si, par exemple, on a employé 44 centimètres cubes de solution, le degré de dureté se trouve compris entre 11,5 et

¹ Ce qui correspond à 0gr,0143 de carbonate de chaux par litre d'eau. (Note du traducteur.)

12 degrés; la différence entre les quantités de savon, qui correspondent à ces deux degrés, est égale à 1,6 centimètre cube et celle des duretés à 1/2 degré. Par conséquent, la quantité que l'on doit ajouter à 11,5 degrés est égale à 6/16 de 1/2 degré ou 3/16 de degré, quantité qui se rapproche de 2/10 de degré; la dureté de l'eau essayée est donc, en définitive, égale à 11,7 degrés.

La détermination de la dureté d'une eau s'exécute de la manière suivante :

Dans un flacon bouché à l'émeri et d'une capacité d'environ 200 centimètres cubes, on verse 100 centimètres cubes de l'eau à essayer. On introduit la solution savonneuse dans une burette, qui doit contenir au moins 45 centimètres cubes et qui est divisée en dixièmes ou seulement en cinquièmes de centimètre cube. Au moyen de cette burette, on fait couler dans l'eau soumise à l'examen quelques gouttes de solution savonneuse, on bouche le flacon, on agite le liquide, et l'on observe s'il se forme une mousse légère ne disparaissant pas au bout de quelques minutes. Si elle s'affaisse aussitôt, il faut ajouter encore de la solution savonneuse, agiter et observer, jusqu'à ce qu'enfin la mousse formée se maintienne immobile pendant au moins cinq minutes; si, au bout d'un quart d'heure ou d'une demi-heure, elle s'est affaissée, on peut la reproduire par simple agitation et sans être obligé d'ajouter une nouvelle quantité de solution savonneuse. Il est inutile de dire qu'au commencement de l'expérience on peut essayer de verser en une seule fois une quantité un peu considérable de liqueur savonneuse, laquelle cependant ne doit jamais dépasser 1 centimètre cube, mais que, vers la fin de l'essai, il faut procéder à une nouvelle addition avec beaucoup de précaution.

Avant de commencer à verser la solution de savon, et après avoir ajouté les premières portions, on agite fortement l'eau, et, à l'aide d'un petit tube de verre introduit dans le flacon et maintenu au-dessus de la surface liquide, on aspire l'acide carbonique, qui a été chassé par l'agitation. On prend cette précaution, parce que l'acide carbonique libre peut également décomposer une petite quantité de liqueur savonneuse et rendre par conséquent inexact le résultat de l'expérience.

Le tableau précédent ne fournit des indications que jusqu'à 12 degrés de dureté, lesquels correspondent à une quantité de solution savonneuse égale à 45 centimètres cubes. Mais il y a des eaux, qui possèdent une dureté plus grande, c'est-à-dire

qui exigent (pour 1/10 de litre) plus de 45 centimètres cubes de solution normale de savon, pour donner lieu à la formation de la mousse persistante. Si l'on a affaire à des eaux de ce genre (les premières portions de liqueur savonneuse que l'on y verse donnent naissance à des flocons, tandis que celles qui contiennent une quantité ordinaire de chaux deviennent seulement opalescentes), il faut recommencer l'expérience et n'employer que 50 centimètres cubes de l'eau à essayer étendus avec un égal volume d'eau distillée. Il est évident que, dans ce cas, on doit doubler le résultat obtenu.

Comme le montre le tableau, les quantités de solution savonneuse nécessaires pour obtenir la mousse persistante s'accroissent à mesure que les degrés de dureté deviennent plus élevés, sans cependant être exactement proportionnelles à ces mêmes degrés; ainsi, pour 6° il faut 24,4 centimètres cubes, tandis que 12° n'en exigent que 45. Cette différence devient encore plus plus sensible, lorsque la quantité de chaux contenue dans une eau devient elle-même plus grande, de sorte qu'une quantité de savon plus petite que celle qui correspond théoriquement à la dureté, est capable de donner lieu à la formation de la mousse. C'est pourquoi il faut avoir soin d'étendre, comme précédemment, l'eau essayée avec de l'eau distillée.

Il semble que ce défaut de proportion entre les quantités de liqueur savonneuse employées et les degrés de dureté doit être attribué à la cause suivante. Il se forme aux dépens du chlorure de calcium et de la soude du savon une certaine quantité de chlorure de sodium, et celle-ci est d'autant plus grande que l'eau tenait en dissolution une proportion plus considérable de chlorure de calcium. Cette accumulation du chlorure de sodium paraît favoriser la séparation des sels de chaux et, en même temps, diminuer le volume de solution savonneuse nécessaire pour produire cet effet.

Si à 100 centimètres cubes d'eau (naturelle ou étendue avec la moitié de son volume d'eau distillée) on ajoute 4 centimètres cubes d'une solution de carbonate de soude saturée à la température ordinaire, les centimètres cubes de liqueur savonneuse nécessaires pour obtenir la mousse persistante sont, dans tous les cas, exactement proportionnels aux degrés de dureté. *T. B. Wilson*, qui a indiqué ce procédé, trouva que 0^{gr},001 de chaux dans 100 centimètres cubes d'eau était égal à 2,5 centimètres cubes de la solution savonneuse précédente; on n'a, par consé-

quent, qu'à multiplier par 0,4 les centimètres cubes de liqueur normale employés, et l'on obtient le degré de dureté, c'est-à-dire la quantité de chaux contenue dans 100,000 parties d'eau ¹.

Si, dans une dissolution de sulfate de chaux colorée avec de la teinture de tournesol rougie, on verse goutte à goutte une solution alcoolique de savon (il est indispensable que celui-ci ne contienne ni carbonate de soude, ni soude caustique; le savon d'huile d'olive de Marseille est celui qui convient le mieux pour cet usage), le liquide se colore en bleu, aussitôt que tout le sel calcaire est précipité. C'est en se basant sur cette observation que *Fleck* a imaginé le procédé suivant pour déterminer la dureté de l'eau : à 100 centimètres cubes de l'eau à essayer, contenus dans un gobelet de verre, on ajoute 10 gouttes de teinture de tournesol (il est nécessaire que la quantité de ce réactif soit toujours la même dans toutes les expériences), on fait bouillir le liquide pendant environ 5 minutes, puis, à l'aide d'une burette, on y verse goutte à goutte de l'acide azotique normal, jusqu'à ce qu'il acquière une couleur bleu clair; on ajoute ensuite de la solution normale de savon en quantité suffisante pour colorer la liqueur en bleu. Il faut employer un léger excès ² de solution savonneuse pour obtenir la coloration bleue d'une manière bien évidente. On répète la dernière expérience avec un égal volume (100 centimètres cubes) de la même eau, préalablement rougie au moyen du tournesol et de l'acide azotique, et en plaçant sur un corps blanc et à côté du premier le vase qui renferme le liquide. La solution savonneuse est titrée de telle sorte que chaque centimètre cube (exigé par 100 centimètres cubes d'eau) correspond à 1 degré de dureté, lequel représente 0^{gr},012 de sulfate de chaux ou 0^{gr},005 de chaux pure.

¹ Ce qui revient à dire que le degré de dureté d'une eau (ou la quantité de chaux contenue dans 100,000 parties de ce liquide), est, d'après cela, égal aux $\frac{4}{10}$ du nombre, qui représente les centimètres cubes de solution savonneuse nécessaires pour produire la mousse persistante. (*Note du traducteur.*)

² Cette quantité étant employée à saturer une goutte (environ $\frac{1}{20}$ de centimètre cube) d'acide azotique que l'on est obligé d'ajouter en excès pour colorer le liquide en rouge, il serait convenable de déduire du nombre de centimètres cubes de solution savonneuse nécessaires pour obtenir la coloration bleue $\frac{1}{2}$ centimètre cube = $\frac{1}{2}$ degré de dureté (parce que, ainsi qu'il est dit plus loin, 1 centimètre cube de solution savonneuse = $\frac{1}{20}$ de centimètre cube d'acide normal). (*Note du traducteur.*)

Enfin, nous ferons remarquer que, dans les cas où cela est important, il ne faut pas négliger de déterminer combien l'eau essayée renferme de sels sous forme de carbonates et combien il y en a de combinés avec d'autres acides ou, en d'autres termes, de fixer la dureté temporaire et la dureté persistante de l'eau; on peut être renseigné à ce sujet en opérant de la manière suivante : on fait bouillir pendant longtemps une quantité d'eau mesurée, on remplace exactement par de l'eau distillée la portion qui s'est volatilisée, on filtre pour séparer le précipité, et on détermine la dureté du liquide filtré d'après la méthode anglaise : le résultat obtenu indique la dureté persistante, et en retranchant celle-ci de la dureté totale, on connaît immédiatement la dureté temporaire. On peut arriver au même but à l'aide du procédé de *Fleck* : en effet, lorsqu'on ajoute à l'eau mélangée avec de la teinture de tournesol, de l'acide azotique normal, le liquide ne rougit d'une manière persistante que lorsque tout le carbonate de chaux est transformé en azotate; on peut, par conséquent, de la quantité d'acide employée pour produire la réaction précédente, déduire la proportion de carbonate de chaux, qui occasionne la dureté temporaire de l'eau. L'acide azotique normal est préparé de telle sorte que 1/10 de centimètre cube correspond presque exactement à un centimètre cube de solution savonneuse. Si, par exemple, on a employé, pour l'essai d'une eau de puits, 8 centimètres cubes de la dernière liqueur, et si 2/10 de centimètre cube d'acide normal ont été nécessaires pour la dissolution du carbonate de chaux (c'est-à-dire pour rougir le liquide coloré en bleu par le tournesol), il en résulte que la dureté temporaire de l'eau analysée est représentée par 2 centimètres cubes = 2 degrés, et la dureté persistante par 6 centimètres cubes = 6 degrés.

Pour le dosage de la chaux, qui rarement est la seule, mais le plus ordinairement la cause principale de la dureté d'une eau et qui, en même temps, est la substance qui a le plus de tendance à former des concrétions, on peut aussi employer la méthode volumétrique suivante, indiquée par *Mohr* :

A un litre d'eau, préalablement mélangée avec un peu de dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, on ajoute de l'acide

¹ Moins 1/20 de centimètre cube (= 1/2 degré) employé en excès pour colorer le liquide en rouge; voyez la note 2 page 98. (*Note du tra-*
ducteur)

oxalique et un peu d'ammoniaque. La chaux contenue dans le liquide se précipite à l'état d'oxalate. Afin de faciliter le dépôt du précipité, on abandonne le tout pendant quelque temps dans un lieu chaud; on sépare ensuite le précipité par filtration et on le lave avec un peu d'eau distillée. On place l'entonnoir au-dessus d'un ballon, on perce le filtre et, à l'aide de la fiole à jet, on fait tomber l'oxalate de chaux dans le ballon, puis on lave le filtre avec un peu d'acide chlorhydrique; on réunit le liquide, qui a servi pour cette opération, avec celui qui contient l'oxalate de chaux, on ajoute au mélange de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que l'on obtienne une liqueur claire, et, dans celle-ci, on dose l'acide oxalique avec la solution normale de caméléon.

On commence par titrer cette liqueur au moyen de l'acide oxalique normal (voyez chap. II). On a trouvé, par exemple, que 10 centimètres cubes d'acide (qui contiennent 1/100 d'équivalent d'acide oxalique = 63 grammes $\text{C}^2\text{O}^3 + 3 \text{aq}$) exigent 45 centimètres cubes de solution de caméléon pour que cette dernière, ajoutée par petites portions, ne soit plus décolorée. Par conséquent, 45 centimètres cubes de caméléon représentent $0^{\text{sr}},63$ d'acide oxalique, c'est-à-dire $0^{\text{sr}},28$ de chaux, ou $0^{\text{sr}},50$ de carbonate de chaux. Si, dans le cas qui nous occupe, on a, par exemple, employé pour obtenir la réaction finale, 30 centimètres cubes de solution de caméléon, cette quantité correspond à $\frac{0,28 \times 30}{45} = 0^{\text{sr}},186$ de chaux ou à $\frac{0,50 \times 30}{45} = 0^{\text{sr}},333$ de carbonate de chaux.

Nous ferons remarquer que, par cette méthode, on détermine la quantité totale de la chaux, qui se trouve en dissolution dans l'eau (carbonate et sulfate de chaux, chlorure de calcium).

[§ 22. Hydrotimétrie.

La méthode d'analyse à laquelle *MM. Boutron et Boudet* ont donné le nom d'*hydrotimétrie*¹ permet, comme celles qui viennent d'être décrites, de déterminer d'une manière rapide la proportion des substances qui sont la cause de la dureté de l'eau. De même que le procédé imaginé par *Clarck*, elle est fondée

¹ *Hydrotimétrie* : nouvelle méthode pour déterminer les proportions des matières minérales en dissolution dans les eaux de sources et de rivières. 4^{me} édition. Paris, 1866.

sur la propriété que possède le savon de rendre l'eau pure mousseuse, et de ne produire de mousse dans une eau chargée de sels terreux (particulièrement ceux à base de chaux et de magnésie) qu'autant que ceux-ci ont été précipités par une quantité équivalente de savon, et qu'il reste un léger excès de ce dernier dans la liqueur.

Les auteurs de l'Hydrotimétrie emploient également le savon à l'état de dissolution alcoolique (*liqueur hydrotimétrique* ou *liqueur d'épreuve*), et ils fixent le titre de la liqueur au moyen d'une solution normale de chlorure de calcium contenant 0^{gr},25 de ce sel par litre. (Voyez pour la préparation et la détermination du titre de la liqueur hydrotimétrique : chap. II, réactifs, § 13, 12^o, page 52.)

Indépendamment de la solution alcoolique de savon, deux appareils sont nécessaires pour effectuer une analyse hydrotimétrique, ce sont :

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

2^o Un *flacon d'essai* de 60 centimètres cubes de capacité et jauge à 10, 20, 30, 40 centimètres cubes, par des traits circulaires.

La liqueur d'épreuve doit être titrée de manière que 23 divi-

sions de la burette soient rigoureusement nécessaires pour produire la mousse persistante avec 40 centimètres cubes de la solution normale de chlorure de calcium (voyez chap. II, § 13, 12°). Il résulte de là, que chaque degré de liqueur d'épreuve neutralisée par 40 centimètres cubes de dissolution de chlorure de calcium représente $0^{\text{sr}},0114$ de ce sel par litre, et, en admettant 6453 pour l'équivalent du savon, que chaque degré hydrotimétrique correspond à $0^{\text{sr}},1$ de savon neutralisé par litre de solution normale. Toute autre dissolution d'un sel de chaux ou de magnésie, capable de former un composé insoluble avec les acides gras du savon, peut, par conséquent, être employée aussi facilement que la liqueur normale de chlorure de calcium; de même, si à la place de celle-ci on soumettait à l'expérience une eau de source ou de rivière contenant, comme cela arrive ordinairement, des sels de chaux et de magnésie, le degré observé donnerait tout à la fois les proportions de chlorure de calcium et de savon neutralisé équivalentes à ces sels pour un litre de l'eau examinée.

Rien de plus simple dès lors que d'obtenir ce double résultat pour une eau quelconque, puisqu'il suffit de déterminer, par une expérience rapide, combien 40 centimètres cubes de cette eau exigent de degrés de la liqueur savonneuse pour produire une mousse persistante. Supposons, par exemple, qu'une eau ait donné le degré 20; ce degré fera connaître :

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

2° La proportion du chlorure de calcium équivalente aux sels de chaux et de magnésie contenus dans 1 litre de cette eau, c'est-à-dire $0,0114 \times 20 = 0^{\text{sr}},228$;

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

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

Pour essayer une eau quelconque, on en mesure dans le flacon d'essai 40 centimètres cubes et on y ajoute goutte à goutte la liqueur savonneuse en essayant de temps en temps s'il se produit

par l'agitation une mousse persistante. Le nombre de centimètres cubes de solution de savon nécessaire pour produire cet effet indique le degré hydrotimétrique de l'eau examinée. La mousse doit former à la surface du liquide une couche régulière de plus d'un demi-centimètre d'épaisseur et se maintenir au moins 10 minutes sans s'affaisser.

Si l'eau soumise à l'analyse donne naissance à des grumeaux, lorsqu'on la mélange avec la liqueur d'épreuve (ce qui a lieu lorsque son degré dépasse 25 à 30°), on doit en conclure qu'elle est trop chargée de sels de chaux et de magnésie et qu'il est nécessaire de l'étendre avec de l'eau distillée, de manière à la ramener à un degré hydrotimétrique inférieur à 30°. On y ajoute donc 1, 2 ou un plus grand nombre de fois son volume d'eau distillée, suivant qu'elle est plus ou moins impure, et cette addition se fait facilement, à l'aide du flacon d'essai, qui est jaugeé de 10 en 10 centimètres cubes. Lorsque le mélange a été fait en proportions convenables, on peut opérer avec assurance; mais on doit avoir soin de multiplier par 2, 3 ou 4 le résultat obtenu, suivant que l'on a ajouté 1, 2 ou 3 volumes d'eau distillée.

Le degré trouvé indique :

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

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

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

1° *Eaux dont le titre hydrotimétrique ne dépasse pas 30°*. Ces eaux sont d'un excellent usage pour la boisson et le blanchissage du linge, elles cuisent bien les légumes et sont légères à l'estomac.

2° *Eaux marquant de 30 à 60° hydrotimétriques*. Sans être précisément insalubres, ces eaux sont moins favorables à la santé, elles sont impropres au lavage du linge, elles cuisent mal les légumes et les viandes, et elles ne peuvent pas être employées pour beaucoup d'usages industriels.

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

Nous avons vu précédemment (§ 21) que la qualité d'une eau dépend surtout de la nature des sels calcaires qu'elle tient en

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

En effet, *MM. Boutron et Boudet* ne se sont pas seulement bornés à déterminer en bloc les proportions de chaux et de magnésie renfermées dans les eaux, ils ont fait de l'hydrotimétrie un véritable procédé d'analyse quantitative applicable à toutes les eaux douces et qui, d'ailleurs, paraît suffisamment précis (pour les sels de chaux et de magnésie), si l'on compare les résultats qu'elle fournit avec ceux donnés directement par les moyens analytiques ordinaires. Les faits principaux, qui servent de base à ce procédé, sont au nombre de quatre :

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

2° Lorsque le titre hydrotimétrique d'une eau est inférieur à 25 ou 30°, la liqueur d'épreuve est sans action sur les sels de soude ou de potasse, qui se trouvent ordinairement dans cette eau.

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

a — Si les bicarbonates de chaux et de magnésie sont seuls, ou bien s'il se trouve en même temps d'autres sels de magnésie, les premiers sont transformés en carbonates et le carbonate de chaux se précipite soit seul, soit accompagné d'une petite quantité de carbonate de magnésie, qui, lorsque la liqueur est refroidie, peut se redissoudre par l'agitation. *b* — Si les carbonates de chaux et de magnésie sont associés à un ou plusieurs autres sels de magnésie et de chaux (sulfates, azotates, chlorures) et dans des proportions suffisantes pour que la chaux soit en excès, il se

fait une telle répartition des acides entre les bases, que l'eau se comporte comme si tout l'acide carbonique qu'elle renferme était combiné avec la chaux, que la moitié de cet acide se dégage, tandis que l'autre moitié se précipite à l'état de carbonate de chaux et qu'on retrouve dans le liquide filtré le reste de la chaux et toute la magnésie combinées aux acides sulfurique, azotique et chlorhydrique.

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

Ces principes établis, voici comment, d'après *MM. Boutron et Boudet*, on procède pour déterminer l'acide carbonique, les sels de chaux et les sels de magnésie renfermés dans une eau :

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

2° On précipite 50 centimètres cubes de la même eau, avec 2 centimètres cubes d'une dissolution d'oxalate d'ammoniaque à 1/60, on agite fortement et on laisse reposer une demi-heure ; on filtre la liqueur, qui ne contient plus de sels de chaux, on en mesure 40 centimètres cubes et on en prend le degré.

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

4° Enfin, on prend 50 centimètres cubes de cette même eau bouillie et filtrée, et on ajoute 2 centimètres cubes d'oxalate d'ammoniaque, qui élimine la chaux que l'ébullition n'a pas précipitée à l'état de carbonate. On agite, on laisse reposer une demi-heure, on filtre et on prend le degré de la liqueur filtrée.

Supposons que l'on ait trouvé :

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

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

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

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

¹ Il résulte de là que le titre hydrotimétrique d'une eau ne représente pas seulement les sels de chaux et de magnésie, mais aussi l'acide carbonique libre qui les accompagne. (*Note du traducteur.*)

On fait subir d'abord une correction au troisième résultat, pour tenir compte du carbonate de chaux, qui, en raison de sa solubilité dans l'eau, n'a pas été précipité par l'ébullition ¹ ; cette correction consiste à retrancher 3° du chiffre observé, c'est-à-dire, dans l'exemple actuel, 3° de 15°, ce qui donne 12°.

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

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

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

3° La troisième, 15°, réduits à 12° après correction, représente les sels de magnésie et les sels de chaux autres que le carbonate.

$25° - 12° = 13°$ représentent, par conséquent, le carbonate de chaux et l'acide carbonique.

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

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

En résumé, on peut conclure des observations précédentes :

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

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

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

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

4° Que l'acide carbonique équivalent à 3° ;

5° Que l'acide carbonique équivalent à 3°, le carbonate de

¹ En essayant avec l'hydrotimètre une dissolution de bicarbonate de chaux décomposée par une longue ébullition et filtrée, MM. Boutron et Boulet ont reconnu qu'elle marquait sensiblement 3°. (Note du traducteur.)

chaux et l'acide carbonique réunis équivalant à 13°, le carbonate de chaux équivalent à $13^\circ - 3^\circ = 10^\circ$;

6° Que les sels de chaux en totalité équivalant à 14°, et le carbonate de chaux équivalent à 10°, le sulfate de chaux ou les sels de chaux autres que le carbonate équivalent à $14^\circ - 10^\circ = 4^\circ$.

On voit aussi que l'eau examinée contient :

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

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

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

Chaux.....	1° = 0g ^r ,0057
Chlorure de calcium.....	1° = 0,0114
Carbonate de chaux.....	1° = 0,0103
Sulfate de chaux.....	1° = 0,0140
Magnésie.....	1° = 0,0042
Chlorure de magnésium.....	1° = 0,0090
Carbonate de chaux.....	1° = 0,0088
Sulfate de magnésie.....	1° = 0,0125
Chlorure de sodium.....	1° = 0,0120
Sulfate de soude.....	1° = 0,0146
Acide sulfurique.....	1° = 0,0082
Chlore.....	1° = 0,0073
Savon à 30 0/0 d'eau.....	1° = 0,1061
Acide carbonique.....	1° = 0 ^{lit} ,005

Dans le cas particulier que *MM. Boutron et Boudet* ont choisi, en supposant que la chaux se trouve dans l'eau à l'état de car-

bonate et de sulfate et la magnésie à l'état de sulfate, on voit que l'eau analysée devait contenir :

Acide carbonique libre.....	3° = 3 × 0 ^{li} ,005 = 0 ^{li} ,015
Carbonate de chaux.....	10° = 10 × 0 ^{sr} ,0103 = 0 ^{sr} ,103
Sulfate de chaux.....	4° = 4 × 0,0140 = 0,056
Sulfate de magnésie.....	8° = 8 × 0,0125 = 0,100

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

On prend 40 centimètres cubés d'une eau que l'on a fait bouillir avec les précautions indiquées précédemment (page 105, 3°), et on en détermine le degré hydrotimétrique ; si, par exemple, le degré trouvé est égal à 16, on ajoute à l'eau bouillie l'équivalent de 16° d'azotate de baryte, c'est-à-dire 8/10 de centimètre cube d'une dissolution titrée de ce sel (contenant 2^{sr},14, BaO, AzO³ pour 100^{sr} HO), représentant 20° pour 1 centimètre cube. On obtient ainsi une liqueur ayant un titre hydrotimétrique égal à 32°, sur lesquels il y en a 16 pour l'azotate de baryte ; on agite le mélange, on laisse le précipité se déposer, on filtre et on détermine le degré du liquide filtré. Supposons que ce degré soit 20, on en conclut que la baryte précipitée par l'acide sulfurique des sulfates contenus dans l'eau, correspond à 32° — 20° = 12° hydrotimétriques : on n'a plus maintenant qu'à calculer la valeur en acide sulfurique, d'après la table des équivalents ; or, puisque 1° équivaut à 0^{sr},0082, il est évident que les 12° représentent 0^{sr},0984 d'acide sulfurique.]

§ 23. Ordinairement on **reconnait** et on **dose** l'eau contenue dans d'autres corps, soit à l'état d'eau de combinaison, soit sous forme d'eau de cristallisation ou d'eau hygroscopique, en la volatilissant à l'aide de la chaleur et en la condensant ou en la recueillant sur des substances qui l'attirent avec avidité ; les méthodes à suivre seront indiquées dans chaque cas particulier. Si l'eau est contenue dans d'autres liquides avec lesquels elle peut se mélanger, il est quelquefois possible de la découvrir en agitant ces liquides avec du sulfate de cuivre pulvérisé et bien déshydraté : celui-ci devient bleu en présence de l'eau ; on peut aussi se servir de la même manière d'une dissolution de chlorure de cobalt anhydre dans l'alcool absolu : sous l'influence d'une très-petite quantité d'eau, ce réactif se colore d'abord en rouge et ensuite en violet.

CHAPITRE V.

ESSAI QUALITATIF ET QUANTITATIF DES CORPS SIMPLES NON MÉTALLIQUES
EMPLOYÉS DANS LES ARTS ET DANS L'INDUSTRIE ET RECHERCHE DES
SUBSTANCES QUI ALTÈRENT LEUR PURETÉ OU QUI SERVENT À LES
FALSIFIER.

§ 24. Le **soufre** se trouve dans le commerce sous trois états différents : 1° *soufre en canons* ; 2° *fleurs de soufre* ; et 3° *lait de soufre (soufre précipité)* ; le plus ordinairement celui-ci n'est employé que pour les préparations pharmaceutiques. Les fleurs de soufre et le lait de soufre sont à l'état pulvérulent et se distinguent par les caractères suivants : les premières se présentent sous l'apparence d'une poudre cristalline d'un jaune pur, tandis que le second constitue une poudre d'un aspect terreux et sale.

Pour découvrir les impuretés, qui se rencontrent dans le soufre, on le soumet aux essais suivants :

1° Chauffé sur une lame de platine, il doit se volatiliser complètement. Les substances non métalliques ou terreuses non volatiles avec lesquelles il peut être mélangé restent comme résidu. — Le lait de soufre contient fréquemment des sels de chaux ; le soufre brut se volatilise rarement sans fournir de résidu, que l'on peut soumettre à des recherches plus étendues (d'après les indications du chap. III).

2° Chauffé dans un tube de verre, il ne doit pas laisser de résidu charbonneux ; si cela arrivait, on pourrait en conclure qu'il est mélangé avec des *matières organiques*.

3° Les fleurs de soufre ne doivent pas rougir le papier de tournesol, et l'eau de lavage ne doit pas se troubler en présence du chlorure de baryum — *acide sulfurique*.

4° Mis en digestion avec de l'ammoniaque aqueuse (le soufre en canons préalablement pulvérisé), il ne doit rien céder à ce liquide. Si, en évaporant la liqueur ammoniacale, il reste un résidu, ou bien, si, après y avoir ajouté de l'acide chlorhydrique, il se forme un précipité jaune, cela indique qu'il contient de l'*arsenic* que l'on essaiera d'après les procédés du chap. III.

On reconnaît le soufre à l'état libre et dans quelques-unes de ses combinaisons à sa volatilité et à l'odeur très-caractéristique

d'acide sulfureux qu'il dégage lorsqu'on le brûle ; dans toutes ses combinaisons, à l'odeur d'hydrogène sulfuré, qui se manifeste, si l'on arrose avec de l'acide chlorhydrique une substance contenant du soufre et préalablement fondue avec du carbonate de soude. Dans les composés organiques, on le reconnaît en fondant ces corps avec de l'hydrate de potasse sur une lame d'argent bien propre, et, après que l'on a enlevé par des lavages la masse fondue, il reste une tache noire sur le métal ; on peut encore découvrir la présence du soufre dans ces substances en les chauffant avec de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse : dans ce cas, il se forme de l'acide sulfurique ou des sulfates.

Le dosage du soufre se fait le plus ordinairement en transformant celui-ci en acide sulfurique ; dans ce but, on l'oxyde soit avec de l'acide nitrique, soit avec de l'eau régale, ou bien encore avec de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse, puis on dose l'acide sulfurique d'après les méthodes décrites dans le chapitre suivant. Quelquefois aussi, on dose ce corps sous forme d'hydrogène sulfuré ; la marche à suivre est indiquée dans les cas qui nécessitent l'emploi de cette méthode.

§ 25. **Iode.** Si l'on traite l'iode par l'esprit-de-vin, et si on le lave pendant longtemps, ou mieux, si on le chauffe dans une cornue munie d'un récipient, presque toutes les impuretés, qui s'y rencontrent quelquefois, telles que du *sable*, du *graphite*, du *sulfure d'antimoine*, de la *poudre de charbon*, restent comme résidu. Ces deux procédés peuvent aussi servir pour déterminer les proportions de ces impuretés. On découvre le *chlorure de magnésium* en arrosant l'iode avec de l'alcool et en évaporant la solution ; le sel reste comme résidu, et, dans celui-ci, on peut rechercher les deux éléments constituants du chlorure de magnésium (voyez chap. III).

Très-fréquemment l'iode est *humide* : on peut facilement déterminer la quantité d'eau, qui le mouille, en opérant de la manière suivante : sur l'un des plateaux d'une balance sensible à au moins 1 demi-centigramme, on place une petite capsule de porcelaine dans laquelle se trouve le pilon d'un mortier d'agate, on en détermine le poids approximativement, puis on y ajoute environ 16 grammes de mercure métallique. Le poids de la capsule et de son contenu doit être maintenant déterminé avec exactitude. Cela fait, on ajoute à peu près 2 grammes de l'iode à essayer, et l'on pèse de nouveau avec précision afin de

connaître le poids exact de l'iode (cette manière de procéder est plus rapide que celle qui consiste à peser exactement 2 grammes d'iode, en suivant la méthode ordinaire). On enlève la capsule du plateau de la balance, et, à l'aide du pilon, on broie ensemble l'iode et le mercure, jusqu'à ce que la présence de celui-là ne soit plus sensible ni à la vue, ni à l'odorat. Cette opération terminée, on place la capsule sur un bain-marie ou dans une étuve, et on la laisse exposée à la température de l'eau bouillante, jusqu'à ce qu'elle ne diminue plus de poids. La différence que l'on observe entre les deux dernières pesées représente le poids de l'eau, qui se trouvait mélangée avec l'iode.

L'iode du commerce renferme souvent du *chlore* ; la meilleure manière de découvrir ce corps est la suivante : on chauffe dans une capsule d'argent quelques grammes d'iode avec une solution de soude caustique, on évapore ce mélange à sec et l'on calcine le résidu. On dissout celui-ci dans un léger excès d'acide azotique, puis on ajoute de l'azotate d'argent, tant qu'il se forme un précipité, on rassemble ce dernier sur un filtre, on le lave un peu, on le met en digestion dans l'ammoniaque caustique et l'on filtre. Si, dans le liquide filtré, l'acide azotique donne naissance à un précipité blanc, bleuissant par l'action de la lumière, cela indique (en supposant que tous les réactifs employés ne renferment pas de chlore) que l'iode contient du *chlore*.

On reconnaît l'iode à l'état libre, même lorsqu'il est en très-petite quantité, par la réaction à laquelle il donne naissance en présence de l'empois d'amidon ou du sulfure de carbone ; dans les *iodures métalliques*, sa présence est accusée par les mêmes réactions, si auparavant on a eu soin de décomposer ces corps au moyen de l'acide sulfurique additionné d'une petite quantité d'acide azotique fumant ; pour le découvrir dans les *iodates*, on transforme ceux-ci en iodures métalliques par la calcination, qui leur fait perdre leur oxygène, et on les soumet aux essais précédents (voyez chap. III).

Pour *doser* l'iode dans les iodures métalliques solubles (les autres combinaisons doivent être transformées en iodures solubles), si ceux-ci ne contiennent pas de brome, on ajoute à leurs dissolutions de l'ammoniaque caustique, et l'on précipite par l'azotate d'argent. Le chlorure d'argent (si ces corps contenaient des chlorures métalliques) reste en dissolution ; on recueille l'iodure d'argent sur un petit filtre, on le lave et on le dessèche bien ; après l'avoir détaché du papier, on l'introduit

dans un creuset de porcelaine très-exactement pesé, on brûle le filtre seul sur le couvercle d'un creuset de platine, on fait tomber la cendre obtenue dans le creuset de porcelaine, on couvre celui-ci et l'on chauffe, jusqu'à ce que l'iodure d'argent soit fondu, puis on laisse refroidir en prenant les précautions ordinaires et l'on pèse. Du poids de l'iodure d'argent, on déduit celui de l'iode. Si l'iode doit être dosé en présence du brome, cette méthode est trop inexacte ; il faut, dans ce cas, employer comme corps précipitant l'azotate de protoxyde de palladium. Le précipité, obtenu par ce réactif, rassemblé, puis lavé, ne doit pas, avant d'être pesé, être chauffé au-dessus de 90° centigr. 100 parties d'iodure d'argent correspondent à 54 parties d'iode, et 100 parties d'iodure de palladium à 70,38 d'iode.

L'iode peut être dosé de différentes manières à l'aide des *li-queurs titrées*.

a — Iode libre. On pèse 0^{gr},3 à 0^{gr},4 d'iode, on introduit cette quantité (avec le verre de montre sur lequel on l'a pesée) dans un gobelet de verre, on ajoute 1 gramme d'iodure de potassium et environ 100 centimètres cubes d'eau, on agite avec une baguette de verre, jusqu'à ce que les substances soient entièrement dissoutes, et l'on verse un peu de solution d'amidon. On remplit une burette à pied avec la liqueur normale décime d'hyposulfite de soude, et l'on fait couler celle-ci goutte à goutte dans le mélange précédent, en ayant soin d'agiter continuellement et jusqu'à ce que la coloration bleue ait disparu. Chaque centimètre cube de solution d'hyposulfite de soude représentant 0^{gr},0127 d'iode, il est facile de calculer à quelle quantité d'iode on a affaire. On peut aussi ajouter un excès de liqueur normale d'hyposulfite de soude et effectuer une nouvelle détermination, à l'aide de la solution normale décime ou centime d'iode.

b — Combinaisons de l'iode. Iodures métalliques. On pèse environ 50 centigrammes de la substance à essayer, on les introduit dans un petit ballon (*fig.* 31) avec à peu près 3 grammes d'alun de fer et d'ammoniaque, une petite quantité d'acide sulfurique et 50 centimètres cubes d'eau. Le ballon est fermé avec un bouchon enduit de paraffine et percé d'un trou dans lequel est fixé un tube de verre recourbé et d'un diamètre égal à 0^m,005 ; celui-ci plonge, dans un tube d'essai ordinaire ayant à peu près 25 centimètres de long, en traversant un bouchon, qui ne ferme qu'incomplètement ce dernier tube, lequel est lui-

même placé dans une large éprouvette à pied. Le tube d'essai contient environ 30 centimètres cubes de dissolution d'iodure de potassium, et le tube de dégagement descend presque jusqu'à la surface du liquide. L'appareil est monté assez solidement pour qu'il ne soit pas nécessaire de le fixer avec un support. L'éprouvette contient de l'eau froide, afin de maintenir le tube d'essai à une basse température. Lorsque tout est préparé comme il vient d'être dit, on chauffe le ballon, alors l'acide iodhydrique est mis en liberté par l'acide sulfurique, et, au contact du peroxyde de fer (Fe^2O^3), il se transforme en eau et en iode libre ; celui-ci arrive dans le récipient, où il est dissous par l'iodure de potassium. Au commencement de l'opération, l'iode s'arrête dans le tube de dégagement, mais il en est bientôt chassé par la vapeur d'eau, aussitôt que le liquide entre en ébullition.

Si l'on s'aperçoit que le ballon est devenu incolore et que, par conséquent, il ne contient plus de vapeurs d'iode, on vide le récipient dans un gobelet de verre, on le lave avec soin et l'on y verse encore un peu de solution d'iodure de potassium mélangée avec quelques gouttes de dissolution d'amidon ; on fait bouillir de nouveau, et, au changement de coloration du contenu du récipient (qui devient bleu), on reconnaît rapidement s'il passe encore de l'iode à la distillation. Dans ce cas, on continue l'ébullition, jusqu'à ce que la réaction soit terminée, on réunit le liquide condensé avec celui que l'on a déjà versé dans le gobelet de verre et l'on titre, comme il vient d'être dit pour l'iode libre, à l'aide de solution normale décime d'hypo-

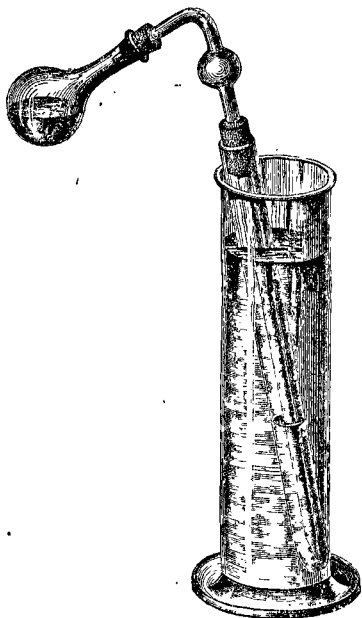


Fig. 31.

sulfite de soude. Pour de petites quantités d'iode il vaut mieux se servir de la solution normale centime.

§ 26. **Brôme.** Si l'on chauffe le brôme dans une petite cornue munie d'une tubulure, à travers laquelle passe un thermomètre plongeant dans le liquide, et pourvue d'un récipient bien refroidi, il doit se volatiliser complètement à une température, qui ne dépasse pas 63° centigrades. Si la partie, qui ne s'est pas volatilisée à cette température, arrosée avec une solution concentrée de potasse caustique, puis chauffée très-doucement, dégage, outre la vapeur d'eau, du gaz oxyde de carbone, cela indique que le brôme contient du *bromoforme*; la présence de ce corps dans le brôme a déjà été fréquemment observée. Le bromoforme se volatilise moins facilement que celui-ci et subit sous l'influence de la potasse la décomposition indiquée par l'équation suivante : $C^2HBr^3 + 3KO = 3KBr + HO + 2CO$.

Pour reconnaître l'oxyde de carbone, il suffit d'adapter au col de la cornue un tube de verre recourbé en S, de recueillir sous l'eau dans une éprouvette le gaz, qui se dégage, et de l'enflammer. Si celui-ci brûle avec une flamme bleue, c'est l'indice de la présence de l'oxyde de carbone.

Après les caractères fournis par ses propriétés physiques et qui permettent de le distinguer des autres corps, le brôme peut encore être reconnu à son action décolorante sur la solution d'indigo, et à la propriété qu'il possède de donner avec l'empois d'amidon une couleur jaune intense. Si l'on traite les bromures métalliques par l'eau de chlore, le brôme est mis en liberté, et on le reconnaît en agitant le liquide avec de l'éther, qui sous l'influence de ce corps acquiert une coloration jaune.

Dosage du brôme. — a — *Brôme libre.* On mélange dans un petit ballon le brôme en solution aqueuse avec une solution d'iode de potassium en excès (KI, 10HO) et, en agitant le ballon, on opère la dissolution. Chaque équivalent de brôme met en liberté un équivalent d'iode que l'on peut doser à l'aide de la solution d'amidon et de la liqueur normale décime d'hyposulfite de soude, comme il est indiqué dans le paragraphe précédent.

b — *Dans les bromures métalliques purs.* Le dosage se fait exactement comme celui du chlore (voyez dans le chapitre suivant : acide chlorhydrique).

c — *Dans les bromures métalliques, qui contiennent de l'iode ou des chlorures métalliques.*

Pour effectuer un dosage de ce genre, on commence par précipiter l'iode avec l'azotate de protoxyde de palladium, et l'on enlève le palladium en excès au moyen de l'hydrogène sulfuré. On décompose l'hydrogène sulfuré, qui reste dans le liquide, avec une dissolution de sulfate de fer, on filtre pour séparer le soufre et on lave celui-ci. Il n'y a plus maintenant dans le liquide que des bromures et des chlorures métalliques, à côté du sel de fer, dont la présence est tout à fait indifférente. On précipite par l'azotate d'argent. Si l'on sait qu'il n'y a qu'une petite quantité de brome, on précipite incomplètement; le bromure d'argent se sépare toujours avant le chlorure et se trouve par conséquent dans les premières portions du précipité. On rassemble celui-ci sur un filtre, on le lave, on le dessèche bien sur le filtre même, on le fond dans un creuset de porcelaine sans le papier, on brûle ce dernier sur un couvercle, on ajoute

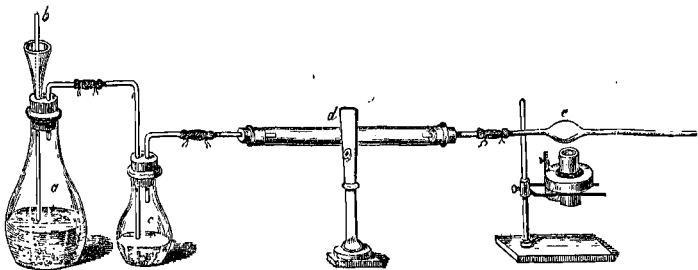


Fig. 32.

la cendre au contenu du creuset et l'on pèse. Ces opérations terminées, on pèse une certaine quantité de la masse fondue, et on l'introduit, avec beaucoup de précautions, dans le tube *e* (fig. 32) dont on a déterminé le poids, lorsqu'il était vide et sec, et que l'on pèse de nouveau avec la substance qu'il renferme (mélange de chlorure et de bromure d'argent). On met le tube en communication avec un appareil à chlore; ce gaz en sortant du ballon *a* passe à travers l'acide sulfurique *c*, puis dans un tube à chlorure de calcium *d*; on chauffe la boule *e*, et l'on y fait arriver du chlore en quantité suffisante; le bromure d'argent est décomposé, et il se change en chlorure du même métal. Comme le chlore possède un équivalent plus petit que celui du brome, cette transformation a pour résultat de diminuer le poids de la

combinaison d'argent. Après le refroidissement, on pèse de nouveau, on note la différence, on multiplie celle-ci par 1,796, et l'on obtient ainsi la quantité de brôme, qui se trouvait dans la portion du mélange décomposée dans le tube *e*. Il est alors facile, au moyen de cette donnée, de calculer le brôme du précipité tout entier et, par conséquent, celui de la quantité de bromure soumise à la recherche. Si le brôme se trouve en proportions assez considérables à côté du chlore, on ajoute la dissolution d'argent tant qu'il se forme un précipité, et l'on traite celui-ci comme il vient d'être dit.

§ 27. **Phosphore.** Parmi les substances, qui peuvent altérer la pureté de ce corps, l'arsenic est la plus importante. Si l'on oxyde le phosphore avec de l'acide azotique pur, l'arsenic se sépare quelquefois par l'évaporation de la solution, sous forme d'une poudre métallique noire. Ordinairement le liquide contient aussi de l'arsenic : si, après avoir fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, on laisse reposer dans un lieu chaud, en ayant soin de couvrir le vase, on voit apparaître un précipité jaune constitué par du sulfure d'arsenic.

Le phosphore contient rarement du soufre : la présence de ce corps est indiquée, si, en traitant la solution du phosphore oxydé avec de l'acide azotique par le chlorure de baryum, on obtient un précipité de sulfate de baryte.

On découvre le phosphore *en substance* de la manière suivante : on introduit dans un ballon avec de l'eau et de l'acide sulfurique la masse, qui doit le contenir ; on ferme le ballon avec un bouchon percé d'un trou dans lequel on fixe un tube de dégagement deux fois recourbé et s'adaptant à un serpentín dont l'extrémité inférieure communique avec un récipient, et l'on chauffe. L'opération doit se faire dans un lieu sombre ; on reconnaît le phosphore à la lueur, qui se produit dans les parties froides de l'appareil ; si la quantité de cette substance contenue dans la masse analysée n'est pas par trop faible, de petits globules de phosphore se rassemblent dans l'eau du récipient. Lorsqu'il n'est pas utile de découvrir le phosphore tel qu'il se trouve dans le corps analysé, on l'oxyde avec l'acide azotique et on le reconnaît dans la solution, à l'aide de la réaction de l'acide phosphorique.

Le dosage du phosphore se fait aussi en le transformant, de la même manière que précédemment, en acide phosphorique ; voyez ce corps dans le chapitre suivant.

Parmi les substances non métalliques employées dans les arts et l'industrie nous citerons encore le *carbone* que, sous forme de charbon, on a quelquefois à examiner au point de vue de la valeur qu'il peut avoir pour différents usages, et dont la recherche et le dosage dans les matières organiques peuvent avoir une certaine importance pour les essais technologiques ; ces différentes questions seront traitées dans un chapitre particulier (XIX).

La manière de reconnaître et de doser le *chlore* est indiquée dans le chapitre suivant, au sujet de l'acide chlorhydrique.

Le *chlore* et l'*eau de chlore*, considérés comme matières propres au blanchiment, sont examinés dans le chapitre XVI, qui traite de l'essai des autres matières de ce genre.

Enfin, on peut encore avoir à doser l'*oxygène* contenu dans diverses matières, par exemple, dans le peroxyde de manganèse, l'*azote* des aliments, des engrais, etc. On sera guidé à ce sujet dans les chapitres où il est question de ces substances.

CHAPITRE VI.

A. — ESSAI QUALITATIF ET QUANTITATIF DES ACIDES EMPLOYÉS DANS LES ARTS ET DANS L'INDUSTRIE ET RECHERCHE DES SUBSTANCES QUI ALTÈRENT LEUR PURETÉ OU QUI SERVENT A LES FALSIFIER.

§ 28.

Acides du soufre.

a — **Acide sulfhydrique**, hydrogène sulfuré (HS). Il n'est important que comme réactif (voyez chap. II). La solution aqueuse doit être claire ; elle doit avoir une forte odeur d'hydrogène sulfuré et, lorsqu'on y ajoute quelques gouttes de perchlorure de fer, elle doit donner un abondant précipité de soufre ; enfin, évaporée dans une capsule de platine, elle ne doit pas laisser de résidu fixe. Le *chlorure de baryum* indique s'il s'est formé de l'acide sulfurique, et quelques gouttes d'ammoniaque (la liqueur se trouble et devient noirâtre) si elle contient du *fer*.

Il est très-facile de *découvrir* l'hydrogène sulfuré libre. De

même que ses combinaisons solubles, lorsque celles-ci sont dans une liqueur acide, il donne des précipités avec toute une série de sels métalliques. Avec les *sels d'argent*, de *cuivre* et de *plomb*, les précipités obtenus ont une couleur brun-noir ; avec l'*acide arsénieux*, le précipité est jaune ; avec les *sels d'antimoine*, il est de couleur orange : ces différentes réactions suffisent pour faire reconnaître l'hydrogène sulfuré.

Le *dosage* de l'hydrogène sulfuré s'effectue d'une manière très-exacte et très-simple, d'après le procédé suivant. A une quantité mesurée de solution normale décime d'arséniate de soude, on ajoute un volume également mesuré du liquide à analyser, on verse de l'acide chlorhydrique, jusqu'à réaction acide, on agite, on étend la liqueur de manière à ce qu'elle occupe exactement un volume de 300 centimètres cubes, et l'on filtre, pour séparer du sulfure d'arsenic jaune le liquide, qui a perdu son odeur d'hydrogène sulfuré. On mesure 100 centimètres cubes du liquide filtré (il ne doit plus être troublé par l'arséniate de soude), on sature l'acide chlorhydrique avec un peu de carbonate de soude, on ajoute de la solution d'amidon, et, à l'aide de la dissolution d'iode, on titre l'arséniate de soude, qui se trouve dans la liqueur. Pour contrôler le résultat obtenu, on peut faire une deuxième expérience avec une nouvelle quantité de 100 centimètres cubes du liquide précédent. Pour montrer comment il faut faire le calcul, supposons que l'on ait employé 30 centimètres cubes de la solution d'hydrogène sulfuré et 10 centimètres cubes de la liqueur décime arsenicale. Celle-ci et la solution décime d'iode sont exactement équivalentes entre elles. Chaque centimètre cube de la première contient $0^{\text{er}},00195$ d'acide arsénieux, ce qui correspond à $0,00255$ d'acide sulfhydrique ($\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{AsS}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$). Si l'on avait employé, par exemple, 5 centimètres cubes de solution d'iode, cela indiquerait que 5 centimètres cubes de liqueur décime arsenicale ont été décomposés par l'hydrogène sulfuré. Chaque centimètre cube correspondant à $0^{\text{er}},00255$ de ce dernier corps, la quantité qui se trouve contenue dans la solution serait, par conséquent, égale à $5 \times 0,00255 = 0^{\text{er}},01175$.

b — **Acide sulfureux** (SO_2). Comme la solution aqueuse de cet acide se décompose avec facilité, on ne la trouve pas dans le commerce. Si elle contient de l'*acide sulfurique*, elle donne, avec le chlorure de baryum, un précipité blanc, insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique.

On reconnaît l'acide sulfureux libre à son odeur caractéristique de soufre brûlé. La solution aqueuse de l'acide libre, de même que celle des sulfites, donne, avec le chlorure d'or, un précipité d'or métallique et avec l'azotate de protoxyde de mercure, un précipité de mercure métallique ; mélangée avec un peu d'acide chlorhydrique et de zinc, elle dégage de l'hydrogène sulfuré, que l'on peut facilement reconnaître au moyen d'une bande de papier imbibée d'acétate de plomb. On opère le mélange des corps dans un vase de verre dont l'ouverture peut être fermée avec un bouchon ; on applique le papier sur celui-ci, et l'on abandonne le tout pendant quelque temps.

On dose l'acide sulfureux à l'aide de la solution normale décime d'iode (voyez chap. II). Le liquide, qui contient l'acide sulfureux libre ou combiné, est d'abord étendu avec beaucoup d'eau ; avant d'employer celle-ci, il faut la faire bouillir et la laisser refroidir dans un vase fermé. Au liquide ainsi étendu, on ajoute un peu de solution d'amidon, puis on verse la liqueur normale décime d'iode jusqu'à ce que le mélange se soit coloré en bleu. Chaque centimètre cube de solution d'iode représente $6^{\text{er}},0032$ d'acide sulfureux.

c — **Acide sulfurique.** On trouve dans le commerce :

L'*acide sulfurique fumant*, acide sulfurique de Saxe, huile de vitriol ; c'est un liquide jaune-brun ou brun (cette couleur est due à des matières végétales, qui sont tombées dans l'acide), d'un poids spécifique variant entre 1,86 et 1,92. Si l'on y ajoute de l'eau (avec précaution), on reconnaît, à l'odeur qui se dégage, s'il renferme de l'*acide sulfureux*. Si en même temps la liqueur devient rougeâtre, c'est l'indice de la présence du sélénium. D'autres matières salines et terreuses, plus importantes que les précédentes, mélangées à dessein avec cet acide, et que l'on y trouve quelquefois en grande proportion, peuvent être découvertes en évaporant, dans une capsule de platine ou de porcelaine, quelques grammes de l'acide à essayer. Pour les autres corps, que l'on peut y rencontrer, voyez : acide sulfurique anglais.

L'*acide sulfurique anglais* : il doit être incolore, inodore et d'une transparence parfaite ; son poids spécifique varie de 1,83 à 1,84 ; chauffé, il doit se volatiliser complètement.

**Recherche des substances qui ordinairement altèrent
sa pureté.**

1° Si, évaporé sur une lame de platine, il laisse un résidu fixe, cela indique qu'il renferme des substances salines (sulfates de potasse, de soude, de chaux).

2° Étendu avec de l'eau ou mélangé avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se trouble et devient blanchâtre — présence du *sulfate de plomb*, que l'on peut reconnaître en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans l'acide étendu avec environ dix fois son volume d'eau ou saturé avec du carbonate d'ammoniaque pur.

3° Mélangé avec de l'eau et du zinc, il doit donner de l'hydrogène exempt d'arsenic. Cette altération importante de l'acide sulfurique, par la présence de l'arsenic, se rencontre assez fréquemment et on la découvre en suivant les indications données au sujet de l'acide arsénique.

4° La solution d'argent donne naissance à un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque — présence de l'acide chlorhydrique.

5° Si l'on introduit dans l'acide sulfurique de petits fragments de *sulfate de protoxyde de fer*, et s'il se produit une coloration rouge autour des points de contact des deux substances, cela dénote que le liquide essayé renferme de l'acide azotique ou de l'acide hypoazotique.

6° Étendu de 20 parties d'eau, puis mélangé avec de l'empois d'amidon contenant de l'iodure de potassium, il se colore en bleu — présence de l'acide hypoazotique.

7° Dans un petit vase de verre contenant l'acide à essayer étendu d'eau; on ajoute du zinc pur et l'on ferme le vase avec un bouchon sur lequel on applique une bande de papier imbibé d'acétate de plomb : celle-là devient brune, — présence de l'acide sulfureux.

L'acide sulfurique, à l'état de liberté comme à l'état de combinaison soluble, se laisse facilement reconnaître au précipité insoluble dans l'eau et les acides, qu'il donne avec le *chlorure de baryum* (les sulfates peu nombreux, qui sont insolubles dans l'eau fournissent toujours du sulfate de soude, lorsqu'on les fond avec du carbonate de soude).

Dosage. La meilleure manière de doser l'acide sulfurique est

la suivante : au liquide qui contient l'acide libre ou des sulfates, préalablement acidifié avec un peu d'acide chlorhydrique, on ajoute une solution de chlorure de baryum (si l'acide chlorhydrique produit lui-même un précipité, il faut choisir, pour opérer la précipitation, de l'acide azotique et de l'azotate de baryte). On laisse le précipité se déposer tranquillement, on décante le liquide clair, qui surnage, on le filtre, on verse un peu d'eau bouillante sur le précipité, et on abandonne celui-ci au contact de l'eau dans un lieu chaud ; on décante ce dernier liquide lorsqu'il est devenu clair, et on répète la même opération deux fois, enfin on rassemble le sulfate de baryte sur le filtre et on le lave bien avec de l'eau bouillante. On dessèche le précipité avec le filtre, on le chauffe au rouge dans un creuset de platine et, après le refroidissement, on pèse. Le sulfate de baryte contient 34,356 pour 100 d'acide sulfurique.

D'après *F. Mohr*, l'acide sulfurique peut être dosé par la méthode volumétrique, en opérant comme il suit ; ce procédé n'est pas tout à fait aussi précis que le précédent, mais il donne des résultats suffisamment exacts pour les recherches technologiques.

On précipite avec du chlorure de strontium le liquide acidulé, on laisse le dépôt du précipité s'effectuer dans un lieu chaud, et, en prenant les précautions indiquées pour la filtration de la liqueur contenant le sulfate de baryte, on rassemble le précipité sur un filtre et on le soumet à quelques lavages. Cela fait, à l'aide de la fiole à jet, on fait tomber tout le sulfate de strontiane dans un verre, et, après avoir ajouté dans le vase une solution de carbonate de soude, on laisse digérer dans un lieu bien chaud. D'après *Mohr*, tout le sulfate de strontiane se transforme par ce moyen en carbonate de strontiane. On reporte la masse sur le filtre, on lave, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction alcaline sensible, et l'on fait tomber le filtre avec le précipité dans le verre où s'est faite la décomposition du sulfate de strontiane. On ajoute alors un peu d'eau et de teinture de tournesol, et enfin de l'acide azotique normal en excès, mais en quantité exactement déterminée (voyez chap. II). Le précipité se dissout complètement (s'il ne restait pas un peu de sulfate de strontiane non décomposé). On chauffe le tout doucement, et l'on verse soit de la potasse normale, soit de la soude, soit du carbonate de soude (voyez chap. II), jusqu'à ce que la couleur du tournesol ait viré au bleu. Afin de faciliter l'observation de ce phénomène, on place sur un corps blanc le verre dans lequel se fait la réaction.

On retranche les centimètres cubes de potasse normale employés des centimètres cubes de l'acide azotique, et l'on compte pour chaque centimètre cube d'acide azotique restant $0^{\text{sr}},040 \text{ SO}^3$ ou $0^{\text{sr}},019 \text{ SO}^3, \text{HO}$, suivant que l'on veut savoir combien il y a d'acide anhydre ou d'acide monohydraté.

Pour la *détermination de la force* de l'acide sulfurique, voyez à la fin de ce chapitre (acidimétrie) et l'appendice (méthodes aréométriques).

§ 29.

Acides du chlore.

a — **Acide hypochloreux**; il sert comme matière décolorante, mais seulement lorsqu'il est combiné avec des bases. Voyez chlorure de soude et chlorure de chaux (chap. XVI).

b — **Acide chlorhydrique**. L'eau complètement saturée d'acide chlorhydrique, ou solution aqueuse concentrée de ce gaz, a un poids spécifique égal à 1,21; elle est incolore, elle fume au contact de l'air, et possède une odeur pénétrante de gaz acide chlorhydrique. L'acide du commerce est ordinairement *jaune*, ce qui peut être dû à du fer ou à des matières organiques.

Recherche des substances qui ordinairement altèrent sa pureté.

1° Évaporé sur une lame de platine, il donne : un résidu, brunissant par l'action de la chaleur, — *substances organiques*; fixe, — *matières minérales*.

2° Le résidu de l'évaporation, dissous dans de l'acide chlorhydrique pur, donne : *a* — avec le chlorure de baryum, un précipité blanc insoluble dans l'acide chlorhydrique, — *sulfates*; *b* — avec le prussiate jaune de potasse, une coloration bleue — *fer*; *c* — avec l'hydrogène sulfuré un précipité brun, — *plomb* (que l'on soumettra à d'autres essais).

3° Mélangé avec du protochlorure d'étain, puis chauffé et additionné de quelques gouttes de sulfate de cuivre, il se colore en brun, — présence de l'*acide sulfureux*.

4° On y fait passer un courant d'acide sulfhydrique : il se forme un précipité jaune soluble dans l'ammoniaque, qui se reproduit par une nouvelle addition d'acide, et qui, chauffé sur une lame de platine, se volatilise sans résidu, — présence de l'*arsenic*. (Pour une recherche plus complète, voyez *Acide arsénieux*.)

5° Mélangé avec un peu de solution d'indigo, il décolore cette substance, — présence du *chlore* ou de l'*acide azotique*.

On reconnaît l'acide chlorhydrique et toutes ses combinaisons solubles (chlorures métalliques) au précipité blanc, qu'ils donnent avec une solution d'azotate d'argent; ce précipité est insoluble dans l'acide azotique, mais il se dissout facilement dans l'ammoniaque, et il bleuit lorsqu'on l'expose à l'action de la lumière.

Dosage. a — Il peut être exécuté dans la solution aqueuse de l'acide chlorhydrique ou dans les chlorures métalliques solubles par la méthode des poids et de la manière suivante. On mélange dans un gobelet de verre la solution avec un excès d'azotate d'argent, et l'on ajoute de l'acide azotique jusqu'à réaction fortement acide. Après avoir agité pendant longtemps les liquides avec une baguette de verre, on couvre le vase et on le laisse quelques heures dans un endroit frais. Après ce temps, le dépôt du chlorure d'argent doit être complet; mais, si cela n'est pas, en chauffant un peu et en agitant fréquemment, on achève la séparation du précipité et la clarification du liquide. Cela fait, à l'aide d'un siphon, on décante le liquide qui surnage le précipité, on lave celui-ci plusieurs fois avec de l'eau chaude acidulée avec de l'acide azotique, puis on l'introduit dans un creuset de porcelaine pesé. Au moyen du siphon, on décante l'eau de lavage, qui s'est écoulée dans le creuset avec le précipité, et l'on a soin d'enlever aussi complètement que possible le chlorure d'argent, qui a pu rester dans le gobelet de verre. On dessèche d'abord le contenu du creuset au bain-marie ou dans un bain d'air, puis on le chauffe sur la lampe à gaz ou à esprit-de-vin, jusqu'à ce qu'il entre en fusion et l'on pèse. Après avoir retranché le poids du creuset, on obtient celui du chlorure d'argent, qui contient 24,724 p. 100 de chlore équivalent à 25,421 d'acide chlorhydrique.

b — Le chlore des chlorures métalliques solubles et de l'acide chlorhydrique peut être dosé par les liqueurs titrées d'après la méthode suivante: l'acide chlorhydrique ou un chlorure soluble acide doit d'abord être neutralisé avec du carbonate de soude. On fait dissoudre une quantité pesée de la combinaison à analyser, on la mélange dans un gobelet de verre avec quatre ou cinq gouttes d'une solution de chromate neutre de potasse, et, au moyen d'une burette, on y verse de la solution décime d'argent, jusqu'à ce que le précipité rougeâtre, qui se produit toujours dès le commencement de l'opération, après chaque addition de liqueur d'argent, ne redevienne plus blanc par l'agitation.

Le chrômate rouge d'argent ne persiste que lorsqu'il n'y a plus du tout de chlorure en dissolution. Si l'on a ajouté un peu trop de liqueur d'argent, on titre de nouveau avec une solution normale de chlorure de sodium (titrée rationnellement), jusqu'à ce qu'on ait fait exactement disparaître les dernières traces du précipité rouge, et l'on retranche les centimètres cubes nécessaires pour produire cet effet des centimètres cubes de liqueur d'argent employés. Chaque centimètre cube de ce dernier liquide correspond à $0^{\text{gr}},00335$ de chlore ou $0^{\text{gr}},00365$ d'acide chlorhydrique, ou d'une manière générale à un dix-millième d'atome de chaque combinaison du chlore, si celui-là est exprimé en grammes. Pour la *détermination de la force* de l'acide chlorhydrique, voyez à la fin de ce chapitre (acidimétrie), et l'appendice (méthodes aréométriques).

§ 30.

Acides de l'azote.

Parmi les acides de l'azote, l'**acide azotique** (étendu d'eau : *eau-forte*) est le seul que l'on trouve dans le commerce et qui soit employé dans les arts et dans l'industrie.

C'est un liquide incolore (quelquefois il devient jaune sous l'influence de la lumière), d'un poids spécifique variant de 1,52 à 1,53 et d'une odeur désagréable ; il est très-acide et très-caustique, il détruit rapidement la plupart des matières organiques et les colore en jaune. L'eau forte (acide azotique étendu avec deux parties d'eau) est moins caustique, vénéneuse, fortement acide et possède un poids spécifique égal à 1,42.

Recherche des substances qui ordinairement altèrent sa pureté.

1° Évaporé dans une capsule de platine, il donne un résidu, — *sels fixes*. (On en fera l'analyse qualitative.)

2° On l'étend avec de l'eau, puis on ajoute une solution de chlorure de baryum : il se forme un précipité, — *acide sulfurique, sulfates*.

3° Mélangé avec une solution d'azotate d'argent, il donne naissance à un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque, — *chlore, acide chlorhydrique, chlorures métalliques*.

4° On sature l'acide à essayer avec du carbonate de soude, on verse le liquide dans un tube de verre de manière à le remplir

à moitié, on ajoute un peu d'acide sulfurique et d'acide azotique fumant, on fixe une bande de papier imbibé d'empois d'amidon au-dessus du niveau du liquide et l'on abandonne le tout : si le papier bleuit, c'est l'indice de la présence de — l'iode (qui se rencontre souvent dans l'acide préparé avec l'azotate de soude).

On reconnaît l'acide azotique et les azotates à la propriété qu'ils possèdent, lorsqu'on les met en présence d'une solution d'indigo dans l'acide sulfurique et d'un peu d'acide chlorhydrique, de détruire la couleur bleue de la dissolution.

D'après *Sprengel*, on découvre des *quantités extrêmement faibles* d'acide azotique de la manière suivante : sur le fond d'une petite capsule de porcelaine chauffée, on laisse couler goutte à goutte la solution à essayer ; on fait en sorte que les différentes gouttes tombent toujours à la même place, afin que les résidus qu'elles laissent soient aussi rapprochés que possible. On emploie comme réactif une partie en poids d'acide phénique dissoute dans quatre parties en poids d'acide sulfurique pur concentré et étendu avec deux parties d'eau distillée. Sur le résidu de l'évaporation on fait tomber une ou deux gouttes de cette solution. L'acide sulfurique met en liberté de l'acide azotique ou de l'acide hypoazotique, et, par suite de la formation de ces produits nitreux, on voit apparaître une coloration brunâtre. On touche légèrement la partie ainsi colorée avec quelques gouttes d'ammoniaque, et celle-ci donne naissance à une couleur jaune intense. Des matières organiques ou du chlore, du brome, de l'iode devenus libres ne donneraient pas lieu, en présence de l'ammoniaque, à un phénomène semblable.

Dosage. a — L'acide azotique combiné (l'acide libre peut être facilement transformé en azotate) peut être dosé par le procédé volumétrique suivant. On pèse exactement $1\frac{1}{2}$ gramme à 1 gramme de l'azotate à analyser et une quantité 12 fois plus grande de sulfate double de fer et d'ammoniaque (chap. II), on introduit les deux substances dans une cornue tubulée, et l'on ajoute, pour opérer la dissolution, de l'acide chlorhydrique pur et fumant. Le col de la cornue est dirigé obliquement en haut, et par la tubulure on fait arriver un courant d'acide carbonique (afin de chasser l'air et de s'opposer à son action oxydante) ; on chauffe la cornue et l'on fait bouillir le liquide jusqu'à ce que tout le bioxyde d'azote se soit dégagé, opération qui exige un temps assez long. Après avoir décanté le liquide et lavé la cornue, on étend à 300 ou 500 centimètres cubes, on en verse 50 à 100 cen-

timètres cubes (par conséquent, une partie aliquote exactement mesurée) dans un gobelet de verre, et l'on titre avec la solution de caméléon. Celle-ci, en se décolorant, oxyde complètement le sel de protoxyde de fer, qui, sous l'influence de l'acide azotique de la substance analysée, n'a été transformé qu'en partie en sel de peroxyde. On ajoute donc peu à peu, en agitant sans cesse le liquide, la solution de caméléon, jusqu'à ce que les dernières gouttes ne soient plus décolorées.

Pour déterminer la quantité d'acide azotique contenue dans le sel, il faut connaître le titre de la solution de caméléon par rapport au sulfate double de fer et d'ammoniaque, c'est-à-dire savoir combien il faut de caméléon pour oxyder, par exemple, un gramme du sel double de fer. Supposons que l'on ait trouvé que 20 centimètres cubes de caméléon sont nécessaires pour produire l'oxydation de 1 gramme de sel de fer. Admettons que l'on ait pris pour l'analyse 12 grammes de ce dernier et 1 gramme de la combinaison d'acide azotique, et que l'on ait titré avec le caméléon seulement $\frac{1}{4}$ du liquide; il n'y a, par conséquent, dans cette portion que 3 grammes de sulfate double, et ils exigeraient 60 centimètres cubes de caméléon, si l'oxydation n'avait pas été en partie effectuée par l'acide azotique. Supposons maintenant que seulement 45 centimètres cubes de caméléon aient été nécessaires, par conséquent, $4 \times 45 = 180$ centimètres cubes pour tout le sel de fer, et 15 centimètres cubes pour 1 gramme, c'est-à-dire que $\frac{1}{4}$ du sel de fer ait été oxydé par l'acide azotique et les trois autres quarts par le caméléon. 1 gramme de sulfate double correspond à $0^{\text{sr}},457$ d'acide azotique anhydre (1 équivalent $\text{AzO}^5 = 54$ abandonne 3 équivalents $\text{O} = 24$. Mais 2 équivalents de sel de fer $= 2 \times 196 = 392$ absorbent 1 équivalent O , pour se transformer en sel de peroxyde; il faut donc 6 équivalents de sel double pour combiner 3 équivalents O , qui sont mis en liberté par 1 équivalent AzO^5 . Mais les 6 équivalents de sel de fer ou $6 \times 196 = 1176 : 54 = 1,00 : 0,0459$), par conséquent 3 grammes de sel de fer correspondent à $3 \times 0^{\text{sr}},0459 = 0^{\text{sr}},01377$ d'acide azotique anhydre.

La règle générale pour faire le calcul de l'analyse est la suivante : de la différence, qui existe entre le nombre de centimètres cubes de caméléon employés pour faire passer à un degré supérieur d'oxydation le sel double de fer non oxydé et celui qui est nécessaire pour achever l'oxydation du même sel en partie oxydé par l'azotate analysé, on déduit la quantité de sel

double de fer oxydé par l'acide azotique, puis pour chaque gramme de celui-là, trouvé par le calcul, on compte $0^{\text{sr}},0459$ d'acide azotique anhydre ou (s'il s'agit de connaître l'azotate de potasse) $0^{\text{sr}},08598$ KO, AzO^s.

Malheureusement on ne peut pas considérer cette méthode comme donnant des résultats parfaitement concordants.

b — L'acide azotique contenu dans les azotates, qui par la calcination ne donnent pas un résidu d'une composition constante, peut être dosé par la méthode proposée par *Reich*; cette méthode, essayée et approuvée par *H. Rose* et *Frésenius*, consiste à chasser l'acide du sel à analyser, à l'aide de la chaleur et en présence de l'acide silicique (quartz en poudre, tripoli, sable). Afin d'avoir l'azotate tout à fait sec on le fond à une douce chaleur et on en pèse $1/2$ gramme. Dans un creuset de platine on chauffe au rouge 2 à 3 grammes de quartz, en poudre, on laisse refroidir et l'on pèse exactement. On mêle, en prenant beaucoup de précautions, l'azotate pulvérisé avec le quartz contenu dans le creuset, on couvre celui-ci et on le maintient pendant une demi-heure à une température rouge faible à peine visible à la lumière du jour; on laisse refroidir dans l'exsiccateur, on pèse de nouveau, et la perte de poids indique la quantité d'acide azotique contenue dans la portion de sel soumise à l'analyse. Ce procédé convient surtout pour l'analyse des azotates de potasse et de soude. A cette température les sulfates et les chlorures alcalins ne sont pas décomposés, mais en chauffant plus fortement ils pourraient être volatilisés.

A la place de l'acide silicique, on peut se servir du chromate de potasse, mais le premier doit être préféré.

Pour la détermination de la force de l'acide azotique, voyez à la fin de ce chapitre (acidimétrie) et l'appendice (méthodes aréométriques).

§ 31.

Acides de l'arsenic.

a — **Acide arsénieux.** Il se rencontre sous forme d'une poudre blanche (*arsenic blanc*) ou en masses fondues, cassantes (*verre d'arsenic*), quelquefois transparentes, mais qui avec le temps deviennent opaques et prennent l'apparence de la porcelaine. Dans le premier état, il est spécifiquement plus léger que dans le second. Il est soluble dans l'eau et surtout lorsque celle-ci est bouillante. L'addition de quelques gouttes

d'acide chlorhydrique augmente la solubilité. Il peut être fondu en un verre transparent, et il se volatilise en dégageant des vapeurs, qui sont vénéneuses.

Recherche des substances qui ordinairement altèrent sa pureté.

1° On l'introduit dans un long tube ouvert à ses deux extrémités et dont l'une est un peu étirée en pointe, on le chauffe, en tenant obliquement le tube dans la flamme et en prenant les plus grandes précautions pour que les vapeurs, qui se dégagent, ne se répandent pas dans la couche d'air que l'on respire : il reste un résidu non volatil — *substances terreuses, spath pesant, gypse*, qui sont quelquefois mélangées à dessein avec l'arsenic blanc et que l'on soumettra à des recherches plus étendues.

La pureté de l'acide arsénieux vitreux n'est que rarement altérée.

2° *Bouilli avec de la soude caustique* en excès, il dégage des vapeurs, qui rougissent le papier de curcuma ou qui produisent une fumée blanche autour d'une baguette de verre humectée avec de l'acide chlorhydrique étendu — *combinaisons ammoniacales*, chlorhydrate d'ammoniaque, par exemple.

3° On le mélange avec un excès d'*acide azotique*, on chauffe, jusqu'à ce que la dissolution soit complète et qu'il ne se dégage plus de vapeurs rouges d'acide hypoazotique, puis on ajoute à la solution fortement acide quelques gouttes d'azotate d'argent : il se forme un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque — *combinaisons du chlore* (les expériences 1 et 2 indiquent si elles sont fixes ou volatiles).

4° On le chauffe dans une petite capsule de porcelaine recouverte avec une deuxième d'égale grandeur, jusqu'à ce qu'une partie se soit volatilisée, puis condensée sur la capsule supérieure. Si le dépôt refroidi est jaune-rouge ou rouge, c'est l'indice de la présence du *sulfure d'arsenic*.

On reconnaît l'arsenic :

1° A la réaction suivante, qui caractérise toutes ses combinaisons (à l'exception des sulfures, orpiment et réalgar; cependant, lorsqu'on fond ces corps dans un creuset de porcelaine, après les avoir triturés avec du carbonate de soude, et qu'on dissout la masse ainsi obtenue dans l'acide azotique, ils fournissent un liquide, qui donne également lieu à la réaction des autres

combinaisons arsenicales) et que l'on produit à l'aide de l'appareil représenté (fig. 33).

Celui-ci se compose d'un flacon de verre *c* fermé avec un bouchon percé de deux trous, dont l'un est traversé par un tube à entonnoir *d* descendant presque jusqu'au fond du vase. Dans

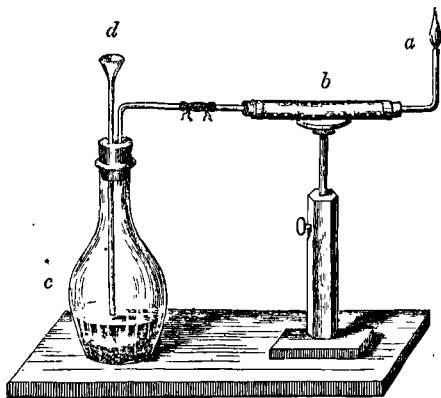


Fig. 33.

l'autre trou, est fixé un second tube recourbé à angle droit, mais qui s'arrête immédiatement au-dessous du bouchon; sa branche horizontale s'engage dans un tube *b* plus large rempli de chlorure de calcium et qui porte un tube *a* d'un plus petit diamètre à parois épaisses, recourbé à angle droit et dont l'extrémité libre est étirée en pointe. Enfin, le flacon renferme des fragments de zinc métallique sur lesquels on verse par le tube à entonnoir de l'acide sulfurique chimiquement pur et étendu avec environ quinze ou vingt fois son poids d'eau. Lorsque l'appareil a fonctionné quelque temps et que tout l'air qui s'y trouvait a été expulsé par le dégagement de l'hydrogène, on enflamme le gaz, qui s'échappe par l'orifice du tube *a*. Au moyen d'une capsule de porcelaine ou d'une soucoupe, on écrase la flamme, et l'on observe s'il se dépose des taches métalliques sur la porcelaine froide. C'est seulement après s'être assuré qu'il ne se forme plus de dépôt, que l'on peut considérer l'appareil comme propre à la recherche de l'arsenic, c'est-à-dire que l'on peut regarder comme purs le zinc et l'acide sulfurique étendu

contenus dans le flacon. On ajoute alors par le tube à entonnoir une petite quantité de solution de la substance, dans laquelle on soupçonne la présence de l'arsenic. L'hydrogène, qui se dégage, se transforme en hydrogène arsénié et l'arsenic refroidi par la plaque de porcelaine se précipite sur celle-ci sous forme d'un léger dépôt métallique. (L'antimoine donnant lieu à une réaction analogue peut être une cause d'erreur; pour sa distinction d'avec l'arsenic voyez chap. XII.)

On a donné à cet appareil le nom d'*appareil de Marsh*, parce que c'est ce chimiste, qui a imaginé la méthode. Il peut être modifié de différentes manières afin d'obtenir des résultats plus exacts, comme cela est nécessaire, par exemple, pour les recherches judiciaires. L'appareil tel qu'il vient d'être décrit est, si l'on a soin de prendre quelques précautions, tout à fait suffisant pour les essais technologiques. Cependant il est facile d'y apporter le perfectionnement suivant : le tube *a* recourbé à angle droit et par lequel se fait le dégagement gazeux est disposé de telle sorte que sa portion horizontale ait une longueur d'environ 30 centimètres. Pour essayer si le zinc et l'acide sulfurique sont exempts d'arsenic, on chauffe ce tube à peu près au niveau de sa partie moyenne, à l'aide d'une lampe à esprit de vin, et, si les matières contenues dans le flacon renferment de l'arsenic, on voit apparaître au bout de quelque temps, en avant de la partie chauffée, un dépôt métallique. On peut aussi continuer de chauffer après avoir ajouté dans le flacon la substance à essayer, afin de soumettre à d'autres essais le dépôt, qui s'est formé sur le tube de verre.

L'*acide arsénieux* donne lieu aux réactions suivantes :

2° Si l'on mélange sa solution avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique et si l'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, ou bien si l'on y verse une dissolution de ce gaz, il se forme un précipité jaune.

3° Si l'on ajoute à la solution de l'acide arsénieux un peu d'ammoniaque et quelques gouttes d'azotate d'argent, il se produit un précipité jaune d'arséniat d'argent.

4° Le sulfate de cuivre donne naissance dans la solution de l'acide arsénieux, mélangée avec de l'ammoniaque, à un précipité vert serin.

b — **Acide arsénique.** Il n'est pas employé dans les arts à l'état solide, mais on se sert de sa dissolution. En général il se vend sous forme d'un liquide épais. Comme on le prépare avec

l'acide arsénieux, il peut être rendu impur par la présence de ce dernier corps et par les matières, qui se rencontrent dans celui-ci ; de même aussi il peut contenir une petite quantité des substances, qui ont servi à produire l'oxydation de l'acide arsénieux (chlore, acide azotique).

On recherche les *combinaisons du chlore* et de l'*ammoniaque*, comme il a été indiqué précédemment ; au sujet de l'acide arsénieux (nos 1 et 2).

On reconnaît la présence de l'*acide azotique* et du *chlore* (eau régale), si quelques gouttes de solution d'indigo ajoutées dans l'acide à essayer se décolorent, lorsqu'on vient à chauffer le mélange.

On mélange l'acide arsénique avec un peu d'acide chlorhydrique, on ajoute de l'hydrogène sulfuré, et il se forme immédiatement un précipité jaune, si l'acide essayé contient de l'*acide arsénieux*.

On reconnaît encore la présence de l'*acide arsénieux* à la réaction suivante : après avoir précipité l'acide arsénique avec du sulfate de magnésie et de l'ammoniaque, il reste un liquide qui, sursaturé par le carbonate de soude, possède la propriété de décolorer l'iodure d'amidon. Après la précipitation complète de l'acide arsénique avec le sulfate de magnésie et l'ammoniaque, le liquide filtré donne encore avec l'hydrogène sulfuré un précipité jaune, et il fournit un dépôt métallique lorsqu'on l'introduit dans l'appareil de *Marsh*.

Le *dosage* des acides de l'arsenic peut se faire de la manière suivante :

a — On mélange l'*acide arsénique libre* ou ses *sels solubles* (alcalins) avec de l'ammoniaque caustique, qui ne doit pas produire de précipité, puis on ajoute une solution de sulfate de magnésie et de chlorhydrate d'ammoniaque, on laisse reposer pendant douze heures à la température ordinaire, et, après avoir rassemblé le précipité sur un filtre pesé, on le lave avec de l'eau ammoniacale, on le dessèche et l'on pèse. Le précipité ($2\text{MgO}, \text{AsH}^3\text{O} + \text{AsO}^3 + \text{HO}$) contient 51,05 p. 100 d'acide arsénique.

b — En chauffant, avec de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse, l'acide arsénieux libre ou ses combinaisons solubles, on le transforme en acide arsénique et l'on procède comme il est dit en *a* pour le dosage de l'acide arsénique.

c — Quant aux *mélanges des deux acides* ou de leurs *sels solubles*,

on les traite d'abord comme en *a*, puis on transforme en acide arsénique, au moyen de $\text{HCl} + \text{KO}, \text{ClO}^5$, l'acide arsénieux contenu dans le liquide séparé par filtration de l'arséniate d'ammoniaque et de magnésie, et l'on procède d'après *b*.

d — *Combinaisons insolubles dans l'eau des acides arsénieux et arsénique.* La méthode suivante est la plus générale et en même temps celle qui convient pour le plus grand nombre des cas, c'est-à-dire, même si l'on a affaire à des substances renfermant d'autres métaux. On fait dissoudre les sels dans de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique et l'on ajoute du sulfite de soude. On opère ainsi, parce que sous l'influence de ce dernier corps il se forme de l'acide arsénieux, qui peut être précipité d'une manière plus complète que l'acide arsénique. Dans la solution ainsi préparée, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que le liquide dégage une forte odeur de ce gaz, et, après avoir laissé reposer dans un lieu chaud, on filtre et on lave le précipité. Celui-ci peut contenir tous les métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré (par conséquent le groupe B, chap. III) ; on le met en digestion dans du sulfhydrate d'ammoniaque, et ce réactif dissout plusieurs des combinaisons sulfurées, qui peuvent y être contenues (celles du groupe B. *a*). En ajoutant de l'acide chlorhydrique, on les précipite de la dissolution, on oxyde de nouveau le précipité avec de l'acide azotique, on évapore et on fond le résidu avec un mélange d'azotate de soude et d'azotate de potasse. On traite la masse fondue et refroidie avec de l'eau bouillante, et il se trouve dans la dissolution de l'arséniate de soude (il peut y avoir aussi du stannate de soude). Si l'analyse qualitative de la substance à essayer avait indiqué la présence de l'étain, il faut avant tout séparer ce métal (voyez chap. XII). On acidifie de nouveau avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute du sulfite de soude, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, on rassemble le précipité, on le lave, on le dessèche et on l'introduit dans un tube de verre dont la partie moyenne est renflée en boule; on fait en sorte qu'il se trouve tout entier contenu dans cette portion du tube. Après avoir pesé ce dernier avec le précipité, on recourbe à angle droit l'une de ses extrémités, on la plonge dans un verre contenant de l'ammoniaque caustique et l'on met l'autre en communication avec un appareil à hydrogène sulfuré. Lorsque ce gaz s'est dégagé pendant quelque temps et que l'appareil en est rempli, on chauffe la boule à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin ; le

sulfure d'arsenic se sublime et une portion (avec du soufre) est entraînée dans l'ammoniaque, tandis que l'autre se condense dans le tube de verre. L'expérience terminée, on coupe celui-ci, c'est-à-dire la portion qui contient le sulfure métallique sublimé et on l'introduit dans une solution de potasse caustique, qui dissout à chaud le sulfure d'arsenic. On lave le tube, on réunit la solution potassique à la solution ammoniacale, et à ce mélange on ajoute avec précaution de l'acide chlorhydrique et un peu de chlorate de potasse, jusqu'à ce que l'arsenic soit complètement oxydé; après avoir évaporé la plus grande partie de l'acide libre, on sépare au moyen du filtre le soufre, qui peut encore rester en suspension dans le liquide et que l'on reconnaît à sa couleur, puis on sursature la liqueur filtrée avec de l'ammoniaque. On y ajoute une solution de sulfate de magnésie contenant du chlorhydrate d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; on laisse reposer, on filtre et on lave avec de l'eau ammoniacale le précipité recueilli sur un filtre pesé, on le dessèche dans un bain d'air chauffé exactement à 100° et l'on en détermine le poids. Pour sa composition voyez *a*.

§ 32. **Acide phosphorique.** Il est peu employé dans les arts; on le rencontre à l'état liquide et sous forme de masses solides vitreuses.

Il doit être incolore et *inodore*; il ne doit pas, par exemple, avoir l'odeur du phosphore, qui tient à ce que quelquefois il contient de l'acide phosphoreux; il doit enfin se dissoudre dans l'eau sans résidu.

Recherche des substances qui ordinairement altèrent sa pureté.

1° On ajoute du chlorure de baryum et un peu d'acide azotique, et il se forme un précipité, qui ne disparaît pas, même quand on étend la liqueur avec beaucoup d'eau, — présence de l'*acide sulfurique*.

2° On ajoute un peu de solution d'indigo et l'on chauffe: la liqueur se décolore, — présence de l'*acide azotique*.

3° On fait passer dans l'acide étendu un courant d'hydrogène sulfuré, on couvre le vase et on laisse reposer: il se forme un précipité jaune, — *acide arsénieux* ou *acide arsénique*.

4° Le liquide précédent précipite en brun sous l'influence du même réactif, — *plomb* (on essaiera ces deux précipités).

5° On ajoute de l'ammoniaque : il se forme un précipité blanc, — *chaux* ou *magnésie* (on recherchera à quelle substance on a affaire).

6° On verse quelques gouttes de solution d'azotate d'argent dans l'acide mélangé avec de l'acide azotique pur, et un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque prend naissance, — *acide chlorhydrique*.

7° Sursaturé avec de la soude caustique, puis chauffé dans un ballon, il dégage des vapeurs qui brunissent le papier de curcuma et qui donnent naissance à un nuage blanchâtre, lorsqu'on en approche une baguette de verre humectée avec de l'acide chlorhydrique — *ammoniaque*.

On reconnaît l'acide phosphorique en ajoutant à un de ses sels solubles (l'acide libre peut être saturé avec de l'ammoniaque) du sulfate de magnésie mélangé avec du chlorhydrate d'ammoniaque et un peu d'ammoniaque : il se forme un précipité blanc cristallin de *phosphate ammoniaco-magnésien* ($2\text{MgO}, \text{AzH}^4\text{O} + \text{PhO}^3 + 12 \text{aq}$). Si, dans la dissolution d'un phosphate, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, de l'acétate de soude et du perchlorure de fer, et si l'on chauffe, on voit apparaître un précipité brun-rouge. Si l'on traite à chaud un phosphate soluble par un peu de molybdate d'ammoniaque et de l'acide azotique en excès, il se forme un précipité jaune. L'acide arsénique se comportant comme l'acide phosphorique en présence des réactifs précédents, il est convenable, avant de produire toutes ces réactions, de faire passer dans la solution du phosphate, préalablement acidifiée, un courant d'hydrogène sulfuré, afin de savoir s'il renferme de l'arsenic.

Dosage. Le dosage de l'acide phosphorique ne présente aucune difficulté, si l'on a affaire à l'acide libre tribasique ou à un phosphate alcalin. Il s'exécute, comme il est dit plus haut, en le précipitant avec du sulfate de magnésie et de l'ammoniaque. Au contraire, sa séparation d'avec beaucoup de bases auxquelles il se trouve naturellement combiné, n'est pas tout à fait aussi simple. Le procédé suivant peut être employé pour tous les phosphates, à l'exception du phosphate d'alumine. On dissout la combinaison dans l'acide azotique, on ajoute à la solution un excès de ce même acide et de mercure métallique. On évapore le tout à sec au *bain-marie* ; si la masse desséchée a encore l'odeur de l'acide azotique, on l'arrose avec de l'eau et l'on dessèche de nouveau au *bain-marie*. Sur le résidu sec, on verse de l'eau

bouillante, on rassemble la partie non dissoute sur un petit filtre, on lave avec de l'eau, jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule goutte à goutte, fortement chauffé sur une lame de platine, ne laisse plus de résidu. Dans le liquide filtré se trouvent toutes les bases qui étaient combinées avec l'acide phosphorique, il peut tout au plus être resté un peu d'oxyde de fer dans la partie non dissoute; celle-ci contient du mercure métallique, de l'azotate (basique) de protoxyde de mercure et du phosphate de protoxyde de mercure. On dessèche bien le filtre avec le précipité, puis on introduit dans un creuset de platine un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude (contenant 44 p. 100 de ce dernier sel), de manière à le remplir à peu près à moitié, on ajoute alors le précipité et le filtre desséchés, et on les recouvre avec une autre portion du mélange salin; cela fait, on expose le tout à une chaleur modérée, de manière que les substances volatiles (mercure et oxyde de mercure) puissent être expulsées sans qu'il se produise une trop grande effervescence et sans que les carbonates alcalins entrent en fusion. Enfin, on porte le creuset au rouge vif, on dissout la masse refroidie dans l'eau bouillante (s'il y avait de l'oxyde de fer dans la combinaison, il reste comme résidu, et il ne contient pas d'acide phosphorique), et l'on dose l'acide phosphorique dans le liquide filtré, qui renferme ce corps à l'état de phosphate alcalin tribasique. Ce dosage s'effectue de la même manière que dans la dissolution de l'acide phosphorique libre ou d'un phosphate alcalin tribasique: si le liquide a une réaction alcaline, on acidifie avec de l'acide chlorhydrique, et l'on y ajoute une solution limpide contenant du sulfate de magnésie, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque caustique, puis on verse encore un peu de cette dernière base, et on laisse reposer le tout pendant quelques heures; on filtre, on lave le précipité avec de l'eau ammoniacale, on le dessèche et on le chauffe au rouge. Il a la composition: $2\text{MgO}, \text{PhO}^5$ et contient 36,03 p. 100 de magnésie, et 63,97 d'acide phosphorique (voyez aussi ch. VIII: dosage de la magnésie).

Lé dosage de l'acide phosphorique en présence de grandes quantités d'oxyde de fer et de terres alcalines, comme cela arrive, par exemple, pour l'analyse du sol, est exactement décrit dans le chap. XVII; on peut aussi procéder de la même manière dans d'autres circonstances.

La meilleure méthode pour doser l'acide phosphorique com-

biné avec l'alumine consiste à dissoudre le composé dans l'acide chlorhydrique, à ajouter de l'alcool jusqu'à ce que l'ammoniaque ne donne plus de précipité et à mélanger la liqueur ainsi préparée avec du sulfate de magnésie et du chlorhydrate d'ammoniaque. On traite le précipité et on calcule l'acide phosphorique comme précédemment.

§ 33. Acide carbonique.

L'acide carbonique, sous forme gazeuse, ne peut pas constituer un objet de commerce ; contrairement à ce qui a été fait pour les autres acides, on ne dira rien des substances qui pourraient altérer sa pureté ou servir à le falsifier. Par contre, il joue un rôle si important dans les produits naturels ou artificiels employés dans les arts et dans l'industrie, que les moyens, qui servent à le découvrir et à le doser, ne doivent pas être passés sous silence.

S'il se trouve à l'état gazeux et en liberté ou s'il est en dissolution dans l'eau, on le reconnaît en l'agitant (ou sa dissolution) dans un flacon avec de l'eau de chaux : la liqueur est alors fortement troublée. La même chose arrive avec une solution d'acétate de plomb. Le liquide troublé par l'eau de chaux redevient clair, si l'on y fait passer un courant d'acide carbonique en excès, ou bien si on l'agite avec une solution du même gaz. La potasse caustique absorbe avec avidité l'acide carbonique libre. Une allumette en ignition maintenue dans une atmosphère d'acide carbonique ne tarde pas à s'éteindre. Il a une odeur piquante, et, lorsqu'on le respire, il produit l'asphyxie.

Les solutions des carbonates neutres troublent la plupart des dissolutions des sels alcalino-terreux, des sels terreux et des sels des métaux lourds. Il n'y a que les carbonates alcalins qui soient solubles dans l'eau ; avec les sels de baryte et de chaux, ils donnent des précipités blancs granuleux qui, arrosés avec de l'acide chlorhydrique, abandonnent leur acide carbonique en produisant une effervescence.

Les solutions des bicarbonates donnent avec le bichlorure de mercure un précipité blanc (et non rouge brique, comme les carbonates neutres) dont la formation a lieu d'une manière graduelle ; ces mêmes sels ne produisent pas de précipité avec le sulfate de magnésie.

Tous les carbonates solubles et insolubles sont décomposés avec effervescence par les acides forts. Le gaz, qui se dégage, est incolore, il possède une légère odeur piquante, et, si on le

dirige dans de l'eau de chaux ou dans un mélange de chlorure de baryum et d'ammoniaque caustique, il y produit (souvent seulement après que l'on a chauffé la liqueur) un précipité blanc ; la même chose arrive, si l'on fait arriver le gaz dans une solution d'acétate de plomb. Ces précipités se dissolvent avec effervescence dans l'acide azotique étendu.

Dosage. Fréquemment on dose l'acide carbonique en déterminant la perte de poids qu'éprouvent ses combinaisons quand on les traite par d'autres acides. Toutefois, il est nécessaire, lorsqu'on suit ce procédé de dosage, de faire bien attention à ce que la vapeur d'eau ne se dégage pas en même temps que le gaz acide carbonique. La détermination de la quantité d'acide carbonique contenue dans la chaux calcinée et dans le carbonate de chaux est un exemple d'un dosage de ce genre. Pour ce qui concerne l'appareil à employer et la manière de procéder pour toutes les combinaisons de l'acide carbonique, on peut se reporter au chap. VIII. En suivant ce procédé, on ne doit pas s'attendre à des résultats très-exacts, parce que l'appareil est un peu lourd et que l'on peut, facilement éprouver des pertes.

H. Kolbe a fait connaître une méthode à l'aide de laquelle on obtient des résultats d'une exactitude plus grande. *a* (fig. 34) est un petit flacon d'environ 100 centimètres cubes de capacité et que l'on peut fermer avec un bouchon en caoutchouc percé de deux trous. Le tube à entonnoir fixé dans l'un des trous est un peu rétréci au-dessous du bouchon et légèrement recourbé à la partie inférieure, ou bien il est droit et étiré en pointe, et il descend à une petite distance du fond du flacon. Lorsqu'on veut faire l'expérience, si l'on a affaire à des carbonates solubles, ou à des combinaisons facilement décomposables que l'on peut employer en fragments, on ajoute au fond du ballon autant de mercure qu'il est nécessaire pour que la pointe du tube s'y trouve plongée. On introduit la substance dans le flacon, on verse de l'eau dans l'entonnoir et, en aspirant à l'extrémité *d*, qui est recouverte avec un fragment de tube de caoutchouc, on fait arriver le liquide en *a* ; on remplace l'eau par un acide, et on le fait descendre dans le flacon de la même manière. Les substances en poudre ne peuvent pas être traitées de cette façon, parce que presque toujours une petite quantité pénètre entre les molécules du mercure et se trouve ainsi préservée de l'action décomposante de l'acide. On choisit alors le tube à entonnoir dont l'extrémité inférieure est recourbée ; après avoir introduit

la substance dans le flacon et bouché celui-ci, on verse par l'entonnoir de l'eau et de l'acide, puis une goutte de mercure, qui reste fixée dans la partie recourbée ou un peu plus haut et empêche toute communication de l'appareil avec l'extérieur. Si

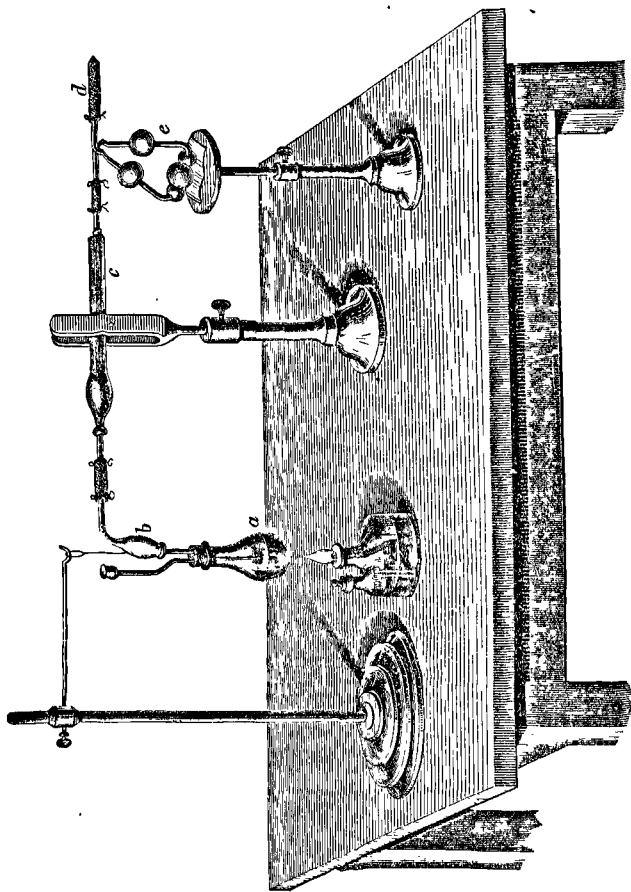


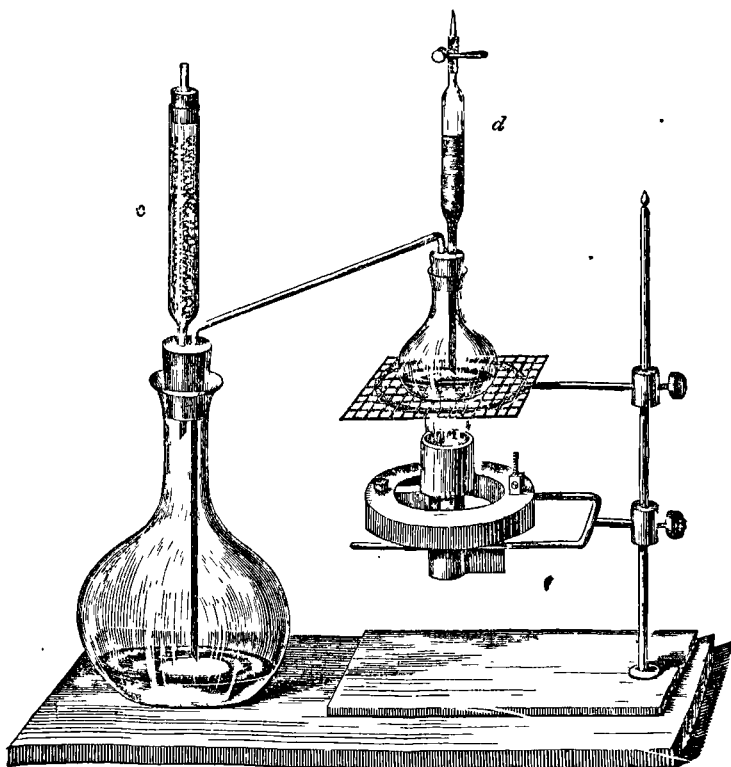
Fig. 34.

le dégagement de gaz s'arrête, on verse un peu d'acide dans l'entonnoir et on aspire en *d* pour le faire arriver dans le flacon *a* avec la goutte de mercure, que l'on remplace immédiatement

par une autre. Enfin, dans les deux modifications du procédé, si le dégagement d'acide carbonique cesse, on chauffe à l'ébullition. L'expérience montre qu'en opérant ainsi la vapeur d'eau ne vient pas augmenter le poids de l'acide carbonique. *c* est un tube rempli de chlorure de calcium, qui retient toute l'eau (même les vapeurs d'acide chlorhydrique, si c'est cet acide que l'on a employé pour décomposer le carbonate). L'acide carbonique arrive dans l'appareil à potasse *e* où il est complètement absorbé, même s'il se dégage avec plus de rapidité que cela n'arrive ordinairement dans une analyse élémentaire ; il est convenable au commencement de l'opération, lorsque l'appareil est encore en partie rempli d'air, que l'acide carbonique se dégage lentement.

La méthode suivante, un peu différente de celle qui vient d'être décrite, a été recommandée par *F. Mohr* ; elle peut être employée pour tous les carbonates, et, avec une petite modification, pour les liquides qui contiennent de l'acide carbonique libre en dissolution. On se sert de l'appareil représenté *fig. 35*. Le petit matras destiné à recevoir la combinaison renfermant l'acide carbonique est fermé avec un bouchon percé de deux trous : *d* est une pipette munie d'un robinet à pince à sa partie inférieure, elle est remplie avec de l'acide chlorhydrique, et le robinet doit être maintenu solidement fermé. Le bouchon du grand matras est également percé de deux trous, *c* est un tube large plein de verre pilé et dont l'extrémité supérieure est fermée avec un bouchon traversé par un tube plus petit. Après avoir enlevé le bouchon supérieur, on verse dans le grand matras, en la faisant passer à travers le verre pilé, de l'ammoniaque caustique en quantité telle que, lorsque l'appareil est monté, le tube de dégagement, qui unit les deux matras, arrive tout près de la surface du liquide. Les fragments de verre retiennent un peu d'ammoniaque. Cela fait et le bouchon étant remis en place, on introduit dans le petit matras, avec 30 ou 40 grammes d'eau, la substance à analyser exactement pesée, on fixe la pipette dans le bouchon et on adapte bien exactement celui-ci, après l'avoir humecté. En ouvrant légèrement le robinet, on fait tomber un peu d'acide chlorhydrique sur le carbonate (s'il s'agit d'expulser de l'acide carbonique *libre* ou à *demi combiné*, comme par exemple, celui qui se trouve dans les eaux, il suffit de soumettre la liqueur à une ébullition prolongée, sans ajouter un acide fort), on dégage peu à peu l'acide carbo-

nique, qui passe dans le grand matras où il est absorbé, et l'on continue jusqu'à ce que le dégagement gazeux se soit arrêté. Dans le petit matras, on a introduit, avec la substance soumise à l'analyse, un peu de teinture de tournesol, et à la couleur rouge que prend ce liquide, si le carbonate essayé est alcalin,



[Fig. 35.

on reconnaît si l'on a ajouté une quantité suffisante d'acide chlorhydrique. Enfin, on porte le contenu du petit matras à l'ébullition, afin d'être tout à fait sûr que tout l'acide carbonique a été chassé. Il est bon de maintenir l'ammoniaque renfermée dans le grand matras à une douce température, afin que ce

dernier soit rempli de vapeurs ammoniacales et que l'acide carbonique soit absorbé avec plus de facilité. Lorsque la décomposition est terminée, on lave avec de l'eau le tube *c*, afin de réunir l'ammoniaque qui s'y trouve au liquide du grand matras, et l'on verse dans ce dernier une solution de chlorure de calcium, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; on laisse le dépôt s'effectuer, on décante le liquide clair qui surnage le précipité; on arrose celui-ci avec de l'eau bouillante, on bouche le matras et on laisse encore reposer. Après avoir décanté de nouveau le liquide, on rassemble aussi complètement que possible le précipité sur le filtre et on le lave avec de l'eau distillée chaude. On peut alors le dessécher, le calciner et déterminer son poids, suivant la manière indiquée pour le dosage de la chaux, chap. VIII.

On pourrait aussi, lorsqu'il est encore humide, l'introduire dans un flacon avec de l'eau et un excès d'acide azotique normal en volume déterminé, puis titrer avec de la soude l'acide azotique resté libre, et cela en suivant les indications données pour l'acidimétrie, à la fin de ce chapitre. A chaque centimètre cube d'acide azotique normal employé correspond 0^{gr},028 de chaux, ou 0^{gr},050 de carbonate de chaux, ou 0^{gr},022 d'acide carbonique.

Pour le dosage de l'acide carbonique (du carbone) dans les substances organiques, voyez chap. XIX.

§ 34. **Acide silicique** (silice). Il fait partie d'un grand nombre de produits employés dans les arts, et l'on peut avoir à le reconnaître et à le doser dans ces substances, de même que l'on peut avoir à l'examiner au point de vue de sa pureté, s'il doit servir comme matière première (verre, smalt, émail, etc.). Il se rencontre tantôt à l'état cristallin (par exemple, le cristal de roche, l'améthyste, etc.), tantôt à l'état amorphe (par exemple, l'opale), et ces deux formes se trouvent mélangées dans quelques minéraux, ainsi que dans les sables quartzeux et siliceux.

Les deux modifications amorphe et cristalline de l'acide silicique se dissolvent, les premières plus facilement que les secondes, dans les solutions bouillantes des alcalis caustiques ou carbonatés; mais elles sont insolubles dans les acides, excepté dans l'acide fluorhydrique. L'acide silicique forme avec l'eau un hydrate qui est soluble dans une grande quantité d'eau et dans les acides minéraux forts, mais il perd cette propriété lorsqu'il a été desséché. A l'exception de quelques sels alcalins fortement basiques, les silicates sont insolubles dans l'eau, les solu-

tions des silicates alcalins sont précipitées par l'eau de chaux ou l'eau de baryte, ainsi que par les sels de ces deux bases. Le précipité se redissout dans l'acide chlorhydrique concentré, ou dans l'acide azotique. Si à la dissolution concentrée d'un silicate alcalin on ajoute un de ces acides, on obtient un précipité de silice gélatineuse ; lorsque la liqueur est étendue, l'acide silicique passe dans la dissolution chlorhydrique ou azotique, et il ne se sépare que lorsque celle-ci a été un peu concentrée.

La plupart des silicates ne sont solubles ni dans l'eau, ni dans les acides minéraux (à l'exception de l'acide fluorhydrique) ; par exemple, les zéolithes, quelques silicates alcalino-terreux, les scories, entrent en dissolution, lorsque, réduits en poudre très-fine, on les soumet à l'action de l'acide chlorhydrique concentré. L'acide sulfurique agit quelquefois avec plus d'énergie que ce dernier, mais pour les combinaisons qui contiennent de la chaux ou de la baryte, il faut avoir soin de l'éviter, à cause des sels difficilement solubles ou insolubles qu'il forme avec ces bases ; pour la même raison on doit, lorsqu'on a affaire à des silicates de plomb, remplacer l'acide chlorhydrique par l'acide azotique.

Les silicates insolubles dans les acides doivent être *désagrégés*. Dans un creuset de platine, on mélange ces corps réduits en poudre très-fine avec deux parties de carbonate de potasse et environ 1 partie 1/2 de carbonate de soude déshydraté, et l'on chauffe jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille ; on dissout celle-ci dans l'eau et en ajoutant de l'acide chlorhydrique. Tout se dissout, excepté de l'acide silicique que l'on aperçoit sous forme de flocons, et, si une partie du silicate n'avait pas été désagrégée, ce qui se sépare au fond de la solution sous forme d'une poudre dure, rugueuse et faisant entendre des craquements, lorsqu'on la touche avec une baguette de verre. On évapore à sec, on arrose de nouveau le résidu avec de l'eau et un peu d'acide chlorhydrique, on chauffe et on filtre. L'acide silicique, qui s'est séparé, reste sur le filtre, on le lave, on le dessèche et on le calcine. Si la désagrégation n'avait pas été complète, on introduit dans une capsule de platine contenant une dissolution de carbonate de potasse, la portion qui est restée sur le filtre et qui, outre l'acide silicique, renferme encore du silicate non décomposé, et l'on soumet le tout à une longue ébullition. Le silicate n'entre pas en dissolution et l'on peut le séparer par filtration ; mais l'acide silicique se dissout dans

l'alcali, et on peut l'en isoler en ajoutant de l'acide chlorhydrique, évaporant à sec et reprenant le résidu par l'eau acidulée.

On peut encore *reconnaître* l'acide silicique au moyen des réactions suivantes. Chauffé au chalumeau sur le fil de platine, avec du carbonate de soude ou du borax, il donne une perle transparente, avec le sel de phosphore il ne se dissout pas et reste sous forme de squelette. Il se dissout complètement dans l'acide fluorhydrique, et la liqueur évaporée ne laisse pas de résidu, si l'acide fluorhydrique était en quantité suffisante.

Barfoed indique le procédé suivant pour découvrir l'acide silicique. On chauffe doucement dans un creuset de platine la substance à essayer avec 1 partie 1/2 ou 2 parties de cryolithe ou de spath fluor pur et 4 ou 6 parties d'acide sulfurique concentré. Il se dégage du fluorure de silicium, et l'on reconnaît ce gaz au dépôt de silice qu'il forme dans une goutte d'eau maintenue au-dessus du creuset au moyen de l'anneau du fil de platine. La réaction peut également se produire à la température ordinaire; il suffit pour cela de placer le creuset de platine avec le mélange précédent dans un autre creuset de même métal, contenant un peu d'eau, et d'abandonner le tout pendant 2 1/2 heures, après avoir fermé le dernier vase. Si après ce temps on enlève le couvercle, on voit que le bord du creuset inférieur est recouvert par un dépôt d'acide silicique sous forme d'aiguilles ou de mamelons.

Dosage de l'acide silicique.

a — Dans les combinaisons qui sont solubles dans l'eau (silicate de potasse) et dans celles qui sont décomposées par les acides. On pulvérise le composé aussi finement que possible, on le dessèche à 100°, on le pèse et on l'introduit dans une capsule de platine avec un peu d'eau; on ajoute un peu d'acide chlorhydrique (ou d'acide azotique, si l'on a affaire à des combinaisons d'argent ou de plomb), on place la capsule sur un bain de sable et l'on chauffe doucement en agitant fréquemment, jusqu'à ce que l'on ne sente plus sous la baguette de verre des particules dures et rugueuses; on remplace l'acide chlorhydrique, si cela paraît nécessaire, et aussitôt que l'on croit la décomposition complète, on dessèche la masse à une très-douce température, on arrose le résidu avec un peu d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau, et l'on filtre; on lave bien le précipité sur le filtre avec de l'eau bouillante, on le dessèche et on le calcine.

b — Dans les combinaisons insolubles dans les *acides*.

α — On désagrège avec les alcalis. Ce procédé convient surtout lorsqu'il s'agit de doser seulement l'acide silicique, et non lorsqu'on doit déterminer en même temps les bases avec lesquelles il se trouvait uni; on peut aussi l'employer dans le cas où l'on s'est assuré que parmi ces bases ne se trouvent pas les alcalis nécessaires pour opérer la désagrégation. Dans un creuset de platine, on mélange avec beaucoup de précautions, à l'aide d'une baguette de verre, la substance réduite en poudre très-fine, desséchée et pesée avec quatre fois son poids de carbonate de potasse et de soude; le mélange ne doit remplir le creuset qu'à moitié; on chauffe, soit sur la lampe à alcool à double courant d'air, soit sur une petite lampe à souffler le verre, soit sur la flamme du gaz, d'abord doucement et ensuite fortement, jusqu'à ce qu'il ne se dégage pas de bulles dans la masse en fusion tranquille. Lorsque le creuset est refroidi, on le place dans un gobelet de verre, on l'arrose avec de l'eau et un peu d'acide chlorhydrique, on couvre le vase et on laisse digérer à une température modérée, jusqu'à ce que le contenu du creuset soit entièrement dissous. On enlève le creuset, on le lave bien dans le liquide et l'on évapore celui-ci lentement dans une capsule de platine, puis l'on opère avec le résidu exactement comme il est dit en *α*. Si une petite portion n'avait pas été désagrégée, ce que l'on peut voir dans le gobelet et reconnaître à l'aide de la baguette de verre, il faut faire une deuxième désagrégation. En déterminant le poids du silicate après l'avoir séparé de la silice, par ébullition, avec un carbonate alcalin (voyez plus haut, recherche de l'acide silicique), et en le retranchant du poids total du mélange, on obtient un résultat beaucoup moins exact.

β. — Dans les combinaisons qui sont insolubles dans les acides et où l'on doit déterminer les bases alcalines. Pour doser l'acide silicique, on opère comme il est dit en *b. α*. En outre, on traite de la manière suivante, pour doser les bases, une autre portion pesée de la substance. On l'étend en couches minces dans une capsule à fond plat et on l'humecte avec un peu d'acide sulfurique; de manière à lui donner la consistance d'une bouillie. On place la capsule sur un trépied dans une boîte de plomb un peu plus large; au fond de celle-ci, on a mis d'avance du spath fluor en poudre ou mieux de la cryolithe également pulvérisée et désagrégée avec de l'acide sulfurique, de manière à avoir une

masse épaisse demi-liquide ; on ferme la boîte avec un couvercle de plomb s'adaptant bien à l'ouverture de celle-ci, on place l'appareil sous un dôme tirant bien, ou simplement à l'air libre, dans un bain de sable modérément chauffé, et on l'y laisse pendant 2 ou 3 heures. Les vapeurs d'acide fluorhydrique peuvent dans cet espace de temps opérer la désagrégation complète de la substance. (Nous ferons observer que l'on ne doit pas respirer l'acide fluorhydrique et que même ses vapeurs peuvent réagir d'une manière fâcheuse sur les parties délicates de la peau des mains.) On place la substance désagrégée, avec la capsule de platine, dans une autre capsule plus grande et de même métal, on y ajoute peu à peu de l'acide sulfurique en léger excès, on évapore au bain de sable jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une faible quantité d'acide, on arrose le résidu avec de l'acide chlorhydrique et de l'eau ; ces liquides doivent dissoudre toute la masse, si la désagrégation est complète. Pour séparer les bases unies à l'acide sulfurique, on traite le liquide suivant les indications données dans le chapitre où il est question du dosage de ces corps, et en se basant sur les résultats fournis par l'analyse qualitative de la substance. Les bases se trouvent combinées à l'acide sulfurique, et l'acide silicique s'est dégagé sous forme d'acide hydrofluosilicique.

§ 35. **Acide borique.** L'acide libre et plusieurs de ses combinaisons sont employés dans les arts de diverses manières.

Anhydre, il constitue une masse vitreuse fixe ; hydraté, il se présente sous forme de petites écailles cristallines. Il est soluble dans l'eau et l'alcool ; la solution alcoolique brûle avec une flamme dont les bords sont colorés en vert, parce qu'une petite quantité d'acide borique se volatilise en même temps que l'alcool. Du papier de curcuma plongé dans une solution d'acide borique, puis desséché, prend une coloration brune. Ces deux réactions ont également lieu avec les borates : pour obtenir la première, il faut décomposer le sel avec de l'acide sulfurique, le mélanger avec de l'alcool et enflammer celui-ci ; pour produire la seconde réaction, on ajoute au composé d'acide borique, de l'acide chlorhydrique et l'on y plonge du papier de curcuma.

Dosage de l'acide borique.

a — *Acide libre.* On procède de la manière suivante : on mélange la solution de ce corps avec une quantité exactement pesée de carbonate de soude pur et fondu, on évapore à sec, on chauffe le résidu jusqu'à ce qu'il soit entré en fusion, on le pèse et l'on détermine l'acide carbonique qu'il contient d'après le

§ 33. La différence, qui existe entre les quantités d'acide carbonique que renfermait le carbonate de soude et la quantité trouvée, est égale au poids de l'acide borique.

b — *Acide borique combiné à un alcali.* On dissout le composé dans l'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique en excès, on évapore au bain-marie presque à sec, on verse encore quelques gouttes d'acide chlorhydrique sur le résidu, on dessèche alors complètement, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on détermine le chlore dans le résidu, d'après le § 29, et l'on calcule la quantité d'alcali qui s'y trouvait combinée.

c — La manière la plus facile d'exécuter le dosage de l'acide borique uni à d'autres bases consiste à traiter par l'acide fluorhydrique la combinaison à essayer. On pèse celle-ci après l'avoir pulvérisée, on l'introduit dans une capsule de platine, on l'arrose avec un excès d'acide fluorhydrique hydraté et on laisse digérer; on y ajoute ensuite goutte à goutte de l'acide sulfurique, on chauffe d'abord doucement, pour chasser le gaz fluoborique, qui s'est formé, et à la fin plus fortement et jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique libre se soit dégagé. Les bases se trouvent dans le résidu à l'état de sulfates. On les dose, et leur poids retranché de celui du composé soumis à l'analyse donne la quantité d'acide borique expulsé.

§ 36. **Acide oxalique** (nommé improprement, par les industriels, acide saccharique, parce que souvent on se sert du sucre pour le préparer).

Il se présente sous forme de cristaux incolores ou blanchâtres, qui, dissous dans l'eau, donnent à ce liquide un goût fortement acide; pris à l'intérieur il agit comme poison.

Recherche des substances qui ordinairement altèrent sa pureté.

1° Il doit se dissoudre dans l'eau bouillante sans résidu.

2° Chauffé sur une lame de platine, il donne un résidu de charbon, — cela indique qu'il contient d'autres *matières organiques*.

3° Traité de la même manière, il laisse de la cendre comme résidu, — présence de *sels* (fréquemment sels de potasse; la présence de sels de soude a été récemment indiquée).

4° Mélangé avec une solution d'indigo, il la décolore, — présence de l'*acide azotique*.

5° Exposé à l'air, il ne doit pas attirer l'humidité, — ce qui arrive fréquemment, lorsqu'il contient de l'*acide saccharique*.

6° Sa solution aqueuse se trouble et devient noirâtre, lorsqu'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré : ce qui est dû quelquefois à la présence du *plomb* (on essaiera d'une manière plus précise).

On reconnaît l'*acide oxalique libre* ou à l'état de sel soluble, en mélangeant sa dissolution, ou celle de sa combinaison (*la première additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque caustique*), avec de l'*eau de gypse* (c'est de l'eau distillée que l'on a laissée pendant longtemps en contact avec du gypse non calciné et pulvérisé); sous l'influence de ce corps, la liqueur devient *trouble* (par suite de la formation d'une certaine quantité d'oxalate de chaux), *phénomène qui ne se produit en présence d'aucun autre réactif*.

Le précipité est insoluble dans l'ammoniaque et l'acide acétique, mais il se dissout dans les acides chlorhydrique et azotique.

Le dosage de l'acide oxalique s'effectue à l'aide de la dissolution de caméléon ; on le mélange, de même que ses sels, avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, que ce soit pour mettre en liberté l'acide oxalique des sels solubles, ou pour faire entrer en dissolution ceux qui sont insolubles, ou enfin, pour empêcher la précipitation de l'oxyde de manganèse. L'opération s'exécute entièrement d'après les indications données dans le chap. II, au sujet de la solution de caméléon et de l'acide oxalique normal. On connaît le rapport qui existe entre le titre de l'acide normal et celui de la solution de caméléon ; dans chaque centimètre cube du premier, il y a 0^{gr},063 d'hydrate d'acide oxalique, ou 0^{gr},036 d'acide oxalique anhydre, par conséquent, la quantité d'acide oxalique recherchée peut être facilement déduite du nombre de centimètres cubes de caméléon employé.

§ 37. L'**acide tartrique** forme de gros cristaux incolores, d'une saveur très-acide, solubles dans l'eau et dans l'esprit-de-vin.

Recherche des substances qui ordinairement altèrent sa pureté.

1° Exposé à l'air, il ne doit pas attirer l'humidité, et il doit se dissoudre complètement dans l'eau et dans l'alcool.

2° Si sa dissolution, mélangée avec du chlorure de baryum et de l'acide azotique, donne un précipité blanc insoluble, même lorsqu'on étend la liqueur, cela indique la présence de l'*acide sulfurique*.

3° Chauffé sur une lame de platine, il laisse un résidu blanc, soluble dans l'eau et donnant un précipité avec le chlorure de baryum, — présence des *sulfates*.

4° Si sa dissolution acidifiée avec de l'acide azotique, puis mélangée avec de l'azotate d'argent, fournit un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque, c'est l'indice de la présence de l'*acide chlorhydrique* ou des *chlorures métalliques*.

5° Sa dissolution, traitée par l'hydrogène sulfuré, brunit, ou bien fournit un précipité, — présence du *plomb* ou du *cuivre* (on chauffe le précipité avec de l'acide azotique, on sursature avec de l'ammoniaque, et la liqueur se colore en bleu, — *cuivre*).

L'acide tartrique se reconnaît à la réaction suivante : l'eau de chaux, ajoutée jusqu'à réaction alcaline dans les solutions de l'acide tartrique ou de ses sels, y donne naissance à un précipité blanc, qui se redissout facilement dans une lessive de soude caustique froide ou dans l'acide acétique. (L'acide oxalique en présence du même réactif produit également un précipité, mais celui-ci ne se dissout ni dans une lessive de potasse ni dans l'acide acétique, ce qui sert à distinguer ces deux acides l'un de l'autre.) L'acide tartrique libre et les tartrates neutres mélangés avec de l'acide acétique fournissent aussi, avec les solutions pas trop étendues des sels de potasse, un précipité blanc sous forme de grains cristallins. Si l'on fait bouillir les tartrates avec une solution très-alcaline de permanganate de potasse, il se dépose constamment du bioxyde de manganèse (*Chapmann et Smith*).

Pour sa distinction d'avec l'acide citrique, voyez ce dernier acide.

§ 38. **Acide citrique.** Il constitue des cristaux incolores, fortement acides, devenant efflorescents à une douce température, solubles dans l'eau froide et dans l'eau bouillante, ainsi que dans l'alcool.

La recherche des substances, qui ordinairement altèrent sa pureté, s'exécute entièrement comme pour l'acide tartrique (voyez le paragraphe précédent).

Pour distinguer les cristaux d'acide tartrique d'avec les cristaux d'acide citrique, lorsqu'ils se trouvent mêlés ensemble, il

suffit d'étendre le mélange sur une plaque de verre recouverte d'une couche de solution de potasse caustique. Les cristaux d'acide tartrique, sous l'influence de ce réactif, deviennent blancs et opaques, et se convertissent en petits cristaux de bitartrate de potasse, tandis que l'acide citrique n'éprouve aucune altération.

L'acide citrique se reconnaît à la réaction suivante (qui sert à le distinguer de l'acide tartrique, et est en même temps un moyen pour rechercher s'il contient de l'acide tartrique); à la température ordinaire il ne donne pas de précipité avec l'eau de chaux, mais il s'en forme un, lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition et si la chaux est en excès.

Les citrates ne réduisent par le permanganate de potasse, lorsqu'on les fait bouillir avec une solution alcaline de ce sel; la liqueur devient seulement verte et conserve cette coloration si l'on continue de chauffer (voyez acide tartrique).

§ 39. Acide acétique et vinaigre.

L'acide acétique, désigné sous le nom de vinaigre glacial (*acetum glaciale*), se présente sous forme d'une masse cristalline incolore contenant 15 p. 100 d'eau; mais l'acide acétique ordinaire, qui se trouve dans le commerce, est liquide, incolore et exhale une forte odeur de vinaigre assez agréable. Sa force varie en même temps que son poids spécifique. La densité de l'acide acétique, dit concentré, est égale à 0^{sr},035 (voyez à ce sujet l'appendice, méthodes aréométriques).

Recherche des substances qui ordinairement altèrent sa pureté et de celles qui servent à le falsifier.

1^o Évaporé à une douce température dans une capsule de platine ou de porcelaine, il laisse un résidu brunâtre, — présence des *matières organiques*, fréquemment *matières empyreumatiques*.

2^o On chauffe au rouge le résidu de l'évaporation et l'on obtient une masse blanche, qui résiste à la chaleur rouge, — présence de *sels* (on recherchera la soude, la chaux, etc.).

3^o On le mélange avec de la solution d'indigo et l'on chauffe: la liqueur se décolore, — présence de l'*acide azotique*.

4^o On l'étend avec de l'eau et on ajoute de l'azotate d'argent: il se forme un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque, — présence de l'*acide chlorhydrique*.

5^o On l'étend et on y verse du chlorure de baryum; ce réactif

donne naissance à un précipité insoluble dans l'acide azotique, — présence de l'*acide sulfurique*.

6° On le mélange avec de l'acide sulfurique pur et on y ajoute un petit morceau de zinc métallique; si une bande de papier imbibée d'acétate de plomb trempée dans la liqueur se colore en brun, c'est l'indice de la présence de l'*acide sulfureux*.

On reconnaît l'acide acétique libre et combiné à l'odeur d'éther acétique, qui se manifeste, lorsqu'on chauffe ce corps avec un peu d'alcool et d'acide sulfurique. Les acétates solubles (l'acide libre préalablement saturé avec de la soude) donnent avec le perchlore de fer une coloration rouge foncé. Si l'on fait bouillir la liqueur, il se dépose de l'hydrate de peroxyde de fer.

Ordinairement le **vinaigre** est le produit de la fermentation acide des boissons alcooliques, eau-de-vie, vin, bière, cidre et poiré, etc. (vinaigres de vin, de bière, de fruits, etc.). Quelquefois le vinaigre de bois, débarrassé le plus possible des substances goudronneuses et aromatisé, est livré dans le commerce comme vinaigre de table, ou bien on le mélange avec du vinaigre obtenu par acidification des liqueurs alcooliques, dans le but de donner de la force à ce dernier.

Suivant leur origine, les diverses sortes de vinaigres ont des propriétés différentes, parce que, en général, on ne les obtient pas par distillation et que, par conséquent, elles doivent retenir un grand nombre des substances contenues dans les liquides qui servent à les préparer. Suivant l'usage auquel est destiné le vinaigre, la présence de ces substances secondaires doit être considérée comme défavorable ou bien au contraire comme offrant un certain avantage. Le vinaigre de vin, par exemple, qui a retenu le plus de substance de ce genre, est très-recherché comme vinaigre de table.

Lorsqu'on mélange avec intention le vinaigre, quel que soit l'usage auquel il est destiné, avec d'autres acides (par exemple, des acides minéraux), dans le but de lui donner une force apparente plus grande, on communique à ce liquide des propriétés nuisibles et le fait en lui-même est condamnable.

Ce qui a été dit, au sujet de la recherche de l'acide azotique dans l'acide acétique, peut également s'appliquer au vinaigre.

Mais comme les raisins et les céréales, ainsi que les eaux de source et de rivière, renferment des *sulfates* et des *chlorures*, on

ne peut pas conclure que ces substances ont été ajoutées avec intention dans le vinaigre, après avoir découvert qu'elles existent dans celui-ci.

L'acide *chlorhydrique libre* (auquel il faut surtout faire attention) doit être recherché en *soumettant à la distillation* le vinaigre suspect et en essayant *le liquide condensé, avec de l'azotate d'argent*. L'apparition d'un précipité blanc, ne disparaissant pas lorsqu'on ajoute de l'eau et soluble dans l'ammoniaque, révèle la présence de cet acide.

On pourrait découvrir l'*acide sulfurique libre* à la réaction suivante : le papier de tournesol plongé dans du vinaigre mélangé avec cet acide prend une couleur rouge, qui persiste, tandis que la coloration produite par l'acide acétique disparaît, après que l'on a fait chauffer le papier. Il n'y a que l'acide *tartrique*, qui se rencontre dans le vinaigre de vin, qui puisse agir de la même manière. — *Runge* introduit dans une capsule de porcelaine une petite quantité du vinaigre à essayer avec un peu de sucre blanc : si celui-ci noircit par l'évaporation de la liqueur, cela dénote la présence de l'acide sulfurique libre. — *Böttcher* trouva que les sulfates, qui se rencontrent dans l'eau, le vin, le cidre ou le poiré, etc., ne donnent pas lieu à la réaction suivante, ce qui par conséquent permettrait de reconnaître la présence de l'acide sulfurique libre. Dans un tube d'essai, on verse le vinaigre suspecté, puis on ajoute une dissolution aussi concentrée que possible de chlorure de calcium, et l'on chauffe à l'ébullition. Si après le refroidissement la liqueur se trouble, ou s'il se forme un précipité de gypse, c'est que le liquide essayé renferme de l'acide sulfurique libre. — On peut encore opérer comme il suit : on fait bouillir environ 50 centimètres cubes du vinaigre à essayer avec quelques grains d'amidon ; on chauffe jusqu'à ce que la moitié du liquide se soit évaporée, on laisse *refroidir* complètement et l'on ajoute une goutte de solution d'iode. Si ce réactif donne naissance à une coloration bleue, c'est que le vinaigre ne renferme pas d'acide sulfurique libre. Mais si la liqueur ne devient pas bleue, on peut être certain que le vinaigre essayé est falsifié avec de l'acide sulfurique, parce que ce dernier, sous l'influence de l'ébullition, a transformé l'amidon en sucre, qui n'est pas coloré par l'iode.

L'*acide tartrique libre* sert aussi quelquefois à falsifier le vinaigre. Bien que pour le vinaigre de vin il puisse provenir du

vin, qui a servi à le préparer, si ce liquide renferme une quantité inaccoutumée d'acide tartrique, cela indique cependant que celui-ci a été avec intention introduit dans le vinaigre. Pour découvrir cette falsification, on traite par l'alcool l'extrait provenant de l'évaporation d'environ 200 grammes de vinaigre, on filtre et l'on ajoute à la solution du chlorure de potassium, lequel donne naissance à un précipité de bitartrate de potasse.

On peut aussi déterminer la force du vinaigre à l'état normal au moyen de l'acidimétrie (voyez B dans ce chapitre), puis chasser par évaporation l'acide acétique d'une deuxième portion et déterminer, également à l'aide de l'acidimétrie, l'acidité du résidu préalablement étendu (et après s'être assuré qu'il ne renferme pas d'autres acides minéraux). Le dernier essai fait connaître la quantité d'acide tartrique contenue dans le vinaigre et le résultat obtenu retranché de celui de la première détermination donne la proportion d'acide acétique.

On recherchera dans le résidu de l'évaporation les *substances acres*, telles que le poivre, le piment, etc., et ordinairement on peut les reconnaître à leur goût; on peut aussi, dans le même but, saturer le vinaigre avec de la soude pure, jusqu'à ce qu'il ait perdu toute réaction acide, puis examiner la saveur du liquide ainsi obtenu.

La question de savoir si un vinaigre a été fait avec de l'eau-de-vie, de la bière, du glycose, du cidre ou du poiré, etc., peut être quelquefois résolue par l'essai du résidu provenant de l'évaporation du liquide examiné.

Le *vinaigre de vin* donne un extrait, qui contient du bitartrate de potasse et qui possède une saveur un peu astringente. (Cela n'indique pas si par hasard du bitartrate de potasse a été ajouté au vinaigre, ou bien si celui-ci n'est point un mélange de vinaigre de vin et de vinaigre d'une autre provenance.)

Le *vinaigre de poiré* laisse un extrait d'un goût franchement amer et sans bitartrate de potasse.

Les *vinaigres de cidre et de poiré* ne fournissent pas de bitartrate de potasse; l'extrait dissous dans l'eau donne un précipité vert-jaune avec l'*acétate de plomb*, tandis que l'extrait de vinaigre de vin doit donner un précipité blanchâtre (*Chevallier*).

Le *vinaigre d'eau-de-vie* et le *vinaigre de bois* sont ceux qui contiennent la plus grande quantité d'extrait, et l'extrait fourni par le dernier liquide a souvent une légère odeur empyreumatique (il n'est ici question que des vinaigres qui ne sont pas mélangés).

S'il s'agit de découvrir dans le vinaigre de bois la matière empyreumatique, qui passe très-facilement avec le liquide, lorsqu'on le distille et que souvent on ne peut plus reconnaître par le goût et par l'odorat, mais dont la présence se manifeste par la couleur foncée que prend ce vinaigre avec le temps, on peut, d'après *Lightfoot*, se servir d'une solution de caméléon. Quelques gouttes de cette liqueur donnent au vinaigre pur une couleur rouge qui persiste pendant longtemps, mais qui est détruite par de toutes petites quantités de matières empyreumatiques. Pour découvrir le vinaigre de bois dans d'autres vinaigres ordinaires, ce réactif peut difficilement servir, parce que des substances colorantes et extractives de différentes espèces produisent une réaction probablement tout à fait semblable à celle des matières empyreumatiques. Au contraire, après la distillation, on peut dans beaucoup de cas découvrir, par ce procédé, la présence de ces substances dans le liquide condensé.

Le *vinaigre de glycose*, et quelquefois le vinaigre de bière, donnent, lorsqu'on les mélange avec deux fois leur volume d'alcool à 90 degrés, ou d'une densité égale à 0^{gr},832, un précipité floconneux, qui se dépose difficilement ; il est constitué par de la dextrine et il est plus volumineux que les précipités produits par le même réactif dans d'autres espèces de vinaigres ; de plus, il possède la propriété caractéristique de réduire le cuivre, comme le fait le sucre lorsqu'on l'essaie avec la liqueur de *Barreswill* (voyez sucre).

Au sujet de la détermination de la force du vinaigre et de l'acide acétique, voyez B dans ce chapitre (acidimétrie), et l'appendice (méthodes aréométriques).

B. Détermination de la force des acides employés dans les arts et dans l'industrie.

Acidimétrie.

§ 40. Pour toutes les méthodes de détermination de la force d'un acide, qui seront citées dans ce paragraphe, il faut supposer que dans *les acides à essayer il n'existe pas d'éléments acides étrangers* capables de donner lieu à des résultats erronés. Par exemple, l'acide chlorhydrique contenu dans un acide azotique serait considéré comme de l'acide azotique et augmenterait en apparence la valeur de cet acide, tandis que la présence de

l'acide chlorhydrique dans l'acide azotique doit être regardée comme une cause de diminution de la valeur de ce dernier liquide.

Il faut par conséquent, dans tous les cas, commencer par essayer la pureté de l'acide ; des traces peu importantes d'acides autres que celui soumis à l'examen peuvent, il est vrai, être considérées comme sans influence ; mais on ne doit pas perdre de vue qu'avant tout les méthodes acidimétriques sont seulement destinées à faire connaître à quel degré un acide est étendu.

Les *propriétés physiques*, par exemple, la température d'ébullition ou le poids spécifique, peuvent aussi servir de point de départ pour la détermination de la richesse des solutions aqueuses des acides.

En effet, les variations qu'éprouve le poids spécifique, et qui, en général, correspondent exactement avec la quantité d'eau que renferment les acides, sont le plus souvent employées pour déterminer la force de ces liquides. Les procédés qui se rapportent à ce moyen d'essai, ainsi que les appareils nécessaires pour leur exécution, se trouvent décrits dans le premier appendice : Méthodes aérométriques.

L'*analyse volumétrique* des acides s'exécute de la manière suivante. On verse la solution acide (pesée ou mesurée) dans un gobelet de verre, on y ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol, on place le tout sous une burette à robinet contenant une liqueur alcaline normale et l'on fait couler celle-ci par petites portions, en ayant soin d'agiter avec une baguette de verre, jusqu'à ce que la couleur rouge du tournesol ait viré au bleu.

Il est convenable d'avoir à côté du vase contenant l'acide un autre gobelet de verre (on les place tous les deux sur un corps blanc), dans lequel on verse de l'eau distillée colorée en bleu avec un nombre de gouttes de teinture de tournesol égal à celui que l'on a ajouté dans le liquide acide, et l'on continue l'addition de la solution alcaline, jusqu'à ce que les deux liqueurs aient acquis la même coloration. — En pesant des quantités des acides ou des liquides acides à essayer, telles qu'elles soient en proportions équivalentes avec la liqueur normale alcaline, on a l'avantage de ne pas être obligé de faire de calcul et de connaître immédiatement la richesse centésimale de ces substances. 100 centimètres cubes de liqueur alcaline contiennent, en grammes $1/10$ d'équivalent d'alcali, ou en décigrammes 1 équivalent de ce même corps. Si maintenant, on pèse 1 équivalent

valent de l'acide représenté en décigrammes, les centimètres cubes d'alcali normal que l'on emploie pour la saturation de cet équivalent d'acide, donnent directement la richesse centésimale de celui-ci. Si l'on veut connaître directement la richesse centésimale des acides anhydres, on pèse l'équivalent en décigrammes de ces acides; de même, on obtiendra un renseignement analogue au sujet de l'hydrate d'un acide, en prenant en décigrammes une quantité correspondante à l'équivalent de cet hydrate, etc.

Il résulte de ce qui précède que, pour trouver la richesse centésimale

1° de l'acide sulfurique		
en acide sulfurique anhydre (SO^3),	on a à peser	4 ^{gr} , 000
en hydrate d'acide sulfurique (SO^3, HO),	»	4, 900
2° du sulfate acide de potasse ($\text{KO}, \text{HO} + 2\text{SO}^3$)	»	13, 611
3° de l'acide chlorhydrique en HCl,	»	3, 646
4° de l'acide azotique en acide azotique anhydre (AzO^5),	»	5, 400
5° de l'acide oxalique,		
en acide oxalique anhydre (C^2O^3),	»	3, 600
en acide oxalique cristallisé ($\text{C}^2\text{O}^3 + 3\text{HO}$),	»	6, 300
6° du sel d'oseille ($\text{KO}, 2\text{C}^2\text{O}^3 + 3\text{HO}$),	»	14, 611
7° de l'acide tartrique		
en acide anhydre ($\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^5$),	»	6, 600
en acide cristallisé ($\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^5 + \text{HO}$),	»	7, 500
8° du bitartrate de potasse ($\text{KO}, \text{HO} + 2\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^5$),	»	18, 811
9° de l'acide citrique		
en acide anhydre ($\text{C}^6\text{H}^2\text{O}^7$),	»	5, 800
en acide cristallisé ($\text{C}^6\text{H}^2\text{O}^7 + 1 \frac{1}{3} \text{HO}$),	»	7, 000
10° de l'acide acétique		
en acide anhydre ($\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^3$),	»	5, 100
en acide monohydraté ($\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^3 + \text{HO}$),	»	6, 000

Dans les cas, où il n'est pas possible de peser les proportions d'acides indiquées, ou bien dans ceux où l'on préfère soumettre à l'analyse une quantité déterminée de ces mêmes corps, il est facile, au moyen du nombre de centimètres cubes de solution normale alcaline employés, de calculer combien il y a d'acide anhydre ou d'hydrate acide, etc., dans le liquide examiné; il suffit pour cela de multiplier le nombre de centimètres cubes par les nombres précédents et de diviser par 100.

Par conséquent, 1 centimètre cube d'alcali normal indique, par exemple, $0^{\text{sr}},04 \text{ SO}^{\text{s}}$.

Il est à remarquer que ce procédé analytique ne peut pas être appliqué d'une manière satisfaisante à l'essai des *vinaigres fortement colorés*, parce que la couleur propre de ces liquides modifie trop profondément celle de la teinture de tournesol. Dans les cas de ce genre, on se sert de papier de tournesol ou bien on introduit dans les liquides acides une quantité pesée et en excès de carbonate de baryte, on chauffe jusqu'à ce que tout l'acide carbonique soit expulsé, on filtre, on lave et l'on place le filtre avec le précipité dans un gobelet de verre contenant un peu d'eau distillée, enfin on titre avec l'acide azotique normal, jusqu'à l'apparition de la réaction acide. Pour chasser tout l'acide carbonique, on élève un peu la température du mélange. On détermine l'acide azotique ajouté en excès, à l'aide d'un alcali normal, on retranche les centimètres cubes de ce dernier liquide de ceux employés dans l'opération précédente, et l'on note la différence. On comprend qu'avant tout, il faut déterminer combien d'acide azotique normal est employé pour chaque gramme de carbonate de baryte. Si, par exemple, cette quantité était égale à 10 centimètres cubes, $10 \times 0,051 = 0^{\text{sr}},51$ serait la proportion équivalente d'acide acétique anhydre. Mais, si l'on a employé 6 centimètres cubes d'acide azotique normal pour neutraliser ce qui restait de 1 gramme de carbonate de baryte, après l'avoir fait bouillir avec la solution d'acide acétique, les 4 centimètres cubes restant d'acide azotique normal représentent l'acide acétique et correspondent par conséquent à $4 \times 0,051 = 0,204$ d'acide acétique anhydre ou à $4 \times 0,06 = 0,24$ d'hydrate d'acide acétique, quantités que l'on peut rapporter au volume du liquide soumis à l'analyse, puis calculer pour 100 parties de ce même liquide.

Pour l'analyse des liquides, qui, à côté de l'acide acétique, renferment de l'acide racémique, de l'acide tartrique et de l'acide malique, on peut opérer de la manière suivante : on commence par séparer l'acide acétique par distillation, on le recueille dans un récipient bien refroidi, puis on le dose, par la méthode des volumes ; cette opération terminée, on dissout le résidu de la distillation et on le soumet également à l'analyse volumétrique. Cette question sera traitée avec plus de détails au sujet de l'essai des vins. (Voyez aussi ce chapitre A, Essai des vinaigres.)

CHAPITRE VII.

DES ALCALIS ET DE LEURS COMBINAISONS (POTASSES, CENDRES, SALPÊTRE, SOUDES ETC.).

A. Recherche des alcalis, essai de leur pureté.

§ 41. Potasse et combinaisons de cette base.

1. Le carbonate de potasse et la *matière brute* qui le contient.

a — La *cendre* des plantes terrestres, même si elle a été préparée avec beaucoup de soin, contient entre 50 et 95 p. 100 de matières, qui ne se dissolvent pas dans l'eau, mais ordinairement, indépendamment de ces substances, elle renferme du sable, de la terre, etc., qui s'y sont introduits mécaniquement; on y rencontre aussi une certaine quantité de charbon non brûlé. A cause de cela, il est difficile, en déterminant la proportion des matières solubles d'une cendre, de savoir avec certitude si des substances, qui altèrent sa pureté, y ont été ajoutées avec intention. Cependant la cendre de bois est quelquefois mélangée, notamment avec de la cendre de tourbe, laquelle n'a presque aucune valeur pour l'extraction des potasses. Dans ce cas, la cendre est lourde, jaunâtre et beaucoup plus pauvre en matières solubles (voyez C dans ce chapitre). La valeur de la cendre de bois lessivée destinée à être employée comme engrais, est en raison directe de la proportion de potasse et d'acide phosphorique qu'elle contient. Ces corps peuvent être dosés comme il est indiqué dans le chap. XXXVI.

b — Les *potasses* sont également des mélanges dont la composition est extrêmement variable. Elles contiennent toujours, comme la cendre, des substances insolubles dans l'eau. Cependant, lorsqu'elles sont de bonne qualité, le résidu qu'elles laissent, quand on les traite par de l'eau distillée bouillante, doit être *tout au plus* égal à 1 ou 3 p. 100; quelquefois ce résidu est extrêmement faible. Si la partie insoluble est complètement dépourvue de valeur, la composition de la partie soluble a au contraire une importance très-grande pour beaucoup d'usages. Dans toutes les potasses non falsifiées, la plus grande portion des sels, qui se rencontrent à côté du carbonate de potasse, est

constituée par du chlorure de potassium et du sulfate de potasse. Dans quelques espèces l'alcali se trouve à l'état caustique et non à l'état de carbonate. Quelquefois elles renferment aussi du sulfure de potassium. Les matières précédentes provenant de la cendre, ou bien introduites par les différentes méthodes, qui servent à préparer les potasses, ne sont pas sans avoir une certaine influence sur la qualité de ces produits, mais ceux-ci peuvent en outre être falsifiés avec du chlorure de potassium, du chlorure de sodium, du carbonate de soude, du sable, du carbonate de chaux, etc. La valeur des potasses dépend également de la quantité d'eau qu'elles renferment; celle-ci est extrêmement variable, parce que ces substances attirent avec une grande facilité l'humidité de l'air.

En ce qui concerne la valeur d'une potasse du commerce, on a beaucoup plus fréquemment à déterminer *combien elle contient de carbonate alcalin* qu'à rechercher quelles sont les substances, qui peuvent altérer sa pureté. Les opérations nécessaires, pour trouver la quantité réelle d'alcali contenue dans une potasse, sont décrites dans ce chapitre en C (alcalimétrie).

Recherche des substances, qui ordinairement altèrent la pureté des cendres et des potasses, et de celles qui servent à les falsifier.

a — Cendres. On mettra d'abord à profit les indications précédentes, puis on déterminera la proportion des matières solubles, en opérant comme il suit : on traite la cendre par de l'eau distillée, on filtre, on lave la partie insoluble, on la dessèche et on la pèse, puis on la chauffe au rouge au contact de l'air, on la laisse refroidir et on la pèse de nouveau : la différence des deux pesées représente les matières organiques.

On examine à la loupe le résidu du chauffage en rouge, pour y rechercher le sable. On évapore à sec la dissolution, qui ne contient pas seulement le carbonate alcalin, mais aussi du carbonate de chaux en petite quantité (ce qui pour la pratique est insignifiant, parce qu'une faible proportion de cette substance se dissout également, lorsqu'on prépare la *lessive des cendres*, qui sert à fabriquer la potasse), on calcine le résidu, on le redissout dans l'eau et on l'essaie à l'aide de l'alcalimétrie (voyez C dans ce chapitre).

b — Potasses.

1° La solution aqueuse acidifiée avec de l'acide azotique, puis mélangée avec du chlorure de baryum, donne un précipité blanc insoluble dans les acides, — présence de l'*acide sulfurique* (ou des sulfates).

2° Une autre solution également acidifiée avec de l'acide azotique, puis additionnée d'azotate d'argent, fournit un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque, — présence de l'*acide chlorhydrique* (chlorures métalliques; les potasses sont souvent mélangées avec intention avec de grandes quantités de sel marin).

3° Une troisième solution exactement saturée avec de l'acide chlorhydrique, puis mélangée avec de l'antimoniate de potasse, donne naissance à un précipité blanc, — présence des *sels de soude*.

4° Un échantillon de la potasse à essayer chauffé au chalumeau colore la flamme de l'esprit-de-vin en jaune et non en violet — présence des *sels de soude*.

(On rencontre rarement des potasses, qui ne donnent pas lieu aux réactions indiquées sous les nos 1 à 4. Il n'y a que l'analyse quantitative des potasses et la comparaison des résultats avec les analyses de bonnes espèces, qui puissent fournir des renseignements précis sur la valeur de ces substances; les réactions obtenues avec une potasse à essayer comparées avec celles que produit une solution contenant une égale quantité d'une autre potasse reconnue comme étant de bonne qualité ne donne qu'une notion approximative sur la qualité de cette matière.)

5° On mélange la solution avec de l'acide sulfurique, jusqu'à saturation, puis on ajoute quelques gouttes de sulfate d'indigo : si la liqueur se décolore, c'est l'indice de la présence des *azotates* (rarement).

6° Dans un tube fermé par un bout contenant une solution de la potasse à essayer, on ajoute goutte à goutte de l'acide chlorhydrique et, si une bande de papier d'acétate de plomb, maintenue au-dessus de la liqueur, prend une coloration brune, cela dénote la présence du *sulfure de potassium* (ou du sulfure de sodium et de substances analogues).

7° On mélange la dissolution avec un excès de chlorure de baryum, on filtre pour séparer le précipité (carbonate et sulfate de baryte) et l'on essaie le liquide filtré avec du papier de curcuma : celui-ci brunit, — présence de la *potasse caustique* ou de la *soude* (la première se rencontre quelquefois dans la potasse

d'Amérique, parce que, lorsqu'on prépare celle-ci on ajoute de la chaux caustique).

8° On l'arrose avec de l'alcool et elle prend une coloration bleuâtre, — cela indique qu'on y a ajouté du *tournesol* (ce que l'on fait quelquefois dans le but d'imiter la couleur bleuâtre que possèdent quelques bonnes espèces de potasse et qui est due à ce que ces substances contiennent du manganate de potasse).

9° On sature une dissolution filtrée avec de l'acide azotique, on évapore à sec, on reprend avec de l'eau distillée et il reste un résidu insoluble, — présence de l'*acide silicique* (on fera l'essai de ce corps, voyez chap. III, — il manque rarement dans les potasses).

10° On sature la dissolution avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'ammoniaque, puis de l'oxalate d'ammoniaque : la liqueur se trouble et devient blanche, — présence des *sels de chaux*.

c — Le *sous-carbonate de potasse* doit être blanc et entièrement soluble dans l'eau; la présence de très-petites quantités de sulfates ou de chlorures n'a aucune action nuisible pour un grand nombre d'usages.

d — Le *bicarbonate de potasse* doit être blanc et se dissoudre complètement dans l'eau; exposé à l'air humide, il ne doit pas être déliquescent et, en dissolution dans l'eau froide, il doit donner un *précipité blanc* avec le bichlorure de mercure (il ne doit pas contenir de sous-carbonate de potasse).

Du reste, on essaiera le *sous-carbonate* et le *bicarbonate de potasse* de la même manière que les potasses.

Les réactions 4,6,7,8 et 10 ne doivent pas avoir lieu; les réactions 1,2,3 et 9 ne doivent fournir que des résultats peu accentués pour le *carbonate de potasse purifié* et nuls pour le carbonate de potasse tout à fait pur.

Pour la détermination de la richesse des potasses, voyez en C dans ce chapitre (alcalimétrie). Pour le dosage des sels qui s'y trouvent par hasard ou qui y sont ajoutés avec intention, voyez en B, également dans ce chapitre (dosage et séparation des alcalis).

II. Potasse caustique. A l'état solide : hydrate de potasse ou pierre à cautère; à l'état de dissolution : *lessive caustique* (lessive des savonniers).

La potasse solide doit se dissoudre complètement dans l'eau et dans l'alcool, sans fournir de flocons jaunes (hydrate de

peroxyde de fer). La lessive des savonniers contient toujours des impuretés qui proviennent de la potasse (carbonate de potasse) employée pour sa préparation.

Les solutions de cette substance mélangées avec de l'acide chlorhydrique ne doivent pas faire effervescence. — *Acide carbonique*.

Du reste, on exécutera tous les essais qui viennent d'être indiqués au sujet des potasses.

Pour la détermination de la richesse de la potasse caustique, voyez en C, dans ce chapitre et le premier appendice (méthodes aréométriques).

III. Sulfate de potasse. Le sulfate neutre doit être incolore et se dissoudre complètement dans l'eau, il ne doit pas rougir le tournesol.

Recherche des substances, qui ordinairement altèrent sa pureté.

Il ne doit pas donner les réactions 2, 3 et 4, indiquées pour les potasses.

Si en outre sa solution, rendue acide, puis traitée par l'hydrogène sulfuré, fournit un précipité, cela indique la présence de certains *sels métalliques* (on essaiera d'une manière plus précise, d'après le chap. III).

A l'exception de la réaction acide, le *bisulfate* de potasse doit avoir les mêmes propriétés.

IV. Chlorate de potasse. Ses cristaux blancs, lamelleux ne doivent pas attirer l'humidité atmosphérique ; ils ne doivent pas avoir de réaction acide ou alcaline.

Recherche des substances, qui ordinairement altèrent sa pureté.

On essaiera, comme cela est indiqué en 1, 2 et 3 pour les potasses, s'il contient de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique et de la soude. La réaction de l'acide chlorhydrique manquera rarement (on peut ne pas faire attention à des quantités insignifiantes de chlorure de potassium). — On chauffe au rouge dans un creuset de platine un échantillon du sel, on dissout le résidu dans l'eau et la liqueur ainsi obtenue brunit le papier de curcuma, — présence des *azotates*.

On chauffe quelques grammes du sel dans une petite cornue, on dirige l'oxygène qui se dégage à travers une petite quantité d'eau distillée, puis à une portion de celle-ci on ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol et à une autre portion un peu de solution d'indigo : les deux liquides se décolorent, — présence de *chlore* (ce qui indique qu'il contient des hypochlorites).

V. **Hypochlorite de potasse**, voyez hypochlorite de soude et chlorure de chaux (chap. XVI).

VI. **Azotate de potasse** (salpêtre, salpêtre de potasse, nitre).

Il doit se dissoudre dans l'eau sans laisser de résidu, il ne doit pas attirer l'humidité atmosphérique.

Il faut avant tout distinguer si l'on a affaire à du salpêtre brut ou à du salpêtre raffiné. Le salpêtre brut des Indes orientales est blanc et contient en général moins d'impuretés que le salpêtre d'Europe, lequel a fréquemment une couleur jaunâtre.

Recherche des substances qui ordinairement altèrent sa pureté.

En suivant les indications données pour les potasses aux nos 1, 2 et 3, on recherchera d'abord l'*acide chlorhydrique* et l'*acide sulfurique*, pour savoir s'il ne contient pas du chlorure de potassium et des sulfates, puis la *soude*, qui s'y rencontre fréquemment sous forme d'azotate de soude ; cette dernière substance est quelquefois employée pour falsifier le salpêtre.

Dissous dans l'eau distillée, puis mélangé avec une solution de carbonate de soude, il donne un précipité blanc, — *chaux*, *magnésie* (on déterminera à quelle base on a affaire, en employant, pour reconnaître la première, de l'oxalate d'ammoniaque et, pour la seconde, du phosphate de soude ajouté dans la solution, préalablement mélangée avec un peu d'ammoniaque ; du reste, on ne doit pas mettre ces deux substances au nombre des impuretés, qui se rencontrent fréquemment).

Il est très-important, surtout pour la *fabrication de la poudre à tirer*, de pouvoir déterminer, à l'aide d'une méthode pas trop longue et d'une exécution facile, la *quantité* des substances, qui altèrent la pureté du salpêtre.

On a proposé beaucoup de méthodes basées sur les propriétés physiques et chimiques du salpêtre, et au moyen desquelles on peut éviter de faire une analyse complète. Ce sont les

Méthodes empiriques.

a — La méthode de *Riffaut*, qui est employée en France, repose sur le fait général suivant : une solution saturée d'un sel *a* ne peut plus dissoudre de ce sel, mais bien une nouvelle quantité d'un autre sel *b*. La solubilité du salpêtre augmente à mesure que la température s'élève ; la quantité de sel, qui sature un volume d'eau déterminé, change avec la température, c'est pourquoi on doit d'abord faire attention à ce que la solution soit saturée à la température à laquelle on opère.

On dissout dans l'eau 1,500 grammes de salpêtre pur, de manière à avoir une solution saturée à 12° centigrades. Il est bon de laisser dans le liquide un petit excès de salpêtre, afin qu'à une température plus élevée la saturation soit aussi complète. Pour essayer le salpêtre, on fait toujours deux expériences en même temps : on prend deux portions de chacune 400 grammes de salpêtre brut desséché, on les introduit dans des vases que l'on peut boucher et on les arrose avec 500 centimètres cubes de la solution de salpêtre pur ; on agite pendant 10 ou 15 minutes, on verse la dissolution sur un filtre, on ajoute encore 250 centimètres cubes de solution de salpêtre pur, et l'on opère de la même manière. On étale le filtre sur du papier buvard, on enlève le salpêtre qui s'y trouve, et on l'introduit dans le vase où s'est faite l'opération précédente ; on place celui-là sur un bain de sable et on le dessèche jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids. On ajoute 2 p. 100 à la perte de poids éprouvée par le salpêtre essayé, et le résultat obtenu est considéré comme représentant la proportion des sels étrangers. (Pendant que l'on filtre, que l'on agite et que l'on dessèche la poudre humide, il s'évapore de l'eau et il se sépare un peu de salpêtre de la solution pure, dont la quantité s'élève à environ 2 p. 100.)

Cette méthode ne mérite en aucune façon d'avoir été employée d'une manière aussi générale. Comme beaucoup de raisons le font supposer, et il est impossible de faire cesser complètement ces causes d'erreur, elle donne des résultats inexacts ; les variations, qui se produisent, lorsqu'on expérimente avec des

mélanges de salpêtre pur et de sel marin, donnent lieu à des erreurs qui, d'après *Werther*, s'élèvent quelquefois jusqu'à 2 1/2 p. 100.

b — Le procédé proposé par *Anthon* peut être regardé comme une modification de la méthode précédente; cependant il ne peut servir que pour l'essai du salpêtre mélangé avec de l'azotate de soude. *Anthon* détermine le poids spécifique d'une solution saturée à une température déterminée. La température, qu'il considère comme la plus convenable, est celle de $13^{\circ} \text{R} = 16^{\circ},25$ centigrades. En ajoutant à du salpêtre 1, 2, 3, etc., p. 100 de nitrate de soude et en préparant avec ces mélanges des dissolutions saturées à la température indiquée, il trouva des différences de densité très-importantes. Mais ces différences sont beaucoup plus grandes, si l'on ne fait dissoudre les substances que dans une petite quantité d'eau; il est vrai que *Anthon* recommande d'ajouter ce liquide en proportion telle que son poids soit exactement égal à la moitié de celui du sel, d'agiter avec soin, de donner à la dissolution la température de $16^{\circ},5$ centigrades, soit en refroidissant, soit en chauffant, et d'essayer la liqueur, lorsqu'elle est limpide. En procédant de cette manière, on a l'avantage d'obtenir une dissolution contenant une quantité de nitrate de soude proportionnellement plus grande que celle qui correspond à la richesse centésimale du mélange, parce que les sels solides et l'eau sont dans des proportions telles que tout le salpêtre ne peut pas être dissous, mais la solution concentrée de ce dernier corps est capable de dissoudre tout l'azotate de soude, si celui-ci n'est pas en quantité trop grande (pas au-dessus de 47 p. 100). — Cette méthode est par conséquent une méthode aréométrique, et elle sera décrite avec plus de détails dans l'appendice (méthodes aréométriques).

c — En Autriche on emploie un procédé indiqué par *Huss*. Il repose sur ce principe : la solubilité du salpêtre dans l'eau diminue à mesure que la température s'abaisse, ou, ce qui est la même chose, lorsqu'une dissolution chaude contenant une quantité connue de salpêtre brut se refroidit, la séparation du salpêtre solide arrive plus ou moins promptement. L'observation du degré de la température à laquelle commence la séparation des cristaux sert à déterminer la richesse du sel analysé en salpêtre pur. La table suivante indique quelle quantité de salpêtre pur contient une dissolution (qu'il faut avoir soin d'agiter pendant toute la durée de l'expérience), composée de 100 parties

d'eau distillée, et de 40 parties en poids (grammes) de salpêtre brut et qui commence à cristalliser à une température déterminée, laquelle est indiquée en degrés et quarts de degrés (entre 8° et 20°) de l'échelle du thermomètre Réaumur.

Werther a essayé cette méthode et il la rejette comme donnant des résultats inexacts. Mais elle a de nouveau été mise en vigueur par *Toel*, qui avance qu'elle est suffisamment exacte, si l'on prend les précautions suivantes :

1° Remplacer l'eau qui s'évapore pendant qu'on fait la dissolution (on pèse les 40 grammes de salpêtre et les 100 grammes d'eau à 50° avec le thermomètre, on dissout, on pèse de nouveau et on ajoute de l'eau, s'il s'en est évaporé).

2° Enlever les matières insolubles (on filtre le liquide avant qu'il ait atteint le degré où il doit cristalliser, et on se sert de la première moitié du liquide filtré pour déterminer le point de cristallisation).

3° Contrôler la température indiquée par le thermomètre avec une solution de salpêtre parfaitement pur et des dissolutions de mélanges salins dont la richesse est exactement connue. — De nouvelles recherches sont nécessaires pour savoir si ces améliorations sont bien suffisantes pour donner à ce procédé tout le degré d'exactitude désirable. Mais il y a toujours à objecter à cette méthode que la quantité de salpêtre, qui sature une certaine quantité d'eau à une température donnée, n'est plus la même, si le salpêtre contient du sel marin (c'est-à-dire que le salpêtre est plus facilement soluble dans une dissolution de sel marin que dans l'eau pure et il cristallise moins promptement dans les liqueurs qui renferment du sel marin que dans celles qui en sont exemptes). Si cependant d'autres inexactitudes n'étaient pas inhérentes à cette manière de procéder, on pourrait négliger cette cause d'erreur, parce que, si l'on essaie d'éliminer le sel marin d'un salpêtre, il est impossible de ne pas enlever en même temps une certaine quantité de salpêtre, de telle sorte qu'en définitive la méthode (en supposant qu'elle soit exacte) indiquerait toujours la richesse en salpêtre pur que l'on peut obtenir par purification.

Table de Huss.

TEMPÉRATURE THERM. RÉAUMUR.	100 PARTIES DE LA SOLUTION contiennent EN SALPÊTRE	100 PARTIES DU SALPÊTRE ESSAYÉ contiennent EN SALPÊTRE PUR	TEMPÉRATURE THERM. RÉAUMUR.	100 PARTIES DE LA SOLUTION contiennent EN SALPÊTRE	100 PARTIES DU SALPÊTRE ESSAYÉ contiennent EN SALPÊTRE PUR
+8°	22,27	55,7	+14,25°	30,00	75
8,25	22,53	56,3	14,50	30,36	75,9
8,50	22,80	57,0	14,75	30,72	76,8
8,75	23,08	57,7	15	31,09	77,7
9	23,36	58,4	15,25	31,46	78,6
9,25	23,64	59,1	15,50	31,83	79,6
9,50	23,92	59,8	15,75	32,21	80,5
9,75	24,21	60,5	16	32,59	81,5
10	24,51	61,3	16,25	32,97	82,4
10,25	24,81	62	16,50	33,36	83,4
10,50	25,12	62,8	16,75	33,75	84,4
10,75	25,41	63,5	17	34,15	85,4
11	25,71	64,3	17,25	34,55	86,4
11,25	26,02	65	17,50	34,90	87,4
11,50	26,32	65,8	17,75	35,38	88,4
11,75	26,64	66,6	18	35,81	89,5
12	26,96	67,4	18,25	36,25	90,6
12,25	27,28	68,2	18,50	36,70	91,7
12,50	27,61	69	18,75	37,15	92,9
12,75	27,94	69,8	19	37,61	94
13	28,27	70,7	19,25	38,08	95,2
13,25	28,61	71,5	19,50	38,55	96,4
13,50	28,95	72,4	19,75	39,03	97,6
13,75	29,30	73,2	20	39,51	98,8
14	29,65	74,1	20,25	40	100

d — Un autre procédé d'une exécution rapide, mais tout à fait inexact, a été introduit en Suède par *G. Schwarz*. Il repose sur le fait suivant : après qu'il a été fondu et qu'il est revenu à l'état solide, le salpêtre donne, lorsqu'on le brise, des surfaces rayonnées dont les rayons sont d'autant plus apparents que le sel est plus pur. Une proportion de chlorure de sodium allant jusqu'à 2 1/2 p. 100 ajoutée au salpêtre détruit presque complètement la structure rayonnée de ce dernier sel. Mais les gradations intermédiaires sont si peu caractéristiques qu'il est impossible de se former une opinion positive sur la proportion de sel

marin qu'il peut contenir, et de très-petites quantités de ce corps ont une action tellement considérable qu'un salpêtre brut reconnu par ce moyen comme de qualité inférieure peut cependant ne pas être une mauvaise espèce.

e — La propriété que possède l'azotate de soude d'attirer l'humidité sert aussi pour reconnaître la présence de ce sel dans le salpêtre, de même que pour en déterminer la quantité approximative. Du salpêtre pur exposé sous une cloche, où se trouvait une capsule contenant de l'eau, était resté pendant quatorze jours sans attirer d'humidité, tandis qu'un autre échantillon placé pendant le même espace de temps, dans les mêmes circonstances, mais additionné de :

0,5; 1, 3, 5, 10 p. 100 d'azotate de soude avait absorbé :

2, 4; $\frac{4}{10}$, 12, 19 p. 100 d'humidité.

Cette petite table peut être employée pour évaluer approximativement la quantité d'azotate de soude que peut contenir le salpêtre brut.

Méthodes chimiques.

a — *Méthode de Gay-Lussac* : on mélange un échantillon pesé du salpêtre à essayer avec $\frac{1}{4}$ de partie de charbon de bois et 4 parties de chlorure de sodium (on ajoute ce dernier sel, afin que l'action du salpêtre sur le charbon ne soit pas aussi violente), et on fond le tout dans une cuiller de fer. Le sel marin ne subit pas d'altération, mais l'azotate de potasse est transformé en carbonate. On traite la masse par l'eau bouillante, et l'on essaie la dissolution par les procédés alcalimétriques (voyez C, dans ce chapitre, alcalimétrie). Plus on trouve de carbonate de potasse, plus l'échantillon contenait de salpêtre pur. Abstraction faite de la nécessité d'un peu d'habitude, cette méthode est imparfaite, parce que l'azotate de soude entre dans le résultat sous forme de salpêtre.

b — On a proposé de mesurer la pureté du salpêtre en déterminant la quantité d'acide azotique qu'il renferme. La meilleure méthode à employer dans ce cas est celle de *Reich*, décrite chap. VI, pour le dosage de l'acide azotique.

De même que celle de *Gay-Lussac*, cette méthode est défectueuse, parce qu'elle ne convient que pour trouver la quantité d'acide azotique et qu'elle ne donne aucune notion sur la proportion de base, qui entre dans le salpêtre analysé, de telle

sorte que ce dernier peut être falsifié avec de l'azotate de soude, sans qu'il soit possible d'être renseigné à ce sujet, en opérant comme il vient d'être dit.

c — Il est préférable de *déterminer la quantité* des substances, qui peuvent altérer la pureté du salpêtre brut, ou bien qui y sont ajoutées avec intention.

Cette opération s'exécute assez simplement de la manière suivante.

Dans tous les essais, il faut avoir soin de prélever des échantillons dans différents points de la masse totale, puis, après les avoir pulvérisés et mélangés, on procède comme il suit :

1° On pèse 5 à 10 grammes de la poudre, on les chauffe dans le bain d'air à 120° centigrades (chap. I), on pèse de nouveau, on dessèche encore, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de diminution de poids. On note la perte éprouvée, puis on calcule à combien elle s'élève pour 100 parties, et l'on inscrit le résultat obtenu sous le titre d'*humidité*.

2° On dissout la poudre desséchée dans de l'eau distillée, on verse sur un filtre préalablement desséché et pesé, on lave avec de l'eau bouillante, on dessèche dans un bain d'air à 120° le filtre avec le résidu, on pèse et, le résultat trouvé, le poids du filtre déduit, indique le poids du résidu. Celui-ci peut être constitué par de l'alumine, du sable, de l'oxyde de fer, des matières d'emballage, etc., et, d'après *Werther*, il peut, dans le salpêtre des Indes orientales, s'élever jusqu'à 5 p. 100.

3° On étend la dissolution exactement à 500 centimètres cubes, ou bien, si avec l'eau de lavage elle occupe un volume plus considérable, on l'évapore, on la refroidit, puis on l'introduit dans une éprouvette graduée, et, en ajoutant de l'eau, on la ramène au volume indiqué.

Cela fait, on prélève sur le liquide des portions de 100 centimètres cubes exactement mesurées, avec lesquelles on opère les dosages suivants, et l'on multiplie par 5 les résultats obtenus.

4° On dose le *chlore* par la méthode des volumes, comme il est indiqué pour l'acide chlorhydrique (chap. VI). On l'inscrit dans l'analyse à l'état de chlorure de sodium.

5° L'*acide sulfurique* (si l'on a constaté sa présence en faisant l'essai qualitatif) peut aussi être dosé par l'analyse volumétrique, en suivant les indications données dans le chap. VI, au sujet de cet acide.

6° On déterminera la *chaux* par la méthode volumétrique,

décrite pour cette substance dans le chap. VIII, et on l'inscrira dans l'analyse sous forme d'azotate de chaux.

7° On dosera la *magnésie* (si sa présence est accusée par l'analyse qualitative) d'après le procédé indiqué dans le chap. VIII, pour les combinaisons de cette terre; on la représentera également à l'état d'azotate.

8° Ce qui reste de la quantité de salpêtre brut prélevée pour l'analyse, après en avoir retranché toutes les substances que l'on vient de doser, est considéré comme de l'azotate de potasse.

Il est vrai que par ce procédé on ne découvre pas si le salpêtre est falsifié avec de l'azotate de soude. D'après les assertions de différents auteurs dignes de confiance, ce dernier sel ne se rencontre pas dans le salpêtre des Indes orientales, s'il n'y a pas été ajouté par les commerçants intermédiaires. Si, d'après les indices fournis par l'analyse qualitative, on considère qu'il est nécessaire de déterminer la quantité d'azotate de soude, on pourra, suivant le degré d'exactitude désiré, employer l'une des méthodes empiriques (surtout *a*, *b*, etc.) précédentes, ou bien le procédé indiqué plus loin (dans ce chapitre), lequel donne seul un résultat exact (dosage de la soude, et sa séparation d'avec la potasse).

Dans certaines circonstances, les résultats suivants d'expériences faites par *Werther* peuvent être mis à profit pour simplifier la recherche.

1° Dans un très-grand nombre d'échantillons de salpêtre brut, il trouva que les quantités de chlorure de sodium et de chlorure de potassium étaient dans le rapport suivant : $1/3$ (NaCl) : $2/3$ (KCl), et de la proportion de chlore trouvée dans l'analyse, il déduit les métaux en se basant sur le rapport précédent.

2° Il est plus important, du moins dans le salpêtre des Indes orientales, de déterminer la proportion des terres alcalines que de doser l'acide sulfurique, qui ne s'y rencontre qu'en très-petite quantité. Dans la plupart des cas, la *magnésie* s'y trouve en proportion à peu près aussi grande que la chaux, et, en général, on ne commet pas une très-grande erreur en les dosant toutes les deux ensemble, et, en comptant la moitié comme de la *magnésie*, et l'autre moitié comme de la chaux.

VII. **Iodure de potassium.** — Il doit être blanc, complètement soluble dans l'eau et l'alcool; il ne doit pas rougir trop fortement le papier de curcuma, et il ne doit être déliquescent que dans l'air très-humide.

**Recherche des substances, qui ordinairement altèrent sa pureté
et qui servent à le falsifier.**

1° Arrosé avec un acide, de l'acide sulfurique étendu, il donne lieu à une effervescence (il possède en outre une réaction alcaline), — présence du *carbonate de potasse*.

2° Sa dissolution, mélangée avec un peu d'empois d'amidon et d'acide sulfurique étendu, colore l'amidon en bleu, — présence des *iodates*.

3° Sa dissolution, additionnée d'acide chlorhydrique étendu, puis traitée par le chlorure de baryum, donne un précipité blanc, — *sulfates*.

4° Le précipité, que fournit sa dissolution avec l'azotate d'argent, après avoir été rassemblé et lavé, se dissout dans l'ammoniac et en est de nouveau séparé par l'acide sulfurique étendu sous forme d'un précipité blanc, — *chlorures de potassium et de sodium*.

5° Dans un tube d'essai, on le mélange avec de l'acide sulfurique étendu, on maintient au-dessus du tube une bande de papier d'acétate neutre de plomb, et, si celle-ci brunit, cela indique un *dégagement d'hydrogène sulfuré* dû à la présence de *sulfures alcalins métalliques*. (En ajoutant une toute petite quantité de protochlorure d'étain, on obtient une coloration brune, lorsque le sel analysé renferme du sulfure de potassium ou du sulfure de sodium.)

Pour le dosage de l'iode contenu dans l'iodure de potassium, voyez iode, chap. V.

VIII. Cyanure de potassium. — Fraîchement préparé, il est inodore; lorsqu'il a pris de l'humidité, il dégage une odeur d'acide cyanhydrique, il a une réaction alcaline, il est incolore, soluble dans l'eau; sa solution se décompose promptement; il est peu soluble dans l'esprit-de-vin fort; mais plus soluble dans l'esprit-de-vin faible.

**Recherche des substances qui ordinairement altèrent
sa pureté.**

1° Mélangé avec de l'esprit-de-vin aqueux, il laisse un résidu soluble dans l'eau et faisant effervescence avec les acides, — présence des *carbonates alcalins*.

2° Mélangé avec une solution d'acétate neutre de plomb, il donne un précipité brun sale, — *sulfure de potassium* ou de *sodium*.

3° Acidifié avec de l'acide chlorhydrique, puis additionné de chlorure de baryum, il donne un précipité insoluble dans l'eau et les acides, — *sulfates*.

4° On mélange le sel solide avec un peu d'azotate d'ammoniaque pur et 3 fois son poids de carbonate de la même base, on chauffe dans un creuset de porcelaine, jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille, on dissout dans l'eau, on ajoute de l'acide azotique et de l'azotate d'argent : il se forme un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque, — présence du *chlorure de potassium* ou de *sodium*.

5° On le dissout dans l'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique et du protochlorure de cuivre, et le précipité formé n'est pas blanc, mais rougeâtre, — *prussiate de potasse*.

6° Mélangé avec du sulfate de protoxyde de fer (exempt de sel de peroxyde), il donne un précipité qui n'est pas rougeâtre, mais bleu et insoluble dans un excès de cyanure de potassium, — *prussiate de potasse*.

7° Traité par l'acide chlorhydrique et le perchlorure de fer, il donne naissance à une coloration rouge, — *sulfocyanure de potassium*.

8° On le sature avec de l'acide chlorhydrique, on évapore la solution, puis on reprend par l'eau, et il reste un résidu insoluble, — *acide silicique* (on essaiera d'une manière plus précise).

9° On le dissout dans de l'alcool d'un poids spécifique de 0,84, on mélange avec de l'acide chlorhydrique, et il se produit une effervescence, — *cyanate de potasse*.

10° Chauffé au rouge dans un creuset de porcelaine, il prend une coloration noire, — *formiate de potasse*.

Pour le dosage du cyanure de potassium, voyez, chap. X : Prussiate de potasse.

IX. Oxalates de potasse.

a — *Oxalate neutre*. La dissolution de ce sel ne doit pas rougir le tournesol ; pour le reste, voyez le sel suivant.

b — *Bioxalate de potasse* (sel d'oseille). Lorsqu'on le chauffe ou lorsqu'on le mélange avec de l'acide sulfurique, il ne doit pas noircir (cela indiquerait la présence du bitartrate de potasse, qui quelquefois est employé pour le falsifier, ou bien d'un

autre sel à acide organique). Si l'on prend deux parties égales de bioxalate de potasse, puis, si l'on en chauffe une au rouge dans un creuset de platine, jusqu'à décomposition complète de l'acide oxalique, si l'on dissout le résidu dans l'eau, et enfin, si l'on ajoute ce liquide à la dissolution de l'autre partie du sel, le mélange qui en résulte doit être neutre ; si, au contraire, il est acide, cela indique (si l'on n'a pas découvert d'autres acides) la présence du *quadroxalate de potasse*.

On recherche l'*acide sulfurique* et le *chlore*, en suivant les indications données par le carbonate de potasse.

c — Quadroxalate de potasse. Il doit se comporter de la même manière que le précédent, avec cette différence que 3 parties chauffées au rouge, dissoutes, puis mélangées avec la solution, d'une seule partie du même sel non décomposé doivent donner une liqueur neutre.

Pour le dosage de l'acide oxalique, voyez, chap. VI ; pour celui de la potasse, voyez B, dans ce chapitre.

X. **Tartrates de potasse.**

a — Tartrate neutre. Il doit être blanc et se dissoudre dans son poids d'eau à la température ordinaire. Sa dissolution ne doit pas réagir sur le papier de tournesol bleu (il ne doit pas contenir de crème de tartre).

La recherche de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique ou de leurs sels s'exécute comme pour le carbonate de potasse.

En outre, si sa dissolution préalablement acidifiée et séparée par décantation du bitartrate de potasse précipité, puis additionnée d'hydrogène sulfuré, se colore ou donne un précipité, cela indique la présence, soit du *cuivre*, soit de l'*étain*, ou du *plomb* (on recherchera à quel métal on a affaire).

b — Bitartrate (crème de tartre). Il se dissout difficilement dans l'eau froidé, et il est plus difficilement soluble que le sel précédent, même dans l'eau bouillante. Comme pour le tartrate neutre, on recherchera s'il renferme des combinaisons de chlore et d'acide sulfurique ainsi que des métaux. Un morceau de fil de fer bien décapé, plongé dans sa dissolution, ne doit pas devenir rouge (cuivre). Le bitartrate de potasse, même celui qui a été purifié, renferme *souvent* du *tartrate de chaux* que l'on reconnaît au trouble qu'occasionne l'oxalate d'ammoniaque dans la dissolution du sel analysé.

c — Tartre brut. C'est la croûte qui se dépose dans les tonneaux où l'on conserve le vin ou bien c'est un produit que l'on

extrait du marc de raisin ou de la lie du vin et qui, à côté du bitartrate de potasse, renferme *toujours des substances étrangères*.

Le tartrate de chaux se rencontre en petite quantité dans la plupart des espèces de tartre, mais, dans quelques-unes, sa proportion peut aller jusqu'à 46 p. 100 (tartres de Bordeaux et d'Espagne, d'après *Scheurer-Kestner*), tandis que dans d'autres espèces peu nombreuses, il manque complètement (tartres de Toscane). On y trouve en outre des particules de lie, de la matière colorante, des fragments de bois. Quelquefois il s'y rencontre du soufre (provenant du soufrage des tonneaux), du gypse (employé dans quelques endroits comme moyen de clarification), du sable et de l'argile, du carbonate de chaux; ces substances, lorsqu'elles se trouvent en petite quantité, peuvent être introduites dans le vin par les raisins et de ce liquide passer dans le tartre ou bien encore elles peuvent être mélangées avec ce dernier, dans l'intention de tromper.

Pour *rechercher* et *doser* les substances, qui viennent d'être nommées, on procède comme il suit :

1° On fait bouillir le tartre à essayer avec de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, on lave avec de l'eau bouillante et un peu d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. Il reste un résidu qui peut être constitué par du *sable*, de l'*argile*, du *soufre*, des *fragments de bois*, des *particules de lie*. On détermine le poids de ce résidu bien desséché et on l'examine à la loupe. Lorsqu'on le chauffe au rouge, le sable et l'argile restent, le soufre, les particules de bois et de lie brûlent. Le soufre se reconnaît facilement à l'odeur, qui se dégage pendant cette opération. Si l'on veut le doser, on procède d'après le chap. V : soufre.

2°. *a* — On chauffe au rouge une quantité pesée de tartre, on épuise le résidu avec de l'eau, on arrose la partie insoluble avec de l'acide azotique normal et enfin on titre avec la lessive normale de soude; on connaît de cette manière la quantité totale du *carbonate de chaux* et dans cette quantité se trouve comprise la proportion de sel calcaire qui existait sous forme de *tartrate*, de même que celle qui *était primitivement à l'état de carbonate de chaux*.

b — La méthode la plus facile pour déterminer ce dernier corps consiste à doser l'acide carbonique (voyez : carbonate de chaux, chap. VIII); on calcule le carbonate de chaux, qui correspond à cet acide et on le retranche de la quantité

totale trouvée précédemment. On détermine le tartrate de chaux au moyen de l'équation suivante : $x = \frac{130 \times \text{CaO,CO}^2 \text{ restant}}{50}$

dans laquelle 130 représente l'équivalent du tartrate de chaux, 50 celui du carbonate de la même base et x la quantité de tartrate de chaux cherchée.

3° On dissout le tartre dans l'acide chlorhydrique étendu, on filtre et on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque et de l'ammoniaque caustique; toute la chaux est ainsi précipitée sous forme d'oxalate, que cette base se trouve dans le sel analysé à l'état de sulfure, de carbonate ou de tartrate. En retranchant le carbonate calcaire, dosé d'après 2°. α , de l'oxalate de chaux transformé en carbonate par la calcination, on obtient sous forme de carbonate de chaux la quantité qui se trouvait à l'état de gypse. Les équivalents de ces derniers corps sont entre eux comme 50 : 95.

Le précipité que produit le réactif de l'acide sulfurique (chlorure de baryum, mélangé avec le tartre dissous dans un excès d'acide chlorhydrique) ne suffit pas pour permettre de conclure que le tartre contient du gypse, parce que le jus des raisins renferme aussi des sulfates. Si l'on dose l'acide sulfurique d'après le chap. VI, pour déduire de la proportion de ce corps celle du sulfate de chaux, on obtient, pour les raisons que l'on vient d'indiquer, une quantité de gypse un peu trop grande.

La valeur du tartre brut est basée sur sa richesse en acide tartrique et par conséquent en bitartrate de potasse et en tartrate de chaux. On obtient, lorsqu'on effectue le dosage du carbonate de chaux (2°. α) une dissolution contenant, transformée en carbonate, la potasse qui se trouvait dans le tartre sous forme de tartrate. En traitant ce liquide avec une quantité connue et en excès d'acide azotique, puis en déterminant l'acide non employé, on peut arriver à connaître le carbonate de potasse (voyez C, dans ce chapitre). L'équivalent de ce dernier corps étant à celui du bitartrate de potasse comme 69 : 188, il est facile de calculer la richesse du tartre analysé en bitartrate de potasse.

Si l'on a déterminé, d'après la méthode précédente, la quantité de tartrate de chaux ($2\text{CaO, C}^8\text{H}^4\text{O}^{10} + 8\text{HO}$) et celle du tartrate acide de potasse ($\text{KO, C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}, \text{HO}$), on peut en déduire avec facilité la proportion d'acide tartrique. 109 de tartrate acide de potasse correspondent à 74,9 d'acide tartrique cristallisé ($\text{C}^8\text{H}^6\text{O}^{12}$) et 100 de tartrate de chaux à 57,67 du même acide.

XI, Chromate de potasse. Voyez combinaisons du chrome.

On reconnaît les combinaisons de la potasse aux réactions suivantes :

Les sels solubles, s'ils ne sont pas trop étendus, donnent avec le chlorure de platine des précipités jaunes de chlorure de platine et de potassium, avec l'acide tartrique des précipités blancs granuleux de bitartrate de potasse. Ils colorent la flamme du chalumeau en violet, s'ils ne sont pas mélangés avec des sels de soude.

Pour le dosage des sels de potasse voyez B, dans ce chapitre.

§ 42. Soude et ses combinaisons.

I. Carbonates de soude.

a — Carbonate neutre (soude). L'essai de la soude brute se fait plutôt dans les fabriques que dans le commerce. On peut avoir à essayer la lessive brute de cette substance, aussi bien que la partie insoluble et l'eau-mère. Comme tous ces produits se modifient au contact de l'air, il est important de les conserver dans des vases bien fermés. Les espèces de soude, que l'on rencontre dans le commerce, sont le sel de soude, qui ne doit contenir qu'une petite quantité d'eau, et la soude cristallisée renfermant environ 63 p. 100 d'eau. Les cristaux de soude sont les plus purs des produits précédents, bien qu'ils ne soient pas constitués par du carbonate de soude tout à fait pur; le sel de soude peut contenir toutes les combinaisons, qui se trouvent dans la soude brute et qui sont solubles dans la lessive alcaline; la lessive brute renferme les mêmes matières que le sel de soude et en outre celles qui existent dans l'eau-mère; enfin, dans la soude brute et dans le résidu qu'elle laisse, on rencontre toutes les matières premières employées pour sa fabrication, ainsi que les produits intermédiaires qui se forment pendant cette opération.

Dans la *soude brute* on a trouvé :

a — Combinaisons de soude : 1° soude caustique; 2° sulfate de soude; 3° carbonate de soude; 4° chlorure de sodium et 5° sulfure de sodium.

b — Combinaisons de chaux : 6° chaux caustique; 7° carbonate de chaux; 8° sulfure de calcium; 9° hyposulfite de chaux; 10° sulfite de chaux; 11° sulfate de chaux (qui se forme dans le produit exposé pendant longtemps au contact de l'air).

c — Combinaisons de magnésie (provenant de la chaux employée) : 12° magnésie; 13° sulfate de magnésie; 14° silicate de magnésic.

d — Combinaisons de fer : 15° sulfure de fer; 16° oxyde de fer.

e — Enfin, 17° de l'alumine; 18° de l'acide silicique; 19° du sable; 20° du charbon et des traces d'outremer.

Fréquemment aussi elle contient des composés du cyanogène.

Dans la *lessive brute*, on peut rencontrer les combinaisons *a*, 1° à 5°, en outre les différents degrés d'oxydation de 5°, notamment l'hyposulfite et le sulfite de soude ainsi que du cyanure de sodium; les combinaisons *b*, 6° à 11° et enfin de la silice et de l'alumine peuvent aussi y être trouvées.

L'*eau-mère* contient les mêmes corps, mais la soude caustique et le sulfure de sodium y dominant.

Le *résidu insoluble* renferme principalement les composés de *b*, 6° à 11°, de plus les corps 12° et 14° et tous les autres corps insolubles ainsi que des petites quantités des substances comprises entre les n° 1 et 5.

Le *sel* et les *cristaux de soude* contiennent, indépendamment du carbonate de soude, surtout les combinaisons *a*, 1° à 5°; des traces des composés de chaux, d'alumine et d'acide silicique peuvent aussi s'y rencontrer.

Pour *rechercher* les substances, qui viennent d'être nommées, on procède comme il suit :

1° On ajoute de l'acide chlorhydrique : il se dégage une odeur de soufre brûlé (*acide sulfureux*) : si ce phénomène est accompagné d'un dépôt de soufre (*acide hyposulfureux*), il se peut, qu'à côté de l'un de ces acides, il y ait aussi de l'*hydrogène sulfuré*, auquel on doit attribuer le précipité de soufre.

2° On ajoute de l'acétate de plomb, la liqueur se trouble, devient brune et en même temps il se forme un précipité blanc, — *hydrogène sulfuré, sulfure de sodium, sulfure de calcium*; la présence de ces corps est encore dénotée, si une bande de papier d'acétate de plomb humide suspendue dans un flacon bouché et renfermant la substance arrosée avec de l'acide chlorhydrique, prend une coloration brune.

3° On verse du sulfate de zinc (s'il y a de l'hydrogène sulfuré ou un sulfure métallique), on filtre, on mélange avec de l'azotate d'argent, et, la liqueur étant soumise à l'ébullition, le précipité devient brun, par suite de la formation de sulfure d'argent, — *acide hyposulfureux*; il devient noir, et dans ce cas il est constitué par de l'argent métallique, — *acide sulfureux*.

4° On sature la solution avec de l'acide acétique, jusqu'à réaction acide faible, on ajoute un mélange de sulfate de zinc et de quelques gouttes de nitroprussiate de soude, et une colo-

ration rouge apparaît immédiatement, ou bien après l'addition de quelques gouttes de prussiate de potasse, — *acide sulfureux*.

5° On mélange la solution sursaturée par l'acide azotique, avec du nitrate d'argent, et il se forme un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque, — *chlorure de sodium*.

6° On sature avec de l'acide chlorhydrique étendu. On ajoute un sel de protoxyde de fer (par exemple, du sulfate, qui a été exposé à l'air), puis de l'acide chlorhydrique et il se produit une coloration bleue ou verte, — *cyanoferrure de sodium*.

7° On sursature avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute du chlorure de platine, et il se forme un précipité jaune, — *sels de potasse*.

8° On recherchera la *soude caustique*, suivant le procédé indiqué pour découvrir la potasse caustique.

9° Le *carbonate de chaux* et (plus rarement) le *carbonate de magnésie*, qui à la vérité ne s'y trouvent qu'en petite quantité, sont difficilement découverts par dissolution, parce qu'ils sont un peu solubles dans la solution de carbonate de soude. On reconnaît la chaux au précipité qu'elle donne avec l'*acide oxalique*.

Ordinairement la plupart de ces substances se rencontrent dans la soude du commerce. Le sel que l'on vend sous le nom de *carbonate de soude* (natron carbonicum) doit en être exempt, de même que le

f — *Bicarbonate de soude*, qui en outre ne doit pas contenir de *carbonate neutre* et de *sesquicarbonate de soude* ; il ne doit pas par conséquent brunir le papier de curcuma ; traité par une dissolution étendue de bichlorure de mercure (sublimé corrosif), il doit tout au plus se troubler, et, avec une dissolution concentrée du même sel, donner un précipité, d'abord blanc, et ne se colorant en rouge-brun que peu à peu. Le carbonate neutre et le sesquicarbonate fournissent avec ce réactif un précipité brun rougeâtre, qui apparaît immédiatement.

II. **Soude caustique.** Elle se rencontre maintenant assez fréquemment dans le commerce ; celle qui est préparée directement à l'aide de la lessive brute de soude est très-employée et se vend beaucoup, notamment en Angleterre, et elle peut contenir toutes les substances qui se trouvent dans la soude brute. Pour rechercher la présence des *acides hyposulfureux* et *sulfureux*, du *sulfate de soude*, ainsi que du *chlorure*, du *cyanure* et du *sulfure de sodium*, on peut procéder de la même manière que pour la soude (carbonate de soude). On fera en outre les essais suivants :

1° On ajoute de l'acide chlorhydrique et il se produit une effervescence, — *carbonate de soude*.

2° On sature avec le même acide, on ajoute un peu de solution d'indigo, on chauffe, et la liqueur se décolore, — *azotate de soude* (pour décomposer par fusion les combinaisons sulfurées, on ajoute souvent de l'azotate de soude).

Pour la détermination de la *richesse* de la soude du commerce, du carbonate de soude et de la soude caustique, voyez **C**, alcalimétrie (dans ce chapitre); pour l'essai des lessives de soude, voyez aussi l'appendice, méthodes aréométriques.

Il peut être nécessaire, par exemple, dans les fabriques, d'exécuter l'analyse quantitative de la soude brute, des eaux-mères, etc.; la marche à suivre pour les déterminations les plus importantes est la suivante :

1° Dosage de l'eau dans le mélange solide ou dans les dissolutions, on évapore, on dessèche le résidu à 140° et l'on pèse.

2° Dosage des *parties insolubles* dans l'eau : on épuise par l'eau bouillante, on dessèche et l'on pèse le résidu, qui lui-même peut être soumis à l'analyse.

3° On dose les *terres alcalines*, le fer, l'alumine, et l'acide silicique, en dissolvant la substance, sursaturant par l'acide chlorhydrique et procédant d'après les méthodes de séparation et de dosage indiquées pour les groupes dans lesquels ces corps se trouvent compris (chap. VI, VIII, IX, X).

4° On dose l'*alcali*, en sursaturant la partie soluble dans l'eau avec de l'acide azotique normal ajouté en quantité connue et déterminant l'excès d'acide suivant C, dans ce chapitre (le sulfure de sodium s'y trouve compris).

5° On dose l'*hydrogène sulfuré* au moyen de la dissolution d'iode, d'après le chap. VI.

Pour le dosage du *sulfure de sodium*, Verstraet indique le procédé suivant, basé sur l'emploi d'une solution normale d'azotate de cuivre et d'ammoniaque. Pour préparer cette liqueur, on dissout 9^{gr},737 de cuivre métallique dans à peu près 40 grammes d'acide azotique, on chasse par l'ébullition les dernières traces d'acide azoteux, on ajoute 180 à 200 grammes d'ammoniaque et l'on étend avec de l'eau, de manière à avoir un litre de liquide. Chaque centimètre cube représente 0^{gr},01 de monosulfure de sodium pur et sec. Il faut avoir soin de n'employer pour cette préparation que des réactifs tout à fait purs, le cuivre doit se dissoudre complètement dans l'acide azotique et il

ne doit pas donner de précipité lorsqu'on ajoute l'ammoniaque.

Voici maintenant comment on opère avec cette liqueur : on pèse 10 grammes de la soude brute à essayer, on les pulvérise grossièrement, on les arrose avec 250 centimètres cubes d'eau, on laisse digérer pendant 1 heure, en agitant fréquemment, et l'on filtre, pour séparer le résidu insoluble. On prend pour l'analyse 50 centimètres cubes (qui correspondent à 2 grammes de soude brute) du liquide filtré et on les verse dans un petit ballon ayant environ 150 centimètres cubes de capacité : on ajoute 25 à 30 grammes d'ammoniaque, on chauffe à l'ébullition et, à l'aide d'une burette divisée en dixièmes de centimètre cube, on fait couler la solution normale d'azotate de cuivre et d'ammoniaque dans la liqueur bouillante. On agite et l'on chauffe de temps en temps à l'ébullition, afin de faciliter la séparation de l'oxysulfure de cuivre ($\text{CuO}, 5\text{CuS}$). La solution normale donne naissance à des flocons d'abord noirs et ensuite jaunâtres, qui s'élèvent du fond du ballon et se répandent dans tout le liquide ; mais, lorsque la réaction finale est sur le point de se produire, les flocons sont moins volumineux et moins colorés, et, lorsqu'il ne s'en forme plus (c'est-à-dire lorsque tout le sulfure de sodium est décomposé), une seule goutte de solution normale donne au liquide une coloration bleuâtre peu intense, qui indique que la réaction est terminée. Pour savoir combien de sulfure de sodium est contenu dans la soude analysée, il suffit de lire sur la burette le nombre de centimètres cubes de liqueur normale employée. Admettons que ce nombre soit égal à 6,5 ; comme chaque centimètre cube correspond à $0^{\text{re}},01$ de monosulfure de sodium, les 6,5 centimètres cubes de liqueur normale ou les 50 centimètres cubes de solution de soude brute (= 2 grammes de soude brute), représenteront $0^{\text{re}},065 = 2,25$ p. 100 de sulfure de sodium ¹.

Pour simplifier ce procédé et en rendre l'exécution plus rapide, on peut, comme l'indique *Verstraet*, préparer une solution de sulfure de sodium telle que 1 litre sature exactement le

¹ Ce procédé ne donne pas un résultat absolument exact, parce que, lorsqu'on traite la soude brute par l'eau, une certaine quantité de sulfure de calcium entre en dissolution et agit également sur la liqueur normale ; mais ce corps (CaS) est si peu soluble dans les dissolutions de carbonate de soude, de soude, de sulfure de sodium, etc., que l'erreur qui en résulte n'est que peu importante. (*Note du traducteur.*)

même volume de liqueur normale d'azotate de cuivre et d'ammoniaque. On se sert de cette solution dans les cas où l'on a négligé de saisir le moment de la réaction finale et dans lesquels on a ajouté trop de liqueur normale de cuivre ; il suffit alors, pour corriger l'erreur, de verser du sulfure de sodium, jusqu'à l'apparition de la couleur bleue, et de retrancher les centimètres cubes nécessaires pour produire cet effet de ceux employés précédemment.

6^e On dose les *acides sulfureux* et *hyposulfureux* à l'aide de la solution décime d'iode. On mélange le liquide avec une solution de sulfate de zinc, on filtre pour séparer le sulfure de zinc, le carbonate de zinc, etc., on ajoute au liquide filtré une solution d'amidon, puis on verse la liqueur décime d'iode, jusqu'à ce que le mélange devienne bleu et qu'il conserve cette coloration pendant quelque temps ; 1 centimètre cube de solution d'iode correspond à 0^{gr},0032 d'acide sulfureux et à 0^{gr},0096 d'acide hyposulfureux. On a dû déterminer, par l'analyse qualitative, quel est celui des deux corps qui se trouve dans la dissolution. S'ils s'y rencontraient tous les deux, on peut, à une autre quantité de liquide débarrassée d'hydrogène sulfuré, au moyen du sulfate de zinc, ajouter de l'acide chlorhydrique, puis rassembler le soufre séparé et déduire approximativement de la proportion de celui-ci celle de l'acide hyposulfureux, 16 de soufre correspondent à 48 d'acide hyposulfureux. Après avoir dosé celui-ci comme il vient d'être dit, on calcule à combien de centimètres cubes de solution d'iode il correspond et ce qui reste de cette dernière représente l'acide sulfureux.

7^e On dose l'*acide sulfurique* par l'une des méthodes décrites chap. VI.

8^e On dose l'acide chlorhydrique comme il est indiqué dans le chap. VI.

Le partage des acides entre les bases est beaucoup facilité, si l'on analyse séparément la partie soluble dans l'eau et la partie insoluble.

III. **Borate de soude**, *borax*. Il doit être d'un beau blanc et avoir une saveur faiblement alcaline.

1^o On ajoute de l'acide sulfurique et un peu de solution d'indigo : celle-ci est décolorée, — *azotate de soude*.

2^o Mélangé avec du carbonate de soude, il donne un précipité blanc, — *terres alcalines* (on essaiera avec plus de précision).

3^o Mélangé avec de l'acide azotique et de l'azotate d'argent, il

fournit un précipité blanc devenant violet par l'action de la lumière et soluble dans l'ammoniaque — *chlorure de sodium*.

4° Traité par l'acide azotique et le chlorure de baryum, il donne naissance à un précipité blanc — *sulfate de soude*.

5° On le mélange avec du molybdate d'ammoniaque et de l'acide azotique, et il donne un précipité jaune — *phosphate de soude* (en Angleterre on aurait trouvé dans le borax jusqu'à 20 p. 100 de ce sel).

La manière de procéder pour déterminer la richesse du borax est indiquée en C dans ce chapitre : Alcalimétrie.

IV. Phosphate de soude. Il doit être incolore, sa solution ne doit pas brunir le papier de curcuma, ni faire effervescence avec les acides. — On recherchera s'il contient du sel marin et du sulfate de soude, de la même manière que pour le sel précédent.

On trouve dans le commerce une substance désignée sous le nom de *sel de boue*, qui n'est autre chose que du phosphate de soude impur ; il contient des sels de chaux, des chlorures et des sulfates ; mais il doit au moins être exempt de *carbonate de soude*, et, par conséquent, ne pas réagir sur le curcuma, ni faire effervescence avec les acides. On en détermine la valeur, en dosant la quantité d'acide phosphorique qu'il renferme.

V. Sulfate de soude. Le sulfate neutre cristallisé (sel de Glauber) doit être incolore, facilement et complètement soluble dans l'eau ; sa dissolution ne doit pas avoir une réaction acide (du moins par trop forte), et elle ne doit pas être troublée par le carbonate de soude (*terres alcalines et sels de magnésie*) ; il ne doit pas se troubler par l'azotate d'argent (*sel marin*), ni subir de modification en présence de l'hydrogène sulfuré (*sels métalliques*) ; enfin, broyé avec de la potasse caustique, il ne doit pas dégager d'*ammoniaque*. Il contient 55 p. 100 d'eau, qu'il peut perdre par efflorescence, s'il se trouve exposé à l'air sec. Le sel marin est la substance la plus nuisible et qui se rencontre le plus fréquemment dans le *sulfate* anhydre employé pour la fabrication du verre.

VI. Hyposulfite de soude. Il doit être incolore, inaltérable à l'air (le sulfite de soude se décompose peu à peu au contact de l'air), se dissoudre facilement dans l'eau, être insoluble dans l'alcool et avoir une réaction alcaline. Sa dissolution doit absorber l'iode sans se colorer et sans qu'il se sépare du soufre (ce qui indiquerait la présence du *sulfure de sodium*). L'acétate

neutre de plomb doit y produire un précipité d'abord blanc et ne prenant une coloration brune qu'au bout de quelque temps ; si le précipité est brun immédiatement, cela indique la présence du *sulfure de sodium* ou de l'*hydrogène sulfuré*. On recherche le sulfite de soude de la même manière que pour la soude.

VII. Azotate de soude (salpêtre du Chili). Il doit être incolore, transparent, facilement et complètement soluble dans l'eau ; sa dissolution doit être neutre, celle de l'azotate ordinaire du commerce trouble généralement l'azotate d'argent, parce qu'il est rarement *exempt de sel marin* (la proportion de cette dernière substance ne doit pas cependant s'élever au-dessus de 2 p. 100). La solution ne doit pas être troublée par le chlorure de baryum (*sulfates*). On dissout le sel dans aussi peu d'eau que possible, on verse ce liquide dans un flacon muni d'un bouchon de verre, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, entre le bouchon et le col du flacon on fixe une bande de papier imbibé d'empois d'amidon et l'on abandonne le tout pendant quelque temps (il est convenable de placer l'appareil dans un lieu sombre) ; si l'amidon devient bleuâtre, cela prouve que le sel analysé contient de l'*iode* (cela est important pour la pureté de l'acide azotique que l'on prépare avec l'azotate de soude).

VIII. Hypochlorite de soude (eau de Javel). Il contient ordinairement un peu de carbonate de soude et les impuretés qui se rencontrent dans la soude ; quelquefois on y trouve une petite quantité de sels de chaux provenant des substances qui ont servi à le préparer (on les reconnaîtra au précipité produit par l'acide oxalique).

Il est moins important de rechercher ces impuretés que de doser la quantité de chlore susceptible d'agir ; cette dernière opération s'exécute de la même manière que la détermination de la richesse du chlorure de chaux (voyez chap. XVI).

IX. Chlorure de sodium (sel de cuisine, sel gemme, sel marin). Il doit être blanc, inaltérable à l'air et se dissoudre complètement dans l'eau. Le chlorure de baryum ne doit pas y produire de précipité (*sulfates*), il doit en être de même pour le carbonate de soude (*sels de chaux et de magnésie*) ; cependant ces substances se rencontrent dans presque toutes les espèces de sel (toutefois leur proportion ne doit pas être trop considérable) ; le prussiate de potasse (*fer*) et l'hydrogène sulfuré (*Métaux, cuivre*) ne doivent pas non plus y produire de précipités. Une bande de

papier enduite d'amidon, mise en présence du sel mélangé avec de l'acide sulfurique, de la même manière que pour l'azotate de soude, ne doit pas bleuir; — il doit par conséquent être exempt d'iode.

D'après *Lassaigne*, on peut déterminer la proportion de *gypse* que renferme le chlorure de sodium, en traitant par de l'eau de gypse saturée (préparée en abandonnant à un long contact à la température de 20° centigrades de la poudre de gypse et de l'eau distillée, et en ayant soin d'agiter fréquemment le mélange) une quantité pesée de ce sel, placée sur un filtre, et en versant ce réactif, jusqu'à ce que tout le chlorure soit dissous et que le filtre en soit complètement débarrassé. Le gypse reste comme résidu, on le dessèche et on en détermine le poids. Dans tous les cas, le dosage de la chaux s'exécute d'une manière plus exacte et plus rapide dans la solution aqueuse du sel marin, à l'aide de l'analyse volumétrique (voyez Sels de chaux), en déterminant par le calcul le sulfate de chaux.

Les *eaux salées*, que l'on peut aussi avoir besoin d'examiner, seront soumises aux mêmes essais chimiques que le chlorure de sodium. Dans les salines on emploie l'aréomètre (voyez Méthodes aréométriques) pour connaître la *richesse* de ces eaux, richesse que l'on peut aussi déduire de la quantité de chlore déterminée par l'analyse (voyez chap. VI).

On reconnaît les sels de soude aux réactions suivantes :

Les sels solubles de soude ne sont pas précipités par le carbonate d'ammoniaque ; ils ne donnent pas de précipité avec le chlorure de platine et l'alcool, comme cela a lieu pour les sels de potasse ; ils sont au contraire précipités par l'antimoniate de potasse, lorsqu'ils se trouvent dans des solutions neutres et pas trop étendues. Ils colorent en jaune intense la flamme du chalumeau ou de l'alcool.

§ 43. Combinaisons ammoniacales.

1. **Ammoniaque** (esprit de sel ammoniac, ammoniaque causique). Elle doit constituer un liquide d'une transparence parfaite, ne pas avoir d'odeur empyreumatique et se volatiliser *complètement*, si on la fait tomber goutte à goutte sur un verre de montre chauffé. Elle doit avoir une forte odeur de gaz ammoniac et brunir le papier de curcuma.

On recherche les substances qui, ordinairement, altèrent sa pureté de la manière suivante :

1° On y ajoute de l'eau de chaux, et il se forme un précipité blanc — carbonate d'ammoniaque ;

2° On y verse de l'acide oxalique, et celui-ci donne naissance à un précipité blanc — *sels de chaux* ;

3° On la mélange avec un excès d'acide chlorhydrique et du chlorure de baryum, et il se produit un précipité blanc — *sulfates* ;

4° On la traite par l'acide azotique et l'azotate d'argent ; il se forme un précipité blanc qui se dissout, lorsqu'on ajoute une nouvelle quantité d'ammoniaque — *chlorhydrate d'ammoniaque* ou *chlorure de calcium*.

5° On y ajoute de l'hydrogène sulfuré, et la liqueur se trouble — *métaux* (on sature par l'acide sulfurique, on évapore, et il se forme un précipité blanc — *plomb* ; on plonge dans la dissolution, évaporée et acidulée, un morceau de fil de fer, et celui-ci se recouvre d'un dépôt métallique rouge — *cuivre*).

Du reste, on ne doit pas rejeter pour les usages techniques une ammoniaque renfermant en petite quantité les substances précédentes, qui proviennent soit de l'eau dans laquelle on a recueilli le gaz ammoniac, soit des corps employés pour préparer celui-ci. Au sujet de la détermination de sa richesse en gaz ammoniac, voyez C dans ce chapitre (Alcalimétrie) et l'appendice (Méthodes aréométriques).

II. Carbonate d'ammoniaque. — Le sesquicarbonat d'ammoniaque doit être incolore, facilement soluble dans l'eau et se volatiliser complètement lorsqu'on le chauffe sur une lame de platine ; il doit dégager une forte odeur d'ammoniaque et brunir le papier de curcuma. Souvent il est recouvert d'une poudre blanchâtre, qui brunit plus faiblement le curcuma et possède une odeur d'ammoniaque moins intense. Cette poudre est constituée par du bicarbonat d'ammoniaque, qui se forme lorsqu'on conserve le sel dans des flacons mal bouchés.

Comme pour l'ammoniaque caustique, on essaiera s'il contient de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique, ainsi que des substances non volatiles ; on recherchera aussi s'il renferme de la chaux et surtout des métaux, parce que quelquefois on y trouve du plomb. On reconnaît la présence de l'hyposulfite d'ammoniaque, en le mélangeant avec de l'acide acétique et de l'azotate d'argent ; il se forme un précipité blanc noirissant promptement.

III. Eaux du gaz. — Elles contiennent du carbonate et du sulfite d'ammoniaque, du sulfure d'ammonium et de l'ammoniaque caustique, ainsi que des substances goudronneuses. La

recherche et le dosage du sulfure d'ammonium et de l'acide sulfureux peuvent être exécutés en suivant les indications données pour la soude (carbonate de soude). On peut doser la quantité totale d'ammoniaque qu'elles renferment, en chassant celle-ci et en recueillant les vapeurs dans de la soude normale, comme il est dit plus bas, § 44. (Dosage de l'ammonium.) Voyez aussi C, Alcalimétrie.

IV. Chlorhydrate d'ammoniaque (sel ammoniac). Il doit être incolore, inodore, facilement soluble, et complètement volatil sous l'influence de la chaleur; il ne doit avoir aucune action sur le tournesol; il ne doit pas être hygrométrique. Comme pour le carbonate d'ammoniaque, on recherchera s'il contient des *matières non volatiles* et des *métaux*. Toutes les substances qui peuvent altérer sa pureté, ou avec lesquelles il peut être falsifié, se rencontrent plutôt dans le sel ammoniac en poudre que dans les morceaux obtenus par sublimation.

Les combinaisons ammoniacales se reconnaissent aux réactions suivantes :

Les sels ammoniacaux mis en contact avec de l'hydrate de potasse ou de soude dégagent, même à la température ordinaire, mais en plus grande abondance lorsqu'on chauffe, des vapeurs ayant une forte odeur ammoniacale, et qui, en présence d'une baguette de verre trempée dans l'acide chlorhydrique, produisent une fumée blanche. Leurs dissolutions mélangées avec de l'alcool donnent, lorsqu'on y ajoute du chlorure de platine, des précipités jaunes, qui, desséchés et chauffés, dégagent des vapeurs blanches de chlorhydrate d'ammoniaque.

Dosage et séparation des bases alcalines les unes des autres et des autres bases.

§ 44. I. Oxyde d'ammonium.

Comme l'ammoniaque est une base volatile et que toutes les autres bases minérales ou bien ne le sont pas, ou bien ne se volatilisent pas à une basse température, comme le fait l'ammoniaque, cette propriété peut être considérée comme le moyen le plus général pour la séparer des autres bases. Naturellement, il ne peut pas être employé lorsque l'ammoniaque est mélangée avec des bases organiques dont le point d'ébullition est moins élevé. Cependant cette circonstance ne se présente pas fréquemment.

Dans les méthodes de dosage, qui reposent sur sa volatilité et sur celle de plusieurs de ses combinaisons salines, on suit deux principes différents. Ou bien la base est dosée directement, ou bien on calcule sa quantité d'après la perte qu'éprouve la substance analysée, après que l'on a expulsé de celle-ci l'ammoniaque qu'elle renfermait.

a. — Dosage direct de l'ammoniaque.

Dans le chapitre (XIX, § 114) qui traite de l'analyse organique élémentaire, on indique une méthode de dosage de l'azote des corps organiques, qui peut aussi être mise en usage pour tous les composés ammoniacaux. Le procédé décrit dans les lignes suivantes peut être considéré comme une simplification à l'aide de laquelle on obtient des résultats suffisamment exacts pour les usages techniques.

On pèse 1 ou 2 grammes du mélange salin que l'on veut analyser ; après l'avoir arrosé avec un peu d'eau distillée, on l'introduit dans le petit ballon (ayant environ 1/2 litre de capacité) de l'appareil représenté figure 36. Le bouchon qui ferme le ballon est percé de deux trous ; *d* est une pipette non calibrée, qui porte à son extrémité supérieure un fort robinet à pince. Cette pipette contient une quantité suffisante de lessive de potasse caustique. Dans l'autre trou du bouchon est fixé un tube de dégagement deux fois recourbé et dont la partie moyenne est inclinée vers le grand ballon qui sert de récipient. Ce dernier vase contient environ 1 litre d'eau et est aussi muni d'un bouchon percé de deux trous : l'un reçoit le tube de dégagement et l'autre le tube *c*. Celui-ci est rempli avec du verre en fragments grossiers humectés avec de l'eau, et par-dessus lesquels on place un petit morceau de papier de tournesol rouge. Enfin, le ballon contient de l'acide azotique normal ou de l'acide oxalique, en quantité exactement pesée et mélangé avec quelques gouttes de teinture de tournesol (voyez chap. II) ; mais, dans tous les cas, celle-là doit être plus que suffisante pour saturer l'ammoniaque qui se trouve dans le mélange salin. Lorsque l'appareil est convenablement disposé, on ouvre le robinet de la pipette *d*, on laisse couler la potasse caustique dans le ballon et l'on chauffe celui-ci au moyen de la lampe à alcool placée au-dessous. L'orifice du tube de dégagement doit se trouver à une petite distance de la surface de l'acide normal, mais sans plonger dans celui-ci. On porte à l'ébullition, en ayant soin de faire attention à ce que le liquide ne s'élève pas trop

dans le petit ballon et à ce que le dégagement de l'ammoniaque ne soit pas trop rapide. L'acide normal est bleui par les gouttes qui tombent du tube de dégagement, et il reprend sa couleur rouge par l'agitation ; tant que ce dernier phénomène se produit, cela indique qu'il y a suffisamment d'acide, et, s'il en manquait,

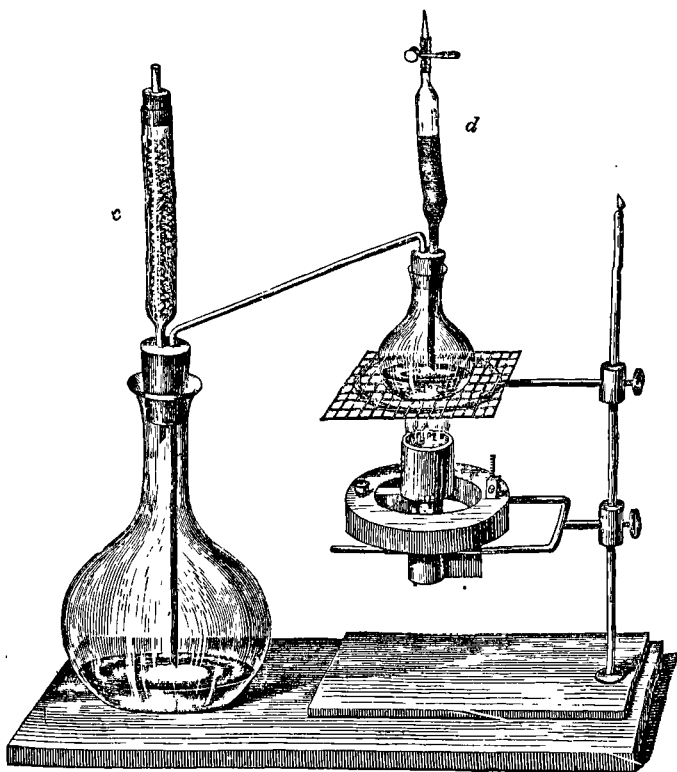


Fig. 36.

on pourrait en verser une nouvelle quantité mesurée par le tube *c*, en prenant la précaution de bien laver ce dernier avec de l'eau. On fait bouillir lentement et jusqu'à ce que les gouttes qui tombent ne bleussent plus, on interrompt alors l'ébullition pendant quelque temps, enfin on fait encore bouillir pendant

5 minutes; on opère ainsi dans le but de favoriser l'absorption de l'ammoniaque qui a pu s'accumuler dans le récipient. *F. Mohr*, qui recommande cet appareil, assure, qu'en conduisant le feu avec tant soit peu de précaution, aucune trace d'ammoniaque ne se dégage par le tube de *c*, ce qu'il est facile de reconnaître à la persistance de la couleur rouge du papier de tournesol placé dans le tube. Lorsque l'ammoniaque est complètement expulsée, on abandonne l'appareil pendant environ une heure avant de le démonter, et l'on titre l'acide normal, qui a conservé sa couleur rouge, à l'aide de la liqueur alcaline normale, en suivant les indications données pour l'acidimétrie; enfin, on calcule l'ammoniaque, comme il est dit en *C*, dans ce chapitre (Alcalimétrie).

b. — Séparation et dosage indirect de l'ammoniaque et de ses combinaisons salines.

Il arrive fréquemment que des sels ammoniacaux sont mélangés avec d'autres sels, qui ne sont pas volatils; ainsi, les combinaisons de l'ammoniaque peuvent, par volatilisation, être séparées des sels alcalins et des sels alcalino-terreux, et par suite on peut en déterminer la quantité. Mais, dans ce cas, il faut supposer que l'acide du sel ammoniacal est aussi volatil, que, par conséquent, tout le sel se volatilise et que la combinaison a cependant une stabilité assez grande pour qu'il soit possible de la dessécher complètement à 100° centigrades. Les combinaisons de chlore sont celles qui se prêtent le mieux à cette manière de procéder. On les dessèche dans un bain d'air, à une température qui ne doit pas dépasser de beaucoup celle de 100°, et jusqu'à ce qu'elles n'éprouvent plus de perte de poids; on les introduit avec précaution dans un creuset de platine, on chauffe pendant longtemps, et, en élevant lentement la température, jusqu'au rouge faible: on laisse refroidir et l'on pèse de nouveau. La perte représente le chlorure d'ammonium.

Si l'on a affaire à des sulfates, en prenant quelques précautions, on peut employer le même procédé. On doit chauffer très-lentement, afin d'éviter la projection du sel, et, lorsque la masse est en fusion tranquille et qu'il ne se dégage pas de vapeurs de sel ammoniacal, on laisse un peu refroidir, puis on ajoute quelques petits fragments de carbonate d'ammoniaque, et l'on chauffe de nouveau. Par ce moyen, l'acide sulfurique, qui reste avec facilité à l'état de bisulfate, est expulsé sous forme de sel ammoniacal. Comme pour les combinaisons de chlore,

on pèse le résidu, qui doit, après avoir été humecté, posséder une réaction neutre. La perte éprouvée est inscrite dans l'analyse sous le nom de sulfate d'ammoniaque.

II. Potasse et soude.

La plupart des sels alcalins sont solubles dans l'eau, ou au moins dans les acides. Toutefois les alcalis se rencontrent également dans des minéraux et dans des produits artificiels (verre), qui ne sont solubles ni dans l'eau ni dans les acides. Pour faire passer ces substances à l'état soluble, on opère suivant les méthodes indiquées pour l'acide silicique, dans le chap. VI.

On doit commencer par rechercher, à l'aide de l'analyse qualitative (voyez chap. III), si les deux bases alcalines se trouvent seules, ou bien si elles sont unies avec d'autres bases, et, dans ce dernier cas, il faudra déterminer la nature de celles-ci. Cela fait, on choisira les méthodes de séparation, qui permettent de les isoler les unes des autres, ou, si c'est possible, on emploiera de préférence des procédés à l'aide desquels on puisse effectuer d'abord la séparation des deux bases soude et potasse d'avec les autres bases.

Nous distinguons les cas suivants :

a. — *Il y a dans la dissolution des bases qui appartiennent au groupe B (voyez chap. III), c'est-à-dire, qui sont précipitées de leurs dissolutions acides par l'hydrogène sulfuré. Dans ce cas, on emploie d'abord ce dernier réactif comme moyen général de séparation et en prenant les précautions suivantes :*

On acidifie la liqueur avec un acide minéral ; le plus convenable est l'acide chlorhydrique, mais on ne peut pas s'en servir, s'il occasionne un précipité dans la dissolution, et, dans ce cas, on le remplace par l'acide azotique. Que l'on emploie l'un ou l'autre de ces deux acides, il faut toujours avoir soin d'étendre la liqueur avec beaucoup d'eau ; on y fait alors passer un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que le liquide dégage une forte odeur de ce gaz. (S'il existe en même temps de l'acide arsénique et de l'oxyde de zinc, on traite d'abord la solution par un courant d'acide sulfureux, qui transforme l'acide arsénique en acide arsénieux.) On transporte rapidement le précipité sur un filtre et on le lave avec de l'eau contenant un peu d'hydrogène sulfuré ; dans le liquide filtré se trouvent les alcalis et les bases, qui peuvent être séparés d'après les méthodes b et c.

b. — *Le liquide ne contient pas de métaux précipitables par l'hy-*

drogène sulfuré, lorsqu'ils se trouvent en solution acide (ils manquent primitivement dans la liqueur ou ils en ont été séparés comme il est indiqué en a), mais des bases que l'on peut précipiter par le sulfure d'ammonium (groupe C, chap. III).

On mélange la liqueur avec de l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'elle soit neutre, puis avec du sulfure d'ammonium (le mieux est de se servir d'une solution incolore et complètement saturée de sulfure sulfuré d'ammonium, et, en outre, il ne faut pas en verser un trop grand excès, précaution nécessaire lorsque la liqueur renferme du nickel), et, après avoir rassemblé le précipité sur un filtre, on le lave avec une solution de sulfure d'ammonium contenant de l'hydrogène sulfuré ; les alcalis sont contenus dans le liquide filtré.

c. — Il n'y a, à côté des alcalis, que des terres alcalines. (Si les autres bases ont été séparées d'après a ou b, il ne faut pas oublier que le sulfure d'ammonium a pu opérer la précipitation de toutes les terres alcalines, si la liqueur contenait de l'acide phosphorique, et celle de la chaux, de la baryte et de la strontiane, si à la place de ce dernier acide, il y avait de l'acide oxalique.) On procède de la manière suivante :

Si l'on avait employé de l'hydrogène sulfuré ou du sulfure d'ammonium pour éliminer les autres bases (a et b), on évapore le liquide et l'on chauffe le résidu dans un creuset de platine, afin d'expulser les composés ammoniacaux, on redissout, et, si c'est nécessaire, on filtre la liqueur, on la mélange avec du chlorure d'ammonium et du carbonate d'ammoniaque additionné d'un peu d'ammoniaque, on chauffe un peu et l'on filtre. Dans le précipité se trouvent la chaux, la baryte et la strontiane, et dans le liquide sont contenus les alcalis, ainsi que la magnésie, si cette base était présente. On peut séparer la magnésie des deux alcalis de la manière suivante : on évapore, on calcine le résidu, on le redissout, on mélange la solution non filtrée avec un excès d'eau de baryte, on fait bouillir et l'on filtre le liquide encore bouillant. Ce dernier renferme les alcalis, ainsi qu'un excès d'eau de baryte, et le précipité contient la magnésie. On sépare la baryte en ajoutant du carbonate d'ammoniaque mélangé avec un peu d'ammoniaque caustique libre. Dans le liquide débarrassé par filtration du carbonate de baryte, se trouvent les alcalis. On y ajoute un peu d'acide chlorhydrique, on évapore à sec, on calcine le résidu en élevant graduellement la température, on laisse refroidir et l'on pèse. La masse pesée est con-

stituée par du chlorure de potassium ou de sodium, ou bien par un mélange de ces deux sels.

d. — La dissolution ne contient que des alcalis.

Si elle renferme de l'ammoniaque, il faut la séparer des autres bases, en suivant l'une des méthodes indiquées au commencement de ce paragraphe. Le dosage de cet alcali, par le procédé qui consiste à l'expulser des combinaisons où il se trouve et à le recueillir dans un acide titré, doit être fait sur un échantillon particulier du mélange à analyser, si, outre l'ammoniac, on veut doser la potasse et la soude, parce que l'excès de potasse caustique que l'on ajoute au mélange salin rendrait inexacte la détermination de ces deux bases.

Si l'on a seulement affaire à de la potasse et à de la soude à l'état de chlorures, on opère d'après les deux procédés suivants.

α. — Procédé le plus exact et d'une application tout à fait générale.

Dans la méthode de séparation *c*, on obtient les alcalis à l'état de chlorures, et ce qui reste en *a* et en *b*, peut être transformé en combinaisons de chlore. Dans ce but, on évapore avec de l'acide chlorhydrique, on calcine le résidu, on le dissout et on filtre. Il est possible que la solution renferme une petite quantité de sulfates; dans ce cas, ou si l'on a principalement affaire à des sulfates alcalins, la séparation ne peut pas être effectuée convenablement avant que ces corps aient été transformés en chlorures. Pour opérer ce changement, on mélange la liqueur avec du chlorure de baryum, on filtre, et, à l'aide du carbonate d'ammoniaque, on précipite l'excès de réactif dans le liquide filtré. Les carbonates alcalins peuvent éprouver ce même changement d'état, lorsqu'on les mélange avec de l'acide chlorhydrique et qu'on évapore le liquide qui en résulte, et il en est ainsi pour les sels alcalins à acides organiques soumis à la calcination, puis traités par l'acide chlorhydrique. Cette méthode de séparation peut être employée pour les alcalis à l'état d'azotates ou d'acétates, de même que lorsqu'ils sont combinés à l'acide phosphorique ou à l'acide borique, et sans que l'on soit obligé de les transformer d'abord en chlorures.

Le chlorure de platine est le réactif qui sert pour opérer la séparation des deux alcalis, et la méthode est basée sur l'insolubilité du chlorure double de potassium et de platine dans l'alcool concentré. On mélange les solutions aqueuses, pas trop étendues, avec de l'acide chlorhydrique et un excès de chlorure de platine. S'il y a dans la liqueur des acides volatils, tels que l'acide

azotique, l'acide acétique, on évapore presque à sec au bain-marie ; lorsqu'on a affaire à d'autres acides, il faut seulement faire en sorte que la solution aqueuse ne soit pas trop étendue. Dans les deux cas, on verse sur le précipité et dans la solution saline de l'alcool marquant au moins 80° centésimaux, on laisse digérer quelque temps, puis on recueille le précipité sur un petit filtre pesé ; on le lave avec de l'alcool, on le dessèche dans le bain d'air à 100° centigrades, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de perte de poids, on pèse et l'on retranche le poids du filtre. Le précipité ($\text{PtCl}_2, \text{KCl}$) contient 16,02 p. 100 de potassium ou 30,04 p. 100 de chlorure de potassium (correspondant à 19,29 p. 100 de potasse) ; avec cette donnée, il est facile de déterminer la quantité de soude contenue dans le mélange salin, et par conséquent la composition totale de celui-ci.

β. — *Analyse indirecte, moins exacte et d'une application moins générale.*

Cette méthode convient pour les cas où les deux alcalis se trouvent à l'état de *sulfates* ou de *chlorures* et sans qu'ils soient mélangés avec d'autres substances. Si les combinaisons ne renferment qu'une toute petite proportion de l'une des deux bases, le dosage direct donne toujours des résultats plus exacts, car généralement cette méthode exige que l'on opère avec beaucoup de précision.

On doit connaître : 1° le poids total des deux sels, que ce soient des chlorures ou des sulfates = (q) ; 2° la quantité totale de chlore ou d'acide sulfurique, qu'ils renferment (on les détermine d'après les méthodes du chap. VI : Dosages de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique). Nous désignerons la première par Cl et la seconde par SO^3 .

Nous avons donc à calculer les quantités inconnues de chlorure de potassium ou de sulfate de potasse (x), et de chlorure de sodium ou de sulfate de soude (y). Il est évident que

$$I. \quad q = x + y$$

d'où

$$II. \quad x = q - y$$

$$III. \quad y = q - x$$

Nous connaissons, en outre, la composition du chlorure de potassium et du chlorure de sodium, ainsi que celle du sulfate de potasse et du sulfate de soude.

Partie en poids.	Contient.
1,000 de chlorure de potassium	0,4755 de chlore
1,000 de chlorure de sodium	0,6068 de chlore
1,000 de chlorure de potasse.	0,4592 d'acide sulfurique
1,000 de sulfate de soude	0,5636 d'acide sulfurique
x de chlorure de potassium renferme par conséquent	$x + 0,4755$
et y de chlorure de sodium	" " $y + 0,6068$

Mais la somme du chlore contenu dans la combinaison est :

$$\text{IV. Cl} = x \times 0,4755 + y \times 0,6068$$

Si dans cette équation on introduit la valeur $q-x$ (équation III), on obtient

$$\begin{aligned} \text{Cl} &= x \times 0,4755 + (q - x) \times 0,6068, \text{ d'où} \\ \text{Cl} &= x \times 0,4755 + q \times 0,6068 - x \times 0,6068, \text{ d'où} \\ q \times 0,6068 &= \text{Cl} - x \times 0,4755 + x \times 0,6068 \text{ et} \\ q \times 0,6068 - \text{Cl} &= x \times (0,6068 - 0,4755) \end{aligned}$$

par conséquent ($x =$ chlorure de potassium).

$$x = \frac{q \times 0,6068 - \text{Cl}}{0,6068 - 0,4755} = \frac{q \times 0,6068 - \text{Cl}}{0,1313}$$

Si, par exemple, on a trouvé le poids total q des deux chlorures = 0^{gr},5166 et la quantité totale du chlore = 0^{gr},2840, alors

$$x = \frac{0,5166 \times 0,6068 - 0,2840}{0,1313} = \frac{0,0293}{0,1313} = 0,2231$$

si x (c'est le chlorure de potassium) = 0,2231, alors $y =$ chlorure de sodium = 0,5166 - 0,2231 = 0^{gr},2935.

Pour les sulfates alcalins, il faut remplacer Cl par SO³, et x et y représentent les sulfates de soude et de potasse.

Que le poids du mélange des deux sulfates = 0,468 et que celui de l'acide sulfurique SO³ = 0,240,

$$\begin{aligned} \text{Alors } 0,240 &= x \times 0,4592 + (0,468 - x) \times 0,5636 \text{ et de là} \\ 0,240 &= x \times 0,4592 + 0,468 \times 0,5636 - x \times 0,5636 \text{ d'où} \\ 0,468 \times 0,5636 - 0,240 &= x \times (0,5636 - 0,4592) \text{ et} \\ x &= \frac{0,468 \times 0,5636 - 0,24}{0,5636 - 0,4592} = \frac{0,018 \dots}{0,1044} = 0,1734 \end{aligned}$$

Anthou indique une méthode plus courte pour le dosage indirect des chlorures de potassium et de sodium : de la quantité de solution normale décime d'argent nécessaire pour précipiter

le chlore d'un poids déterminé du sel ou du mélange salin, il déduit la proportion centésimale de chlorure de sodium qui se trouve mélangée avec le chlorure de potassium. Il opère par la méthode volumétrique, et il donne la table suivante fournissant des indications pour les mélanges, qui contiennent jusqu'à 70 p. 100 de chlorure de sodium.

Centimètres cubes de solution d'argent employés.	Quantité de chlorure de sodium contenue dans 100 parties du chlorure de potassium essayé.
36,3	0
36,4	1
36,5	2
36,6	3
36,7	4
36,8	5
37,3	10
37,8	15
38,3	20
38,8	25
39,3	30
39,8	35
40,3	40
40,8	45
41,3	50
41,8	55
42,3	60
42,8	65
43,3	70

Chaque centimètre cube de la liqueur décime d'argent contient 0^{gr},01079 d'argent, ce qui représente 0,00745 de chlorure de sodium. On doit peser 2^{gr},71 du mélange après avoir transformé les sels qu'il contient en chlorures métalliques (voyez au sujet de cette transformation : *d. α*), dissoudre cette quantité, étendre la solution et prélever 1/10 du volume total de celle-ci, pour y doser le chlore.

Cette quantité de liquide contient, en supposant que l'on ait seulement affaire à du chlorure de potassium, 0^{gr},271 de sel de potasse, et cela correspond (74,7 étant l'équivalent du chlorure de potassium, 0,747 de ce même corps est par conséquent égal à 100 centimètres cubes de solution décime d'argent), ainsi que le montre la proportion $0,747 : 100 = 0,271 : x$, à 36,3 centimètres cubes de solution d'argent.

F. Mohr a indiqué une méthode qui donne des résultats suffisants.

flamment exacts pour la plupart des *usages techniques*. Elle consiste à séparer la potasse sous forme de bitartrate et à doser celui-ci à l'aide d'un alcali normal. Il faut par conséquent faire bien attention à ce que la séparation du bitartrate de potasse soit effectuée complètement. *Mohr* décrit la méthode de la manière suivante :

Si la plus grande partie de la potasse se trouve à l'état de carbonate, on procède comme il suit : on fait dissoudre l'échantillon pesé, on introduit la liqueur dans un verre taré, puis on la sature avec de l'acide tartrique pulvérisé, en se servant du tournesol pour indiquer le moment de la saturation. Cela fait, on pèse une nouvelle quantité d'acide tartrique égale à celle que l'on a déjà employée et on l'ajoute dans la liqueur. Celle-ci contient maintenant, indépendamment des sels neutres, du bitartrate de potasse et de soude; on l'évapore à sec, on laisse refroidir la capsule et on dissout la masse saline dans une solution saturée à froid de bitartrate de potasse; on prépare ce réactif en agitant le sel avec de l'eau, laissant déposer et abandonnant les deux corps en contact, à la température ordinaire. Tous les sels, excepté le bitartrate de potasse, sont solubles dans la solution de tartre, et en versant le liquide et le précipité sur un filtre, que l'on a soin de tenir couvert avec une plaque de verre, il est facile de débarrasser par des lavages le bitartrate de potasse de tous les sels qui l'accompagnent.

Si la potasse se trouve dans des sels neutres, on ne peut pas se servir de l'acide tartrique, parce qu'il met en liberté des acides minéraux, qui agissent comme dissolvants sur le bitartrate de potasse. On doit alors faire en sorte que les acides minéraux restent combinés.

Tous les sels neutres de potasse, mis en contact avec le bitartrate de soude, se changent en bitartrate de potasse et en un sel soluble de soude. Si le bitartrate de soude se trouve en quantité suffisante, toute la potasse passe à l'état de bitartrate; dans le cas contraire, une partie de cette base reste encore en solution. On évapore la masse à sec, on laisse refroidir, on humecte avec une solution saturée de bitartrate de potasse et on lave sur le filtre avec le même liquide. Il faut maintenant s'assurer, en premier lieu, que l'on a précipité toute la potasse, et, en second lieu, que l'on a enlevé tout le bitartrate de soude, ce à quoi l'on arrive avec facilité, en faisant l'essai suivant. Si le premier liquide qui s'écoule est plus acide que la solution pure

de bitartrate de potasse, c'est qu'il contient encore du bitartrate de soude et que, par conséquent, toute la potasse est précipitée. On commence d'abord par essayer la solution de bitartrate de potasse telle qu'elle a été préparée; pour cela, on en prend 10 centimètres cubes et on les bleuit en ajoutant du tournesol et quelques gouttes de soude normale. Suivant la température, il faut, pour obtenir cette coloration, 5 à 7 gouttes de liquide alcalin, et le nombre trouvé sert de point de départ pour l'expérience que l'on va faire. Comme le bitartrate de soude est soluble dans la solution de tartre, le liquide filtré devient plus fortement acide; s'il en est ainsi, 10 centimètres cubes exigent environ 25 ou 30 gouttes de soude normale, et l'expérience est régulière. Alors on lave avec la solution de tartre, jusqu'à ce que l'acidité de la liqueur soit redevenue égale à celle de la solution pure de bitartrate de potasse, acidité qui nécessairement doit maintenant demeurer invariable, puisque la solution elle-même est restée pendant longtemps en contact avec du bitartrate de potasse. Aussitôt que l'on a atteint ce degré, le bitartrate de soude doit aussi être enlevé par le lavage, et l'on n'a plus qu'à doser le bitartrate de potasse à l'aide de la soude normale et suivant les indications déjà données. 10 centimètres cubes = 1/1000 d'atome de potasse ou d'un sel de la même base.

Pour apprécier l'erreur qu'occasionne le liquide qui reste adhérent au papier, on remplit un filtre de 115 millimètres de diamètre avec de la solution de tartre, et on le laisse égoutter. Si la première goutte de soude normale bleuissait le liquide provenant du lavage de ce filtre, cela suffirait pour indiquer qu'un filtre de cette dimension ne peut pas absorber plus de 10/6 ou 1,6 centimètre cube de liquide.

En procédant suivant cette méthode, *Mohr* a obtenu des résultats, qui représentaient à 1/1000 près la composition des corps analysés.

C. Détermination de la richesse des solutions alcalines. .

Alcalimétrie.

§ 45. On comprend sous le nom d'*alcalimétrie*, les procédés qui servent à déterminer la richesse en carbonate alcalin des potasses, du carbonate de soude, des lessives caustiques, des

soude brutes, des cendres, des eaux du gaz, etc. Il est très-important pour le technologiste de pouvoir effectuer cette détermination avec facilité et exactitude, parce que, pour la plupart des usages auxquels sont destinées les matières précédentes, la valeur de celles-ci est en raison directe de leur richesse en carbonate alcalin. On se borne par conséquent dans ces méthodes d'essai à la détermination quantitative d'une substance active, et on ne s'occupe des autres matières que dans le cas où elles peuvent avoir quelque influence sur le résultat de l'analyse. De même que l'alcalimétrie, la méthode consiste en une analyse volumétrique par saturation.

Avant de décrire le procédé, nous devons faire remarquer quelles sont les sources d'erreur que peuvent occasionner les substances qui se trouvent mélangées aux matières à essayer, et indiquer en même temps les moyens de les écarter.

Dans les cendres, les soude brutes, les eaux du gaz, dans les différentes espèces de potasses et de soude du commerce, on rencontre plusieurs sels, qui se comportent, par exemple, en présence de l'acide sulfurique, exactement comme le carbonate de potasse ou de soude, c'est-à-dire qui s'emparent d'une certaine quantité d'acide sulfurique, pour opérer leur saturation. La présence de substances de ce genre peut par conséquent être une cause d'erreur, parce que tous ces corps sont comptés dans le calcul de l'analyse comme du carbonate de potasse ou de soude, et font que l'on considère une potasse ou une soude comme meilleure qu'elle ne l'est réellement.

Si une partie de la potasse ou de la soude à essayer est insoluble dans l'eau, elle est constituée par des carbonates de chaux et de magnésie ; mais on peut facilement s'en débarrasser, en effectuant l'analyse, non pas avec la simple solution de la potasse ou de la soude, mais avec le liquide clarifié par une filtration préalable, et, dans ce cas, il faut faire bien attention à laver complètement le filtre, afin de ne pas éprouver de perte de substance.

Mais il y a d'autres corps, tels que le sulfure de sodium, le sulfite et l'hyposulfite de soude, qui sont solubles dans l'eau ; on les rencontre dans le carbonate de soude, notamment dans la soude brute. En ajoutant de l'acide sulfurique, l'hydrogène sulfuré et l'acide sulfureux sont mis en liberté, exactement comme cela arrive pour l'acide carbonique, et, en même temps, de l'acide sulfurique est employé à la saturation de la base.

Pour écarter cette cause d'erreur, on procède de la manière suivante : on mélange intimement l'échantillon de soude pesé (c'est à peine si l'on doit mentionner la présence de ces corps dans les potasses) avec une petite quantité de chlorate de potasse et l'on chauffe doucement au rouge dans un creuset de porcelaine, avant d'opérer la dissolution de la substance et de la soumettre à l'analyse. En procédant ainsi, on met un peu d'oxygène en liberté, lequel transforme les sels précédents en sulfates, et ceux-ci n'apportent aucune perturbation dans l'exécution de l'analyse.

Dans les potasses, on rencontre de l'*acide silicique* combiné à l'alcali et dont la proportion s'élève parfois jusqu'à 1 p. 100. Ce silicate alcalin se comporte avec l'acide normal comme le carbonate de potasse et donne lieu à une erreur, qui, jusqu'à présent, n'a pas pu être corrigée par un moyen suffisamment simple, mais qui peut être négligée, parce que ce composé constitue un élément, dont l'action est à peu près la même que celle du carbonate de potasse.

La soude, dont le prix est beaucoup moins élevé que celui des potasses, et que l'on mélange maintenant assez fréquemment avec celles-ci, donne lieu à des erreurs avec une extrême facilité. Naturellement, lorsqu'on fera un essai, elle sera comptée en totalité comme du carbonate de potasse. Dans l'exposé des méthodes de dosage et de séparation des alcalis (B. dans ce chapitre), se trouvent indiqués les moyens à l'aide desquels on détermine la quantité de soude contenue dans une potasse. Par conséquent, lorsqu'on soupçonne la présence de la soude, on exécute l'essai alcalimétrique avec la potasse comme à l'ordinaire, on note le résultat, puis on fait une deuxième analyse, qui fait connaître combien il y a de soude.

Pour faire un essai alcalimétrique, on procède de la manière suivante : si l'on a affaire à des corps solides, en général il est bon de connaître avant tout la proportion d'eau hygrométrique ou de cristallisation qu'ils renferment. Dans ce but, on pèse une quantité convenable, 5 ou 6 grammes, de la substance, on l'introduit dans un creuset de platine, on chauffe avec précaution à l'aide de la flamme du gaz ou de l'alcool, en ayant soin d'éviter que la masse ne s'élève au-dessus des parois du creuset et qu'elle ne soit projetée ; enfin on porte au rouge et on laisse refroidir dans un vase bien couvert ou sous une cloche, en présence d'une petite quantité de chlorure de calcium ; on pèse de nouveau et la

perte de poids, calculée pour 100 parties, représente la proportion d'eau, que l'on inscrit dans le résultat de l'analyse. Cela fait, on dissout la substance et, si la solution n'est pas complètement claire, on la filtre. Si, en faisant l'analyse qualitative, on a découvert la présence de substances capables de donner lieu à des erreurs dans le résultat alcalimétrique, il faut, avant d'opérer la dissolution, les décomposer comme il est indiqué plus haut. Pour les combinaisons ammoniacales, il faut naturellement commencer par s'assurer si elles peuvent être soumises à l'essai sans préparation préliminaire, ou bien si la base doit d'abord être séparée. Dans ce dernier cas, on opère suivant les indications précédemment données (B. dans ce chapitre). L'ammoniaque caustique, le carbonate d'ammoniaque, les eaux du gaz, peuvent être essayés sans distillation. Pour ces dernières le sulfure d'ammonium ou l'hyposulfite d'ammoniaque peuvent donner lieu à des erreurs ; mais, comme ces deux corps peuvent servir pour la fabrication du chlorhydrate d'ammoniaque, il est bon de doser la quantité totale de l'ammoniaque ; pour cela, on sature avec de l'acide chlorhydrique, on évapore à sec, on détermine le chlore (voyez Acide chlorhydrique) et on en déduit l'ammoniaque.

Dans un gobelet de verre ou dans un ballon, on verse la solution claire, en ayant soin de ne pas en perdre, on y ajoute quelques centimètres cubes de teinture de tournesol, puis, en agitant fortement la liqueur, on y fait couler de l'acide normal contenu dans une burette à pince, jusqu'à ce que la couleur bleue du liquide passe successivement au rouge vineux, puis au rouge-brique pâle. Lorsqu'on a atteint cette coloration, on place le vase sur un triangle de fil de fer, au-dessus d'une flamme de gaz ou d'alcool, et l'on chauffe à l'ébullition, en agitant plusieurs fois ; si alors la couleur bleue reparait, phénomène dû à ce que de l'acide carbonique se sépare du bicarbonate alcalin, on fait couler une nouvelle quantité d'acide normal, jusqu'à ce que le liquide ait acquis une coloration rouge persistante. Il est convenable d'ajouter encore un peu d'acide normal, de manière à ce que le nombre total des centimètres cubes soit exactement égal à un multiple de 10. On note ce nombre et on titre avec soin l'excès d'acide à l'aide de la liqueur alcaline normale, jusqu'à ce que la coloration bleue apparaisse de nouveau ; cette opération s'exécute exactement comme il est indiqué pour l'acidimétrie.

On fait aussi le calcul entièrement de la même manière que pour l'acidimétrie. Dans 1 litre d'acide normal il y a 1 équivalent d'acide représenté en grammes, par conséquent, dans 1 litre d'acide oxalique normal, 63 grammes $C^2O^3 + 3aq$ et dans 1 centimètre cube un millième de $63^{\text{gr}} = 0^{\text{gr}},063$. 1 centimètre cube sature donc 1 millième d'équivalent de potasse, de carbonate de potasse, de soude, de carbonate de soude, etc.

Pour trouver la quantité du corps analysé, il faut par conséquent multiplier le nombre des centimètres cubes d'acide normal employés par $\frac{\text{équiv.}}{1000}$. Si l'on pèse exactement $1/10$ d'équivalent de la substance en question, il faudra, en supposant qu'elle soit tout à fait pure, $1/10$ de litre = 100 centimètres cubes d'acide normal pour en opérer la saturation. Le nombre de centimètres cubes indique donc directement et sans calcul la richesse centésimale en substance active de la matière soumise à l'essai. Il faut alors, si l'on veut trouver directement la richesse centésimale, peser les quantités suivantes de

Potasse, KO.....	4 ^{gr} ,71
Hydrate de potasse, KO,HO.....	5 ,61
Bicarbonate de potasse, KO, ² CO ² + HO.....	10 ,001
Soude, NaO.....	3 ,10
Hydrate de soude, NaO,HO.....	4 ,00
Carbonate de soude anhydre, NaO,CO ²	5 ,30
» » cristallisé, NaO,CC ² + 10aq....	14 ,20
Bicarbonate de soude, NaO, ² CO ² ,HO.....	8 ,40
Ammoniaque Az,H ³	1 ,70
Carbonate neutre d'ammoniaque, AzH ⁴ ,O,CO ²	4 ,80
Chlorhydrate d'ammoniaque, AzH ⁴ ,Cl	5 ,356
Carbonate de potasse, KO,CO ²	6 ,911

CHAPITRE VIII.

DES TERRES ALCALINES ET DE LEURS COMBINAISONS.

A. Des moyens employés pour reconnaître les terres alcalines et recherche des substances, qui altèrent la pureté et qui servent à falsifier leurs combinaisons. — Analyse des mortiers, des chaux et des ciments.

§ 46. **Composés barytiques.** 1. L'eau de baryte, 2. le chlorure de baryum, 3. l'azotate de baryte et 4. le carbonate de baryte sont employés dans la chimie analytique et dans la chimie industrielle pour reconnaître et précipiter l'acide sulfurique, quelques-unes de ces substances servent comme réactif pour l'acide carbonique, etc. En outre, 5. le chlorate de baryte s'emploie pour la fabrication des feux d'artifice, et 6. le sulfure de baryum pour séparer les acides de l'arsenic et de l'acide sulfurique. (On se sert quelquefois du produit que l'on obtient par la calcination de la poudre du spath pesant avec des matières organiques, charbon, colophane, etc. ; il contient ordinairement des parties non brûlées, ainsi que du sulfate de baryte non décomposé, c'est pourquoi il ne se dissout qu'incomplètement. La partie soluble n'est pas constituée par du sulfure de baryum pur, mais par du sulfure sulfuré de baryum et par un peu d'hydrate de baryte.) Enfin 7. le *spath pesant*, sulfate de baryte, est employé comme couleur, seul ou mélangé avec d'autres couleurs opaques blanches, notamment avec le blanc de plomb ; il sert aussi dans la fabrication de certaines poteries de grès et de certaines espèces de verre.

Le spath pesant est rarement exempt d'oxyde de fer, de strontiane et de chaux. Ces substances passent dans les préparations de baryte nommées précédemment, parce qu'ordinairement ce corps est employé pour obtenir toutes les autres combinaisons barytiques ; on y rencontre en outre des matières, qui y sont introduites par les méthodes de préparation.

1° Pour découvrir le fer dans les combinaisons barytiques, on dissout celles-ci dans l'eau, ou bien, si elles sont insolubles, on les traite par l'acide chlorhydrique, qui dissout le fer ; la solu-

tion donne avec le prussiate jaune de potasse un précipité blanc, dans le cas où le fer est présent.

2° On découvre la *strontiane* et ses combinaisons dans les sels de baryte correspondants: *a* — dans les préparations 1, 3, 4, 5 et 6, en mélangeant avec de l'acide chlorhydrique et évaporant à sec, ou *b* — dans le sel 2, en desséchant simplement, ou *c* — dans le composé 7 (spath pesant) en faisant bouillir le corps réduit en poudre avec une solution de carbonate de soude, filtrant le liquide encore bouillant, mélangeant avec de l'acide chlorhydrique le résidu bien lavé et évaporant à sec. Dans tous les cas, le sel ainsi obtenu est constitué par du chlorure de baryum, auquel peut se trouver mélangé du chlorure de strontium. On arrose la poudre avec de l'alcool concentré, on agite pendant longtemps, on filtre et on enflamme le liquide filtré placé dans une capsule de porcelaine et on agite continuellement. Si les bords de la flamme sont colorés en rouge-carmin, cela indique la présence de la strontiane. Lorsque le *chlorure de baryum* renferme du chlorure de strontium et du chlorure de calcium, on le reconnaît facilement, parce que le sel, dont la pureté est altérée par ces substances, attire facilement l'humidité.

3° La *chaux* et ses combinaisons se reconnaissent de la manière suivante: on précipite une dissolution des composés barytiques (1, 2, 3, 5 et 6 sont solubles dans l'eau, 4 est soluble dans l'acide chlorhydrique, 7 est traité de la même manière que pour la recherche de la strontiane), avec de l'acide sulfurique, on fait bouillir, on filtre, on mélange le liquide clair avec de l'ammoniaque et l'on agite avec une dissolution de bioxalate de potasse ou d'oxalate d'ammoniaque. S'il y a de la chaux, il se produit un précipité blanc (qui souvent n'apparaît qu'après quelque temps), insoluble dans l'acide acétique.

4° Pour découvrir les *sels alcalins* et les *autres sels*, on opère comme pour la recherche de la chaux, c'est-à-dire qu'après avoir précipité complètement par l'acide sulfurique, on porte à l'ébullition, on filtre et on évapore le liquide filtré, qui ne doit pas laisser de résidu. Si au contraire il en reste un, on en fera l'analyse qualitative.

5° Les préparations de baryte un peu acidifiées avec de l'acide chlorhydrique et le carbonate de baryte dissous à l'aide du même acide, ne doivent pas, lorsqu'on les mélange avec de l'hydrogène sulfuré, donner naissance à des précipités constitués

par des combinaisons sulfurées des métaux lourds (sulfure de plomb, par exemple).

6° Toutes les combinaisons de baryte nommées plus haut, doivent être d'un beau blanc (le sulfure de baryum jaunâtre), les n^{os} 1, 2, 3 et 5, doivent être complètement solubles dans l'eau, le n^o 4 dans les acides chlorhydrique, azotique ou acétique purs. Le n^o 6 traité par un acide donne quelquefois un dépôt de soufre, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré.

7° La pureté d'un sel de baryte peut aussi être altérée par la présence d'un autre sel de la même base, par exemple, l'azotate de baryte peut contenir du chlorure de baryum ; pour découvrir le sel étranger, on recherchera l'acide correspondant uni à la baryte, par conséquent, dans le cas indiqué, l'acide chlorhydrique.

Les composés barytiques solubles ont pour principal caractère (le procédé employé pour rendre solubles ceux qui ne le sont pas est indiqué au n^o 2 : recherche de la strontiane) d'être complètement précipités par l'acide sulfurique et tous les sulfates solubles, et le précipité blanc, qui se forme, est insoluble dans l'eau et tous les acides. Ils sont aussi précipités par l'acide hydrofluosilicique, même dans des liqueurs étendues, si l'on ajoute à celles-ci un volume égal d'alcool.

Pour le dosage de la baryte, voyez à la fin du chapitre.

§ 47. Strontiane et ses combinaisons.

Plusieurs sels de strontiane, le chlorure et l'azotate, sont employés pour la fabrication des feux d'artifice. En général, ils se comportent tout à fait comme les sels correspondants de baryte.

Ce sont principalement les combinaisons correspondantes de chaux et de baryte, qui pourraient se trouver mélangées aux préparations de strontiane.

Les sels solubles de strontiane réagissent en présence de l'acide sulfurique et des sulfates d'une manière analogue à celle des composés barytiques, qui leur correspondent.

Si l'acide hydrofluosilicique donne un précipité, cela indique que le sel essayé renferme de la baryte ou de la chaux. Une solution de gypse, mélangée avec une solution un peu étendue d'un sel de strontiane, ne doit donner lieu à un précipité qu'au bout de quelque temps, et, si celui-ci se produit immédiatement, c'est l'indice de la présence de la baryte.

Les sels de strontiane placés sur un fil de platine, puis exposés à la flamme du gaz ou de l'alcool, colorent celle-ci en rouge, le phénomène se produit de la manière la plus évidente avec le chlorure de strontium. Ce dernier sel est un peu soluble dans l'alcool absolu. Le sulfate de strontiane réduit en poudre fine, puis mélangé avec une dissolution de bicarbonate de soude ou de carbonate d'ammoniaque se transforme, au bout de peu de temps, en carbonate de strontiane; cela n'a pas lieu avec le sulfate de baryte.

Pour le dosage de la strontiane, voyez à la fin du chapitre.

§ 48. Chaux et ses combinaisons.

I. Essai de la chaux, des ciments, des pierres calcaires employés dans les constructions, et étude spéciale des qualités que doivent avoir ces dernières substances pour la fabrication des mortiers hydrauliques.

La chaux (chaux calcinée, chaux caustique) s'obtient, comme on le sait, en calcinant le carbonate de chaux. Dans cette opération (cuisson de la chaux), que l'on exécute en grand, on emploie rarement du carbonate de chaux pur. On se sert le plus ordinairement des différentes variétés du carbonate de chaux naturel, qui constituent la masse tout entière de certaines montagnes; ces matières, que l'on désigne communément sous les noms de pierre à chaux, de craie, de marbre, différent suivant leur couleur, leur densité, leur structure, etc. Les coquilles des mollusques servent aussi quelquefois pour la préparation de la chaux caustique.

Dans les arts, la chaux caustique s'emploie à des usages extrêmement variés: pour quelques-uns, il est important qu'elle soit exempte de matières étrangères, tandis que, pour d'autres, les substances, qui ordinairement altèrent sa pureté, n'ont aucune action nuisible, et il est même utile qu'un certain nombre de ces substances s'y trouvent contenues. Pour préparer les alcalis fixes et l'ammoniaque, ainsi que pour d'autres opérations chimiques, il est désirable, sinon absolument nécessaire, que la chaux caustique soit pure. Cette condition est aussi convenable, si elle doit être employée dans la fabrication des savons, des hypochlorites décolorants, du verre, dans la préparation des peaux, des teintures, du gaz, pour le raffinage du sucre, et enfin comme substance pour polir. Lorsqu'elle est destinée à entrer dans la composition du mortier et lorsqu'elle doit servir pour enduire les murailles, la présence d'un petit nombre de substances étrangères a une importance moins grande, et, dans le

premier cas, il est même tout à fait convenable, au moins pour certains usages, que la chaux renferme quelques-unes de ces substances. Un carbonate de chaux pur donne, lorsqu'on le calcine, une chaux caustique, qui ne doit pas contenir de matières étrangères, mais qui, humectée avec un peu d'eau, doit se déliter en produisant une élévation de température et fournir une bouillie bien homogène, lorsqu'on ajoute une plus grande quantité d'eau. (Toute chaux calcinée, qui ne contient que de faibles proportions de substances étrangères, possède aussi cette dernière propriété ; on la désigne sous le nom de *chaux grasse*.)

La chaux caustique, qui renferme une plus grande quantité de corps étrangers, — argile, magnésie, oxyde de fer, — s'éteint moins facilement, se délite mal, absorbe moins l'eau et donne une bouillie granuleuse, — on la nomme pour cela *chaux maigre*. Mais la propriété que possède cette substance de s'éteindre difficilement, peut ne pas être due uniquement aux matières étrangères qu'elle contient, elle peut aussi provenir de la manière dont elle a été calcinée. La chaux incomplètement calcinée, de laquelle, par conséquent, tout l'acide carbonique n'a pas été expulsé, s'éteint avec difficulté. Il en est de même pour celle qui est très-fortement calcinée, si elle contient une grande proportion des substances précédemment indiquées, lesquelles se prennent en masse par suite de l'action de la chaleur ; on désigne sous le nom de *chaux morte* une chaux qui possède cette propriété.

La chaux calcinée peut encore, sous d'autres rapports, se comporter avec l'eau de diverses manières ; il y a certaines chaux, qui, placées sous l'eau, acquièrent, au bout d'un long temps, une grande *dureté* : on les nomme *chaux hydrauliques*. La propriété que possède une chaux de durcir, lorsqu'on l'emploie dans les constructions sous l'eau, tient à ce qu'elle renferme une certaine quantité de matières étrangères (siliceuses, argileuses, alcalines). La chaux hydraulique constitue toujours une chaux maigre. On désigne sous le nom de *ciments* certaines substances minérales en poudre, qui contiennent de la *silice* et de l'*argile*, et qui, mélangées avec une chaux grasse, communiquent à celle-ci la propriété de durcir sous l'eau.

L'analyse de la *chaux calcinée*, et celle du *carbonate de chaux*, de la marne, etc., se font exactement de la même manière. S'il s'agit d'être renseigné sur les propriétés les plus essentielles d'une chaux calcinée, ou d'une chaux non calcinée, il suffit

d'exécuter les opérations suivantes. Pour chercher isolément chacun des éléments de ces minéraux, voy. chap. III.

1° Pour la chaux calcinée, il est indispensable de commencer par la détermination qualitative et quantitative de l'eau, parce que cette matière absorbe avec facilité l'humidité atmosphérique, et que ce phénomène a pour conséquence de modifier ses propriétés. Dans ce but, on pèse une petite quantité de chaux pulvérisée, on la chauffe à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin, on laisse refroidir sous une cloche, en présence de chlorure de calcium, et l'on pèse de nouveau. On opère de la même manière pour évaluer l'eau contenue dans les pierres à chaux, les marnes, etc. Si elles renferment des matières organiques, il faut avoir soin de ne pas chauffer trop fortement, et l'on dose l'eau à la température de 100° centigrades.

2° Si une chaux contient de l'acide carbonique, que cet acide ait été absorbé par la substance mise en contact avec l'air, ou bien que sa présence soit due à ce que le calcaire a été incomplètement calciné, on peut le reconnaître à l'effervescence, qui

se manifeste, lorsqu'on verse un acide étendu sur l'échantillon à essayer. On détermine la quantité de ce corps dans la chaux et dans le carbonate de chaux au moyen de l'appareil suivant.

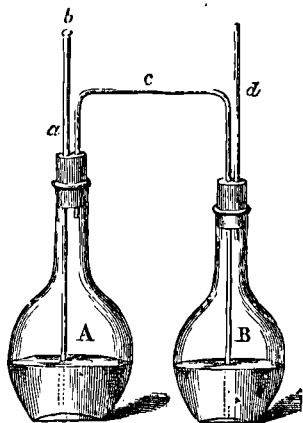


Fig. 37.

de verre *a*, qui descend jusqu'au fond du vase ; 2° le bouchon du ballon B, porte également un tube de verre droit *d*, qui ne descend qu'à une petite distance de la face inférieure du bouchon ; enfin, 3° un troisième tube *c*, deux fois recourbé, fait communiquer entre elles les deux parties de l'appareil ; en A, il

s'ouvre presque immédiatement au-dessous du bouchon, et en B, il descend à peu près jusqu'au fond du ballon. Ces tubes doivent entrer à frottement dans les trous des bouchons, de manière à ce que l'appareil soit hermétiquement fermé. Les deux vases doivent être aussi rapprochés que possible l'un de l'autre. La capacité de A doit être égale à 75 ou 80 centimètres cubes, et celle de B un peu moins grande. On commence par remplir à moitié la partie renflée de B, avec un peu d'acide sulfurique anglais; en A, on introduit une quantité pesée (quelques grammes) de la chaux, de la marne, du mortier, etc., à essayer et préalablement desséchée à 100°. Cela fait, on bouche hermétiquement l'appareil et on pèse le tout. On ferme l'orifice du petit tube *a* avec un bouchon de cire *b*.

Si avec la bouche on aspire par le tube *d*, l'air se raréfie en B, de même qu'en A, on voit alors des bulles d'air passer par le tube *c*, de A en B, pour arriver dans l'acide sulfurique. Si l'on cesse d'aspirer, l'air extérieur arrive en B et pousse l'acide sulfurique vers A, où se trouve la chaux; l'acide décompose cette substance, et l'acide carbonique se dégage à travers le tube *c*, pour passer en B, où il abandonne l'humidité qu'il a pu entraîner. Si le dégagement gazeux s'arrête, on aspire de nouveau en *d*; le phénomène décrit se renouvelle, et l'on continue ainsi, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence, lorsqu'une nouvelle quantité d'acide sulfurique arrive en A. L'élévation de température produite par ce dernier est tellement grande, que l'acide carbonique, contenu dans le liquide, se dégage complètement. On enlève le bouchon de cire *b* (s'il a été pesé avec l'appareil, on le place sur la balance), on aspire aussitôt en *d*, pour remplacer par de l'air tout l'acide carbonique (qui est plus lourd que l'air) renfermé dans l'appareil, et l'on pèse celui-ci, mais pas avant que A se soit refroidi. On peut, en opérant de la manière suivante pour faire cette pesée, éviter d'employer un grand nombre de poids, et en même temps se mettre à l'abri des inexactitudes provenant de l'inégalité des bras de la balance; on exécute la première détermination du poids de l'appareil en faisant la tare de celui-ci avec une petite capsule contenant, par exemple, des grains de plomb, et, lorsqu'on fait la deuxième pesée, on ajoute des poids dans le plateau qui porte l'appareil. La proportion de l'acide carbonique est déterminée par la perte de poids qu'éprouve tout l'appareil, après que l'acide sulfurique a agi sur la poudre calcaire; chaque gramme

d'acide carbonique correspond à 2^{sr},27 de carbonate de chaux.

L'appareil de *Kolbe*, indiqué dans le chapitre VI, au sujet de l'acide carbonique, peut aussi servir pour le dosage de l'acide carbonique.

3° Souvent il se trouve dans les pierres à chaux une petite quantité de *matières organiques*, que l'on peut déterminer avec une exactitude suffisante pour les usages techniques, en procédant comme il suit : dans un creuset ouvert, on chauffe fortement au rouge la substance pulvérisée, desséchée à 100° et pesée, puis on humecte le résidu avec quelques gouttes de carbonate d'ammoniaque, on le dessèche, on le chauffe doucement au rouge et l'on pèse de nouveau.

4° Comme on l'a déjà dit, les pierres à chaux, même la craie tout à fait blanche (et les produits que l'on en retire par calcination), sont rarement constituées par du carbonate de chaux pur. Le plus ordinairement il s'y trouve de la magnésie, de l'alumine, de l'oxyde de fer, des alcalis, de l'acide silicique et parfois une toute petite quantité d'acide phosphorique et d'acide sulfurique. Parmi ces substances, ce sont principalement la silice et l'alumine, qui font que la plupart des pierres à chaux ne se dissolvent pas complètement dans les acides étendus. Du reste, ces matières peuvent se trouver sous *deux états différents* dans les calcaires calcinés, aussi bien que dans ceux qui ne le sont pas. Une partie peut se dissoudre dans les acides et l'autre y être insoluble. Généralement, dans les calcaires non calcinés, la plus grande portion de la silice et de l'argile est insoluble dans les acides étendus, dans l'acide chlorhydrique, par exemple (du reste, la portion insoluble dans l'acide étendu se dissout partiellement, lorsqu'on fait bouillir la substance avec de l'acide sulfurique), et la calcination a pour conséquence de faire passer à l'état soluble la presque totalité de la partie qui est insoluble dans l'acide chlorhydrique, lorsque la matière n'a pas été calcinée.

La question de savoir si une pierre à chaux calcinée, ou une marne, convient pour la fabrication des mortiers hydrauliques a été depuis longtemps résolue d'une manière extrêmement simple, à l'aide de la chimie et d'après les indications de *Vicat*, autorité importante en matière de chaux hydraulique.

On a dit précédemment que la chaux, qui contenait des substances argileuses, avait la propriété des mortiers hydrauliques. On peut considérer une chaux de ce genre comme un mélange de carbonate de chaux et d'argile, dans lequel cette

dernière se trouve en proportions très-variables. Puisque le carbonate de chaux (et de magnésie) se dissout dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'acide carbonique, mais que l'argile est insoluble dans le même acide (théoriquement c'est ainsi que cela devrait avoir lieu, mais en réalité il entre toujours en dissolution une petite quantité de matières argileuses, et ordinairement il reste un peu de chaux parmi les portions non dissoutes; c'est pourquoi *Saint-Claire-Deville* recommande de faire bouillir avec une solution d'azotate d'ammoniaque, qui ne dissout que les carbonates de chaux et de magnésie, mais qui n'attaque pas les substances argileuses), on n'aurait, pour être renseigné sur l'hydraulicité d'une pierre à chaux ou d'une marne, qu'à traiter l'une ou l'autre de ces matières par l'acide chlorhydrique étendu, filtrer la liqueur et peser le résidu insoluble préalablement desséché.

Le procédé de *Vicat*, que les ingénieurs emploient encore fréquemment, doit être rejeté, parce qu'il ne fournit que des renseignements très-approximatifs sur la qualité d'un mortier hydraulique. Il ne suffit pas de déterminer la quantité des matières solubles dans l'acide chlorhydrique, attendu qu'elles sont elles-mêmes de deux espèces différentes, eu égard à la manière dont elles se comportent. Par la calcination une partie de ces substances subit une certaine modification, elle est *désagrégée*, c'est-à-dire qu'elle devient soluble dans l'acide chlorhydrique, fait qu'il est facile de vérifier de la manière suivante : si l'on évapore la solution chlorhydrique d'une marne calcaire calcinée, elle laisse déposer de la silice gélatineuse, et, en mélangeant cette même solution avec de l'eau, l'acide silicique forme avec la chaux une combinaison dure et insoluble dans l'eau. L'autre partie, celle qui est insoluble dans l'acide chlorhydrique, est constituée par des matières qui sont introduites mécaniquement, souvent ce sont des grains de sable quartzeux assez gros et des fragments de substances siliceuses. C'est pourquoi on donnera dans tous les cas plus de précision à la méthode en calcinant dans un four à chaux la pierre calcaire à analyser, et en recherchant ensuite quelle quantité de matières insolubles n'a pas été désagrégée sous l'influence de la chaux pendant la calcination. Lorsqu'on n'a ni le temps ni les moyens pour faire une analyse chimique exacte, laquelle donnera toujours des renseignements d'une importance également très-grande, l'emploi du procédé suivant pourrait être conseillé.

Dans différents endroits de la carrière on prélève quelques morceaux de la grosseur du poing, ou bien on prend des fragments de différentes roches, on divise chaque échantillon en deux portions, dont l'une est mise de côté, et dont l'autre est introduite dans un creuset de Hesse, puis calcinée dans un four à chaux. De cette manière l'opération est peut-être moins longue, mais il est préférable de soumettre la substance à l'action d'une vive chaleur, dans un fourneau à vent ou dans le feu d'une cheminée, parce qu'il est plus facile d'atteindre le degré qui convient pour la calcination de la chaux ; cependant, dans les laboratoires, on peut aussi se servir d'un petit fourneau. Les morceaux non calcinés sont réduits en poudre et mêlés intimement. Sur cette poudre on prélève la partie qui doit être soumise à l'analyse, on la triture avec beaucoup de soin dans un mortier d'agate (si l'on veut rapporter le résultat à la roche desséchée, on la chauffe doucement pour en expulser l'eau), puis on l'arrose avec de l'acide chlorhydrique pas trop concentré et l'on chauffe. On rassemble le résidu insoluble sur un filtre pesé, on lave, on dessèche à 100°, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de perte de poids et l'on pèse. 2 à 4 grammes suffisent pour cette expérience.

On procède exactement de la même manière avec les pierres calcinées. Mais, pour rendre les résultats comparables, c'est-à-dire afin de pouvoir indiquer quelle quantité de substance argileuse a été désagrégée (est devenue soluble dans l'acide chlorhydrique) par la calcination, il faut rapporter le résultat obtenu à un poids égal à celui que l'on a employé pour l'essai de la roche non calcinée. La manière la plus simple d'arriver à ce but consiste à déterminer avant la calcination le poids des fragments introduits dans le creuset, puis, une fois l'opération terminée, à faire une nouvelle détermination de poids. Si, par exemple, la perte éprouvée était égale à 35 p. 100, 65 parties de roche calcinée représenteraient 100 parties, c'est-à-dire que la partie insoluble dans 65 parties de l'acide chlorhydrique est égale à la quantité des éléments introduits mécaniquement ou indécomposables par la calcination contenue dans 100 parties de la roche naturelle. On peut très-facilement éviter tout calcul en prenant pour l'essai environ 3 grammes (300 centigrammes) de la roche non calcinée et en employant non pas 3 fois 100 centigrammes de la roche calcinée, mais bien 3 fois le nombre des centigrammes qui restent (sur 100 parties) du poids total après la

calcination. Par exemple, dans le cas précédent, il faudrait prendre 3×65 centigr. = $1^{\text{er}},95$; ce qui est insoluble dans l'acide chlorhydrique correspond à la partie non désagrégée provenant de 300 centigrammes de la roche naturelle. Si l'on divise les deux résultats par 3, ils se trouvent rapportés à 100 parties de la substance analysée.

Pour rendre comparable le résultat donné par la roche calcinée avec celui fourni par la roche non calcinée, on peut aussi procéder de la manière suivante. On détermine l'humidité, les matières organiques et l'acide carbonique, d'après les méthodes 1, 2 et 3, on en fait la somme et on retranche celle-ci de la roche brute; on calcule cette perte pour 100 parties et on la considère comme égale à celle qui se produirait par la calcination; on opère pour le reste comme il est indiqué.

Inutile de dire que, dans ces sortes de recherches, on doit toujours conseiller de contrôler les résultats obtenus, à l'aide d'une deuxième expérience, c'est-à-dire que l'on opère avec un autre choix d'échantillons divisés également en deux parties; cette précaution est indispensable, parce que non-seulement la composition peut varier d'un échantillon à un autre, mais il peut aussi se produire des différences par suite de l'inégalité de la calcination. Si les résultats ne s'éloignent pas trop les uns des autres, on doit en faire la moyenne et celle-ci sera très-près de la vérité. Si l'analyse de la roche à l'état naturel donne seule des résultats à peu près identiques, tandis que cela n'a pas lieu pour les expériences faites avec la substance calcinée, on doit attribuer ce fait à l'influence de la calcination, en supposant, ce qui est très-facile, que les quelques opérations chimiques nécessaires pour faire entrer les matières en dissolution aient été faites exactement et de la même manière dans les deux cas.

Cependant, une autre cause d'erreur demeure toujours attachée à ces expériences. Il est prouvé que les *alcalis* contenus dans une chaux argileuse, qui a été soumise à la calcination, ne sont pas sans avoir une certaine influence sur l'hydraulicité de cette chaux.

C'est pourquoi on devrait, toutes les fois que ce sera possible, chercher à connaître à combien s'élève la proportion des alcalis. Il est vrai que ceux-ci peuvent exister sous les deux états différents dans lesquels se trouvent la silice et l'alumine à côté de la chaux; ainsi les marnes peu cohérentes seront toujours mélangées avec des fragments de roches, qui, même après la calci-

nation, résistent à l'action des acides, mais qui néanmoins renferment des alcalis. Ces corps ne sont pas désagrégés par la calcination, parce que la chaleur ne suffit pas, ou bien parce qu'ils ne se trouvent pas dans un état de division assez grand. Le premier ou le second cas peut se présenter : ils n'ont qu'une faible influence sur les propriétés hydrauliques de la roche calcinée, et il ne rentre pas dans le plan de cette courte méthode de recherche, qui est surtout faite pour la pratique, de décomposer également ces substances. Dans le résultat de l'analyse, on comprend celles-ci dans le résidu insoluble.

La portion des alcalis qui, par la calcination, est passée à l'état soluble, a seule de l'importance. On peut en déterminer la quantité d'une manière suffisamment exacte, en procédant de la manière suivante : on broie dans une capsule avec de l'eau 40 à 50 grammes de la roche calcinée (pour celles qui durcissent au contact de l'eau simple, on emploie de l'eau chargée d'acide carbonique), on laisse reposer quelque temps, et, dans le liquide séparé du dépôt qui s'est formé, on fait passer un courant d'acide carbonique (que l'on prépare avec de la craie et de l'acide chlorhydrique dans l'appareil indiqué chap. II au sujet de l'hydrogène sulfuré) ; la chaux est ainsi transformée en carbonate. On dissout le résidu dans l'eau, on filtre, on évapore la liqueur claire, et, après y avoir ajouté un excès d'acide chlorhydrique, on détermine le poids du résidu (qui consiste en chlorures de potassium et de sodium).

Dans tous les cas, l'analyse quantitative complète de la roche brute aussi bien que de la masse calcinée, fournit des renseignements d'une précision plus grande.

L'essai de la qualité d'un ciment, ou d'une chaux hydraulique, basé sur la détermination de la *durée du durcissement* de cette substance et du *degré de dureté* qu'elle acquiert, offre une utilité beaucoup plus immédiate que les résultats obtenus par les *moyens chimiques*. On doit d'autant plus recommander ce mode d'essai que l'analyse chimique, même si elle a été faite très-complètement sur chaque élément de la substance, peut néanmoins donner lieu à des erreurs.

Un mélange naturel ou artificiel de matières argileuses et calcaires peut avoir la composition voulue et fournir par la calcination un bon ciment ou une bonne chaux hydraulique. Mais, si après la calcination on l'avait abandonné pendant longtemps au contact de l'air, l'humidité et l'acide carbonique peuvent lui

avoir fait éprouver des modifications et même l'avoir rendu impropre aux usages pour lesquels il était destiné.

S'il n'a absorbé que de l'acide carbonique, il peut encore être utilisé, après avoir été soumis à une nouvelle calcination, laquelle a pour résultat de chasser l'acide carbonique. Mais l'eau a une autre influence fâcheuse, qu'il n'est pas possible de neutraliser aussi facilement ; sa présence dans le ciment donne lieu à un résultat exactement semblable à celui qui se produit lorsqu'on emploie cette matière dans les constructions sous l'eau. La substance siliceuse et la chaux forment par l'intermédiaire de ce liquide un silicate hydraté, et, même si la combinaison n'est qu'incomplète, ce phénomène peut cependant s'opposer à ce que la masse durcisse lorsqu'on la mélange avec de l'eau.

Les expériences nécessaires pour déterminer quel degré de dureté peuvent acquérir les ciments s'exécutent, d'après *Pasley*, de la manière suivante :

Première règle. On mélange le ciment (en poudre très-fine) avec la quantité d'eau qui est exactement nécessaire pour que l'on puisse lui donner la forme d'une boule, et l'on fait 4 ou 5 petites balles d'essai, dont le diamètre ne doit pas dépasser 3 centimètres.

Elles s'échauffent pendant qu'elles absorbent l'eau (elles ne doivent pas atteindre la température de l'eau bouillante), et, lorsqu'elles sont refroidies, ce qui, pour un bon ciment qui n'absorbe pas l'eau trop rapidement, aura lieu au bout d'une demi-heure, on les met dans un vase avec de l'eau. Si, maintenant qu'elles sont plongées dans ce liquide, elles deviennent de plus en plus dures, et, si dans l'espace d'un ou même de deux jours elles ont acquis une dureté très-grande à l'intérieur et à l'extérieur, cela indique que le ciment est de bonne qualité ; la même chose doit avoir lieu pour celles qui n'ont pas été exposées sous l'eau. Si au contraire les balles ne sont pas devenues très-dures dans toute leur épaisseur, c'est que le ciment est mauvais, et il ne doit pas être employé.

Deuxième règle. Si les balles ne durcissent pas au contact de l'eau, il faut en rechercher la cause : le ciment peut être altéré, ou bien il est réellement de mauvaise qualité, ou bien encore il est falsifié. Dans ce but, on introduit dans un creuset ordinaire les balles en question, et lorsqu'elles sont sèches, on les chauffe au rouge dans un feu de charbon, jusqu'à ce qu'elles ne fassent plus effervescence avec un acide.

On réduit en poudre très-fine les balles ainsi calcinées, en les broyant dans un mortier, et, avec de l'eau, on leur donne la forme qu'elles avaient auparavant. Si alors elles se comportent en présence de l'air et au contact de l'eau comme en 1, cela indique que le ciment était primitivement bon, mais qu'il s'est altéré sous l'influence de l'air humide.

Si au contraire le ciment soumis à cette nouvelle calcination n'est pas meilleur, c'est que la matière première qui a servi à le fabriquer était mauvaise, ou bien, si l'on a affaire à des ciments artificiels, cela prouve que les proportions dans lesquelles les éléments constituants doivent être mélangés n'ont pas été observées; enfin, cette imperfection peut encore indiquer que le ciment, étant de bonne qualité, a été falsifié avec de la terre ou d'autres matières de peu de valeur.

Comme les expériences précédentes ne donnent pas sur la *dureté* des mortiers hydrauliques des résultats *mesurables*, et que la dureté n'est pas toujours proportionnelle à la *résistance*, on doit recommander, dans les cas où cela est possible, d'expérimenter cette dernière propriété.

On doit procéder de trois manières différentes :

a. — On fait au moins trois mélanges de quantités pesées de ciment et de sable fin, dans lesquels les proportions de ces deux substances sont différentes, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 et 1 : 4; on les divise en morceaux auxquels on donne la forme de grosses briques, et que l'on met dans l'eau pendant quatre ou cinq jours. Au bout de ce temps, on les retire de l'eau pour les placer sur deux tringles de fer horizontales et parallèles; la distance, qui existe entre ces dernières, doit être la même pour toutes les expériences; sur le milieu de la brique et dans le sens transversal on pose une troisième tringle aux deux extrémités de laquelle on fixe des fils de fer forts destinés à suspendre une petite boîte, que l'on remplit peu à peu avec du sable. La boîte doit se trouver à environ 7 à 8 centimètres de la face inférieure de la brique. On pèse le sable avec la boîte, puis l'appareil de suspension, après que le poids de ces différents objets a occasionné la rupture de la brique. La résistance qu'offre celle-ci est proportionnelle aux poids nécessaires pour la rompre.

b. — Entre la plate-forme du piston et le plateau fixe d'une presse hydraulique, on place des pierres préparées comme il vient d'être dit, et l'on calcule de combien il faut élever le piston pour les écraser. Les bétons, qui sont des mélanges de ci-

ment, de chaux, de sable et de petits cailloux, peuvent également être essayés de cette manière.

c. — Au moyen du ciment que l'on veut expérimenter, on réunit 6 briques à un morceau de pierre, on laisse dessécher la masse et on la place pendant trois ou six jours dans l'eau ; au bout de ce temps, on la pose, en l'appuyant sur deux tringles de fer, sur la plate-forme mobile d'une presse hydraulique. On comprime de manière à briser la pierre, et l'on recherche quelle est la partie (l'intérieur de la pierre ou les portions qui avoisinent les points de jonction) qui offre le plus de surfaces de rupture. Les briques, qui servent pour cette expérience, doivent être autant que possible de même qualité.

Enfin, on peut encore essayer l'imperméabilité des ciments. Lors de la construction du port du Havre, on a procédé de la manière suivante : avec 1 partie en poids de ciment, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 parties de sable et la quantité d'eau nécessaire, on prépara des cylindres de 0^m,1 de diamètre, et de 0^m,15 de hauteur, on les fit durcir sous l'eau et l'on serra chacun d'eux fortement entre deux plaques métalliques, dont la supérieure était munie d'une douille ; ainsi disposées, on les plaça les uns à côté des autres, et l'on unit les six douilles à des tubes de plomb, qui étaient en communication avec un vase plein d'eau et placé à 5 mètres de hauteur. Au bout de quatre à cinq jours, on mesura la quantité d'eau qui s'était rassemblée dans des vases placés au-dessous des cylindres. Ceux-ci étant soumis à la pression de colonnes liquides de même hauteur, leur imperméabilité peut être considérée comme étant en raison inverse de la quantité d'eau qui les a traversés.

II. **Sulfate de chaux** (à l'état hydraté : gypse). Cette substance, dont le prix est peu élevé, est rarement mélangée avec d'autres dans le but de la falsifier ; les éléments étrangers contenus dans le minéral ne s'opposent pas, s'ils s'y trouvent en petite quantité, à ce que l'on puisse l'employer pour la plupart des usages auxquels il est destiné ; mais lorsqu'ils s'y rencontrent dans des proportions plus considérables, il est ordinairement facile de reconnaître leur présence aux caractères extérieurs de la substance, c'est pourquoi on peut se dispenser de mentionner ces éléments ainsi que les moyens de les découvrir. Il peut arriver que le gypse calciné n'absorbe pas l'eau et ne durcisse pas au contact de ce liquide. Cette imperfection peut tenir à ce que la matière a été trop fortement calcinée, et, dans ce cas, les

particules les plus fines se prennent un peu en masse, ou bien, au contraire, elle peut être due à ce que la calcination n'a pas été complète, de telle sorte qu'elle a conservé une proportion d'eau encore trop grande. Pour déterminer la quantité d'eau que renferme le gypse, on pèse quelques grammes de la poudre de cette substance, on chauffe au rouge dans un creuset et l'on pèse de nouveau. Le gypse non calciné contient de 20 à 21 p. 100 d'eau ; la proportion de ce liquide doit, dans un gypse calciné, s'élever tout au plus à 5 ou 8 p. 100.

III. Phosphate de chaux. C'est l'élément principal de la cendre des os et on l'emploie sous cette forme.

La cendre des os doit être complètement soluble dans les acides chlorhydrique et azotique (elle ne l'est pas, si elle est mélangée avec de l'argile ou du sable). Lorsqu'on la laisse en contact avec l'eau distillée, en ayant soin d'agiter fréquemment, elle ne doit céder à ce liquide qu'une petite quantité de matières. La dissolution ne doit pas rougir le papier de tournesol, elle ne doit brunir que faiblement le papier de curcuma et donner qu'un très-léger précipité avec l'eau de chaux (elle ne doit pas contenir de cendre végétale) ; le chlorure de baryum acide ne doit pas y produire de précipité, ce qui dénoterait la présence du gypse. Avec les acides elle produit une effervescence, qui cependant ne doit pas être très-vive, parce qu'elle ne contient que 4 p. 100 environ de carbonates. Si, dans l'appareil, qui sert pour le dosage de l'acide carbonique, des mortiers, etc., on introduit une quantité pesée de cendre d'os, et si, pour expulser l'acide carbonique, on opère comme il a été déjà indiqué, la perte de poids doit être tout au plus égale à 3 p. 100. Une proportion plus grande d'acide carbonique indiquerait que la substance essayée est mélangée avec de la craie ou une roche calcaire (pour plus de détails, voyez chap. XXXVI).

IV. Chlorure de calcium. — Il doit être incolore, facilement et complètement soluble dans l'eau, ainsi que dans l'alcool, la dissolution ne doit pas brunir le papier de curcuma ; lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il ne doit rien se volatiliser ; mélangé avec de la chaux caustique, puis chauffé, il ne doit pas dégager d'ammoniaque. La dissolution traitée par l'hydrogène sulfuré ne doit pas brunir, et elle ne doit pas donner de précipité, lorsqu'on y ajoute un peu d'ammoniaque caustique.

V. Fluorure de calcium, spath fluor. Le quartz, qui se rencontre fréquemment dans le spath fluor naturel, se reconnaît

facilement, s'il est en proportion un peu importante, à sa grande dureté et à d'autres caractères extérieurs ; lorsque cette matière est en petite quantité, elle est tout à fait sans inconvénient pour l'usage auquel le spath fluor est ordinairement employé (gravure sur verre). Si l'on possède une cornue de platine (formée d'un creuset dont le couvercle s'adapte bien et est muni d'un tube creux recourbé), on peut facilement rechercher s'il contient de l'acide silicique (quartz). On introduit dans la cornue le spath fluor en poudre avec quatre fois son poids d'acide sulfurique concentré, on chauffe doucement, et on dirige le gaz qui se dégage dans un creuset de platine contenant de l'eau distillée. Si des flocons gélatiniformes (hydrate de silice) se séparent à la surface de l'eau, cela indique que le spath fluor contient du quartz.

VI. Sulfure de calcium et sulfure sulfuré de calcium.

Le premier s'emploie plus rarement dans les arts que dans la médecine, le second sert quelquefois comme substance épilatoire ; ils doivent tous les deux se dissoudre dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène sulfuré. En présence de cet acide, le premier ne doit fournir qu'une faible quantité de sulfate de chaux et de lait de soufre ; le second ne doit pas donner de précipité de gypse, mais seulement du soufre très-divisé, et par conséquent une masse qui, après avoir été rassemblée, lavée, desséchée et chauffée sur une lame de platine, se volatilise complètement. La dernière combinaison, que l'on retire souvent de la chaux, qui a servi à la purification du gaz de l'éclairage, contient toujours du carbonate de chaux. Pour reconnaître cette substance, on mélange une petite quantité du composé avec une dissolution concentrée de bichromate de potasse (qui doit être ajoutée en excès), et l'on verse de l'acide sulfurique : s'il se produit une effervescence, sans qu'il se développe une odeur d'hydrogène sulfuré ou d'acide sulfureux, c'est l'indice de la présence de l'acide carbonique. On détermine la proportion de ce corps (et par conséquent celle du carbonate de chaux) comme il a été dit précédemment (page 206, dans ce chapitre), au sujet de la chaux et du mortier.

VII. Acétate de chaux. C'est un sel blanc (celui qui est préparé avec le vinaigre de bois est jaune ou brunâtre), qui doit se dissoudre complètement et facilement dans l'eau, ainsi que dans l'alcool. La solution aqueuse étendue et mélangée avec un peu d'acide azotique ne doit pas être précipitée par l'azotate d'argent ; mais s'il se forme un précipité, il doit se dissoudre

lorsqu'on ajoute une grande quantité d'eau (s'il n'en est pas ainsi, cela dénote l'*acide chlorhydrique*); il ne doit pas non plus être troublé par le chlorure de baryum (*acide sulfurique*), ni se colorer en présence de l'hydrogène sulfuré (métaux : *plomb-cuivre*). Le prussiate jaune et le prussiate rouge de potasse, versés dans la solution de l'acétate de chaux mélangée avec de l'*acide chlorhydrique*, ne doivent pas la colorer en bleu (*fer*). Cependant l'acétate de chaux est rarement exempt d'*acide chlorhydrique*, d'*acide sulfurique* et de fer. Pour certains usages, pour la teinture par exemple, ce dernier corps ne doit se trouver qu'en petite quantité. La proportion d'eau que contient l'acétate de chaux est très-variable, parce que ce sel commence déjà à perdre son eau de cristallisation, lorsqu'il est exposé à l'air sec, et il la perd complètement à la température de 100°. Pour doser ce liquide, on pulvérise la substance, on la pèse, on la dessèche à 100° et on la pèse de nouveau ; la perte éprouvée représente l'eau.

La réaction suivante caractérise tous les sels de chaux en dissolution : traités par l'acide oxalique et un peu d'ammoniaque, ils donnent, même lorsque les liqueurs sont très-étendues, des précipités blancs, qui sont insolubles dans l'acide acétique. Le gypse, qui est difficilement soluble, fournit aussi cette réaction.

Pour le dosage de la chaux et sa séparation d'avec les autres corps, voyez à la fin de ce chapitre.

§ 49. Magnésie et ses combinaisons.

I. La **magnésie calcinée**, employée comme poudre à polir et pour d'autres usages techniques d'une importance secondaire, ne doit pas faire effervescence avec les acides (*acide carbonique*); traitée par l'eau distillée, elle ne doit céder à ce liquide aucune substance saline.

Lorsqu'on l'arrose avec un peu d'eau, elle ne doit pas s'échauffer fortement; la solution neutre (que l'on obtient en la traitant par un acide) un peu étendue, mélangée avec du chlorhydrate d'ammoniaque, puis additionnée d'acide oxalique et d'ammoniaque, ne doit pas fournir de précipité (*chaux*). Elle doit se dissoudre complètement dans l'acide sulfurique étendu, et la solution, qui en résulte, ne doit pas être troublée par l'hydrogène sulfuré (*plomb*).

II. Le **carbonate de magnésie**, employé pour diminuer l'intensité des couleurs, comme poudre à polir, comme poudre dentifrice et pour différents usages chimiques, doit se compor-

ter de la même manière que la magnésie, avec cette différence qu'il fait effervescence avec les acides.

III. Sulfate de magnésie. Il est employé en médecine ; dans les arts on ne s'en sert que pour préparer d'autres produits chimiques. Il doit être blanc et complètement soluble dans l'eau. Une solution aqueuse étendue et froide de ce sel ne doit être que très-peu troublée par le bicarbonate de potasse. Mélangé avec du charbon et chauffé sur le charbon à l'aide du chalumeau, il ne doit donner naissance qu'à une quantité de sulfure alcalin extrêmement faible. Si la masse refroidie humectée avec un acide dégage une odeur d'hydrogène sulfuré, on doit supposer qu'il est mélangé avec du sel de Glauber, et rechercher celui-ci d'une manière plus précise. On dissout dans l'eau une quantité pesée du sel à essayer, on ajoute de l'eau de baryte (ou du sulfure de baryum) tant qu'il se forme un précipité, on chauffe le mélange et l'on filtre. Si le liquide filtré contient de la baryte en excès, on la précipite avec un peu de carbonate d'ammoniaque, on filtre de nouveau, on évapore la liqueur, et enfin on chauffe fortement dans un creuset ou dans une capsule de platine. Si le sulfate de magnésie était pur, il ne doit pas rester de résidu alcalin. Dans le commerce, il arrive souvent que l'on substitue le sel de Glauber en petits cristaux au sulfate de magnésie ; la solution du premier n'est pas précipitée par le carbonate de soude, tandis que la solution concentrée du sel magnésien donne avec le même réactif une bouillie très-épaisse.

On reconnaît la magnésie et ses combinaisons salines à la réaction suivante : chauffées sur le charbon, à l'aide du chalumeau, puis humectées avec un peu d'azotate de cobalt et de nouveau soumises à l'action de la chaleur, elles acquièrent une coloration rouge pâle. Les solutions de magnésie mélangées avec du chlorhydrate d'ammoniaque et additionnées d'un peu d'ammoniaque, sont précipitées par le phosphate de soude.

B. Dosage des terres alcalines et séparation de ces substances les unes des autres et d'avec d'autres bases.

§ 50. Beaucoup de sels des terres alcalines sont solubles dans l'eau, la plupart (tels sont : les phosphates, les carbonates, les arsénates, les borates, les oxalates, les tartrates, etc.) se dissolvent dans les acides minéraux étendus, dans l'acide chlorhy-

drique, par exemple. Les sulfates de baryte, de strontiane et de chaux, sont insolubles ou difficilement solubles, même dans les acides ; on les transforme en carbonates en les fondant, après les avoir réduits en poudre fine, avec trois fois leur poids de carbonate de soude, on épuise la masse avec de l'eau et l'on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique. Si les terres alcalines entrent comme éléments constituants dans des silicates insolubles, on les désagrège d'après les méthodes indiquées chap. VI, au sujet de l'acide silicique.

On doit avant tout rechercher, à l'aide de l'analyse qualitative, si, à côté des terres alcalines, il se trouve des bases du groupe B (chap. III), lesquelles peuvent être précipitées de leur solution acide par l'hydrogène sulfuré ou par le sulfure d'ammonium. Les opérations nécessaires pour en effectuer la séparation sont décrites dans les chapitres IX et X. B, 2, a. Mais il ne faut pas oublier que les cas suivants peuvent se présenter : si la solution acide des terres alcalines renferme de l'acide oxalique ou de l'acide phosphorique, il faut d'abord éliminer ces acides, parce que sans cela toutes les bases alcalino-terreuses sont précipitées par le sulfure d'ammonium, en présence de l'acide phosphorique, et que la même chose a lieu pour la baryte, la strontiane et la chaux, en présence de l'acide oxalique. On peut facilement débarrasser les oxalates de leur acide en chauffant au rouge la substance sèche, et en reprenant par l'acide chlorhydrique, l'acide azotique ou l'eau régale, suivant la nature du résidu. La méthode à suivre pour la séparation de l'acide phosphorique est indiquée dans le chapitre VI (dosage de l'acide phosphorique). Si l'analyse qualitative avait indiqué que l'oxyde de chrome se trouve au nombre des bases, la séparation par le sulfure d'ammonium n'est pas tout à fait exacte, parce que ce réactif précipite une petite quantité des terres alcalines en même temps que l'oxyde de chrome. On peut remédier à cet inconvénient en opérant de la manière suivante : Si l'on a affaire à une solution, on évapore à sec ; si la substance à essayer est insoluble, on la pulvérise ; cela fait, on mélange le résidu d'évaporation ou la poudre avec 2 parties de carbonate de soude pur et 3 parties de salpêtre, et, en chauffant au rouge, on transforme l'oxyde de chrome en acide chromique. (Voyez chapitre X. B, *chrome*).

Si, à côté des terres alcalines, la combinaison renferme des alcalis, la séparation de la baryte, de la strontiane et de la chaux

d'avec ces derniers et d'avec la magnésie peut être effectuée suivant la méthode indiquée chapitre VII. B, 2, c (dosage et séparation des alcalis).

Dans la solution débarrassée de la baryte, de la strontiane et de la chaux, on précipite la magnésie par le phosphate de soude, ou bien on la sépare des alcalis en procédant d'après les indications données dans le chapitre VII.

1^o *La séparation et le dosage de la magnésie*, à l'aide du phosphate de soude, s'exécutent de la manière suivante : On mélange la solution avec du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque caustique. Le dernier réactif ne doit pas produire de précipité : s'il s'en forme un, il faut ajouter une nouvelle quantité de chlorhydrate d'ammoniaque. On mélange la solution ammoniacale avec du phosphate de soude en excès, on agite un peu, on laisse reposer pendant longtemps, on filtre, on lave le filtre avec de l'eau ammoniacale, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne laisse plus de résidu sur une lame de platine chauffée au rouge, on dessèche, on enlève avec soin le précipité du filtre et on l'introduit dans un creuset de platine ; on brûle le filtre sur un couvercle de platine, et, après avoir fait tomber le résidu dans le creuset, on chauffe le tout au rouge. Le pyrophosphate de magnésie ainsi obtenu contient 36,036 p. 100 de magnésie.

2^o *Séparation et dosage de la baryte.*

a. — L'opération est très simple, si la dissolution ne contient pas en même temps des bases (strontiane et chaux) qui peuvent être précipitées par l'acide sulfurique (on peut se débarrasser du plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré). Dans la solution acidifiée avec un peu d'acide azotique, on verse de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. La filtration, le lavage et la détermination du poids du sulfate de baryte se font comme il est indiqué dans le chapitre VI, au sujet de l'acide sulfurique. Le précipité contient 65,665 de baryte.

b. — Si la solution de baryte renferme de la chaux et de la strontiane, on opère d'après le procédé suivant, qui cependant ne donne pas un résultat absolument exact. On commence par transformer les sels en carbonates, en précipitant leur dissolution avec du carbonate d'ammoniaque ; après avoir filtré la liqueur et lavé le précipité, on dissout celui-ci dans l'acide chlorhydrique, on évapore à sec et on chauffe le résidu au rouge. On introduit immédiatement ce dernier dans un flacon, on ajoute un peu d'alcool anhydre, on bouche le flacon, on laisse

digérer et l'on filtre. Le chlorure de baryum reste sur le filtre et on le lave avec de l'alcool ; le chlorure de strontium et le chlorure de calcium se trouvent dans le liquide filtré. En arrosant le filtre avec de l'eau, on peut dissoudre le chlorure de baryum. On précipite la dissolution avec de l'acide sulfurique et l'on détermine le sulfate de baryte, d'après la méthode indiquée plus haut, en 2, a.

c. — Si la solution de baryte ne contient pas de strontiane, mais seulement de la chaux, on peut, après avoir acidifié la liqueur, en précipiter la baryte avec de l'acide sulfurique, que l'on aura eu soin d'étendre avec environ 300 parties d'eau.

3° Séparation et dosage de la chaux.

Si la chaux est seule dans la dissolution, ou si celle-ci ne contient pas en même temps des terres alcalines (les métaux lourds sont préalablement séparés) qui, avec l'acide oxalique, forment des sels difficilement solubles, la manière la plus facile d'effectuer le dosage de cette base est la suivante : Après avoir versé la solution dans un gobelet de verre, on la chauffe, on la mélange avec de l'oxalate d'ammoniaque et un peu d'ammoniaque et on l'abandonne dans un lieu chaud, jusqu'à ce que le précipité se soit complètement séparé. On décante le liquide clair qui surnage, on arrose ce précipité avec un peu d'eau bouillante, on le fait tomber avec ce liquide sur un filtre mouillé, on laisse égoutter, on verse encore de l'eau bouillante sur le précipité, on filtre et l'on continue ainsi jusqu'à ce que tout ce qui se trouve dans le gobelet de verre soit rassemblé sur le filtre. Enfin, on lave le précipité avec de l'eau bouillante, on le dessèche avec le filtre et on le sépare aussi complètement que possible de celui-ci ; on l'introduit dans un creuset de platine, on y ajoute le filtre calciné sur un couvercle de platine, on chauffe d'abord doucement et ensuite jusqu'au rouge faible (pas plus fortement), on laisse refroidir et l'on pèse. Si le résidu ainsi obtenu rougit le papier de curcuma humide, il faut l'humecter avec un peu de carbonate d'ammoniaque, le chauffer encore doucement et le peser de nouveau. Le précipité contient 56 pour 100 de chaux.

On a dit comment il faut procéder pour effectuer la séparation de la chaux d'avec la baryte ; la méthode à suivre pour séparer cette même base d'avec la magnésie a été également indiquée. On peut opérer la séparation de la chaux d'avec la *strontiane*, en opérant comme il suit : On transforme les deux

sels en azotates (ce que l'on peut faire facilement en précipitant par le carbonate d'ammoniaque, et dissolvant dans l'acide azotique pur le précipité préalablement lavé), on évapore à sec, on introduit le résidu dans un flacon bouché avec un mélange à parties égales d'alcool absolu et d'éther. L'azotate de strontiane n'entre pas en dissolution ; on le rassemble sur un filtre, on le lave avec de l'alcool, on le redissout dans l'eau et on ajoute de l'acide sulfurique. On lave le sulfate de strontiane de la même manière que le sulfate de baryte, on le rassemble avec le filtre et on le pèse. Dans la solution d'azotate de chaux séparée par filtration de l'azotate de strontiane, on dose la chaux en précipitant cette base par l'oxalate d'ammoniaque.

4° *Séparation et dosage de la strontiane.*

Si la strontiane est seule, ou si elle se trouve avec des bases, qui ne sont pas précipitées par l'acide sulfurique, sa séparation et son dosage s'exécutent exactement de la même manière que pour la baryte, c'est-à-dire en précipitant la solution par l'acide sulfurique. Avant de filtrer, on mélange le précipité et le liquide avec de l'alcool et on lave le précipité rassemblé sur le filtre avec de l'alcool, parce qu'il est un peu soluble dans l'eau.

D'après ce qui a été dit en 2° *b* et *c*, et en 3°, on voit facilement comment doit être effectuée la séparation de la strontiane d'avec la chaux ou d'avec la baryte.

CHAPITRE IX.

TERRES PROPREMENT DITES ET LEURS COMBINAISONS.

A. Caractères de l'alumine; recherche des substances qui altèrent la pureté de ses combinaisons et qui servent à les falsifier.
— **Essai des mordants alumineux et des argiles.**

§ 51. 1. **Alumine.** L'*éméri* est une alumine qui n'est pas entièrement pure et qui se rencontre sous forme d'une poudre fine. On trouve dans le commerce des mélanges naturels ou artificiels, qui peuvent remplacer l'*éméri* comme substances

propres à aiguiser ou à polir ; tels sont les scories, les minerais de fer, etc., réduits en poudre. Tandis que l'émeri vrai ne contient que peu de fer, 3 à 8 p. 100, et presque pas de silice, ces mélanges renferment au contraire des proportions considérables de ces deux éléments, et l'on y trouve aussi de la chaux et des alcalis, mais ordinairement en petite quantité. L'alumine est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique, tandis que la plupart des corps, que l'on mélange frauduleusement avec l'émeri, se dissolvent promptement dans cet acide, et l'on peut les reconnaître dans la dissolution en se guidant sur les indications données chap. III. Leur dosage s'exécute de la même manière que dans le verre, la terre arable, etc.

II. **Sulfate d'alumine** (alun concentré). On le vend quelquefois à la place de l'alun ; c'est un produit d'une composition très-variable.

On y a trouvé du fer, du zinc, de la chaux. La recherche des substances qui altèrent sa pureté s'exécute de la manière suivante :

1. On mélange la dissolution avec du ferrocyanure de potassium, et elle se colore en bleu, ou elle donne un précipité — *peroxyde de fer* ;

2. On y ajoute du ferricyanure de potassium, et elle se colore en bleu, ou elle donne un précipité — *protoxyde de fer* ;

3. On y verse de l'acide oxalique et un peu d'ammoniaque, il se forme un précipité blanc — *chaux* ;

4. On mélange la solution avec de la soude caustique en excès, on chauffe jusqu'à ce que la dissolution soit redevenue claire, puis on ajoute de l'hydrogène sulfuré, il se forme un précipité blanc — *zinc*.

La quantité d'eau contenue dans les espèces du commerce varie de 46 à 57 p. 100 ; pour doser cette eau, on chauffe une quantité pesée du sel, dans un creuset de platine, au-dessus d'une lampe à alcool. Pour la détermination de la richesse du sulfate d'alumine, voyez B.

III. **Alun**. Parmi les aluns d'alumine on doit distinguer les trois espèces suivantes : l'alun de potasse, l'alun de soude et l'alun d'ammoniaque ; ils cristallisent en octaèdres. L'alun, qui cristallise en cubes et que l'on nomme pour cette raison alun cubique, contient la même quantité d'alumine que l'alun octaédrique ; autrefois on le considérait comme plus riche en alumine.

Les substances qui peuvent être mélangées avec les aluns, sont recherchées de la même manière que pour le sulfate d'alumine ; parmi ces substances, le fer est celle qui offre le plus d'inconvénients pour un grand nombre d'usages. La quantité de fer contenue dans l'alun rougeâtre de Rome est peu importante ; la poudre d'oxyde de fer, qui adhère à ce corps, est insoluble dans l'eau, et par conséquent sans influence fâcheuse.

L'alun d'ammoniaque, pulvérisé et chauffé avec de la chaux en poudre, dégage des vapeurs ammoniacales, que l'on reconnaît à leur odeur et à la propriété qu'elles possèdent de brunir le papier de curcuma humide. L'alun de soude se distingue de l'alun de potasse par la facilité avec laquelle il s'effleurit et par sa solubilité beaucoup plus grande ; 2 parties d'eau à 14° ou 16° sont à peu près suffisantes pour le dissoudre, tandis qu'à cette température il en faut environ 10 parties pour opérer la dissolution de l'alun de potasse. La solution de l'alun de soude est précipitée par l'antimoniate de potasse. L'alun ne perd pas toute son eau de cristallisation à la température de 100° centigrades. En chauffant dans un creuset, au-dessus de la flamme de l'alcool, l'alun de potasse ou l'alun de soude, on peut déterminer la quantité d'eau contenue dans l'une ou l'autre de ces substances ; mais on ne peut pas procéder de la même manière avec l'alun d'ammoniaque, parce que de l'ammoniaque et du sulfate d'ammoniaque se volatilisent en même temps que l'eau. Pour la détermination de la richesse en alumine, voyez B, dans ce chapitre.

IV. **L'acétate d'alumine** est un sel important, parce qu'il constitue l'élément principal des mordants alumineux. Ceux-ci se trouvent rarement dans le commerce, ils sont ordinairement préparés par les industriels qui les emploient (pour la teinture et l'impression des tissus) ; ce sont des produits dont la composition est très-variée et qui tous s'obtiennent au moyen de l'alun. Les différences proviennent : 1° des substances à l'aide desquelles on opère la décomposition de la solution d'alun. On emploie pour cela différents acétates, notamment les acétates de chaux, de soude et le plus ordinairement l'acétate de plomb (sucre de saturne) ; 2° des proportions dans lesquelles les sels précédents sont mélangés avec la solution d'alun.

Les substances étrangères qui peuvent être nuisibles pour les usages auxquels ces mordants sont destinés, sont le *cuivre* (la présence de ce métal sera dénotée, si une lame de fer, plongée

dans le mordant mélangé avec de l'acide acétique, se recouvre d'un dépôt rouge), et le *fer* (que l'on peut découvrir en procédant comme pour l'alun).

On ajoute quelquefois aux mordants aluminieux des substances, qui peuvent retarder leur dessiccation, lorsqu'ils sont appliqués sur les tissus; ce sont le *chlorure de zinc*, le *chlorhydrate d'ammoniaque* et le *sel marin*; le chlore, que ces matières renferment, sert à les faire reconnaître; si en effet on ajoute de l'azotate d'argent au mordant étendu avec de l'eau et mélangé avec un peu d'acide azotique, on obtient un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque. On découvre le *zinc*, en opérant comme il a été dit pour le sulfate d'alumine; pour trouver le *sel marin*, on précipite complètement par le carbonate d'ammoniaque, on filtre, on évapore et l'on chauffe le liquide filtré, jusqu'à ce que toute l'ammoniaque se soit volatilisée. Le résidu repris par l'eau distillée donne un précipité avec l'antimoniate de potasse, si le mordant contenait du sel marin. La présence du *chlorhydrate d'ammoniaque* est indiquée, si la réaction du chlore s'est produite d'une manière bien évidente et si la recherche du chlorure de sodium a donné un résultat négatif. (La présence de l'ammoniaque ne prouve rien, parce que l'alun ammoniacal pourrait avoir été employé à la préparation du mordant.)

L'*acide arsénieux*, qui autrefois était souvent ajouté à ces substances, se découvre à l'aide de l'appareil de *Marsh* (voyez *Acide arsénieux*, chap. VI); la présence de cet acide est maintenant moins fréquente.

Si l'*acétate de plomb* a été employé pour décomposer l'alun, on le reconnaît en ajoutant de l'hydrogène sulfuré, qui dans ce cas donne une coloration brune, parce que la liqueur tient en dissolution une très-petite quantité de sel de plomb.

On recherchera la *chaux* (si l'acétate de chaux a servi pour opérer la décomposition de l'alun), comme il a été dit précédemment au sujet du sulfate d'alumine. L'absence complète de plomb et de sels de chaux indique que c'est l'acétate de soude qui a été employé. On procédera à la recherche de la *soude* suivant la méthode décrite pour découvrir la présence du sel marin dans le mordant; si, l'existence de la soude étant démontrée, la réaction du chlore a été négative, cela indique ou bien une addition d'acétate de soude ou de carbonate de soude, — lequel peut être mélangé dans une certaine proportion avec l'acétate

d'alumine, sans qu'il se produise de précipité, — ou bien encore que l'on s'est servi de l'alun de soude pour la préparation du mordant. Dans les deux premiers cas, la quantité de soude que renferme le composé comparée à celle de l'alumine est beaucoup plus grande que dans le dernier. Pour être renseigné à ce sujet, il suffit de déterminer la proportion de l'alumine, en suivant les indications données en B. Après avoir séparé l'alumine, on mélange le liquide filtré et l'eau de lavage avec un peu d'acide sulfurique, pour déplacer l'acide acétique, et, après avoir évaporé à sec, on chauffe fortement dans un creuset de platine. Si le rapport qui existe entre le poids du résidu ainsi obtenu et celui de l'alumine chauffée au rouge, est plus grand que 9 : 5, la présence de la soude provient de ce que l'on a employé de l'acétate de soude. Comme ce mordant renferme, outre l'acétate d'alumine, du sulfate de soude, il ne peut pas être épaissi avec l'amidon, etc.

La composition de l'acétate d'alumine dépend de la proportion d'acétate employée pour la décomposition de l'alun. L'acétate de plomb est la substance, qui le plus ordinairement sert pour cet usage, et il est important de connaître combien il faut prendre de ce sel pour une quantité déterminée d'alun. Dans ce but, on détermine d'une part l'alumine et d'autre part l'acide sulfurique, parce que ce dernier est en partie précipité par l'acétate de plomb. L'alun de potasse contient 10,7 p. 100 d'alumine et 33,7 p. 100 d'acide sulfurique anhydre, l'alun d'ammoniaque 11,3 p. 100 d'alumine et 35,3 p. 100 d'acide sulfurique anhydre. Par conséquent, dans une dissolution de l'un de ces deux aluns, la proportion *relative* de ces deux éléments doit pour 100 parties correspondre aux nombres indiqués. On peut doser l'acide sulfurique au moyen du chlorure de strontium et d'après le procédé volumétrique indiqué chap. VI, puis déterminer l'alumine à l'aide des méthodes qui seront décrites plus loin. Si l'industriel veut, à l'aide des résultats trouvés, calculer combien d'acétate de plomb il devra employer pour préparer le mordant en question par décomposition des aluns, il n'a qu'à se rappeler que 100 parties d'alun de potasse exigent 160 parties de sel de plomb, et que pour la même quantité d'alun d'ammoniaque il en faut 167. Par conséquent les 33,7 parties d'acide sulfurique contenues dans 100 parties d'alun de potasse sont précipitées par 160 parties d'acétate de plomb ; si dans l'analyse du mordant on trouvait seulement 16,85 d'acide sulfurique

pour 10,7 d'alumine, cela indiquerait que la moitié de l'acide sulfurique a été précipitée et que 80 parties en poids d'acétate de plomb ont été employées pour cela. Pour la *détermination de la richesse* de l'acétate d'alumine voyez B.

V. **Argiles.** Outre l'acide silicique, l'alumine et l'eau, les argiles contiennent en général beaucoup d'autres substances : des alcalis, de la chaux, de la magnésie, du fer, du manganèse, des matières organiques. Ces corps sont intimement mêlés aux argiles, ou bien ils constituent des particules visibles ou que l'on peut séparer mécaniquement. Presque toutes les argiles contiennent un élément *plastique* et un élément *sablonneux* ; pour déterminer dans quelles proportions ils sont mêlés, on pèse la substance, on la broie, on lave pour enlever l'élément plastique, on dessèche et l'on pèse de nouveau. Il est inutile de donner des instructions spéciales pour cette opération, qui peut être exécutée d'après des méthodes très-différentes. On dose le *carbonate de chaux* et le *carbonate de baryte*, en traitant l'argile par l'acide chlorhydrique en excès, dans lequel les deux carbonates se dissolvent avec effervescence. La détermination de ces substances et celle de quelques autres éléments solubles, qui se trouvent en petite quantité, sont, dans la plupart des cas, tout à fait suffisantes. Pour évaluer l'humidité, on pèse, on dessèche à 120° centigrades, et on pèse de nouveau ; en chauffant au rouge et en déterminant la perte de poids (une partie de cette perte peut être occasionnée par le dégagement d'une certaine quantité d'acide carbonique, si l'on avait affaire à une argile calcaire) qu'éprouve l'argile complètement sèche. On recherchera et on dosera les autres substances en faisant une analyse complète (voyez chapitres III, VII, VIII, IX et X).

La question de savoir à quel degré une argile est *réfractaire* est certainement celle qui se présente le plus fréquemment. On peut la résoudre à l'aide d'un procédé très-simple décrit par C. Otto. Un fourneau de *Sefstrom*, large de 0^m,36 et haut de 0^m,56, est mis en communication avec un ventilateur, qui peut pousser de l'air avec une pression égale à une colonne de mercure de 0^m,15 ; il est muni, à 0^m,10 au-dessus de son fond, de 8 tuyères en fer forgé dont l'orifice a 0^m,01 de diamètre. On fait des briques d'essai avec 1 partie d'argile cuite et 1 partie de la même substance à l'état naturel, et avant l'expérience on les soumet à la calcination. Elles doivent avoir les dimensions suivantes : 12 ; 7 ; 4,5 centimètres. On a besoin pour l'essai de chaque

échantillon de matière de deux briques faites avec la même argile. On en introduit quatre dans le fourneau : deux de même composition sont posées sur deux des angles diamétralement opposés d'une base tout à fait réfractaire et de forme carrée ; les deux autres (ayant aussi la même composition) sont placées sur les angles restés libres ; on les chauffe d'abord avec du charbon de bois et ensuite avec du coke en fragments gros comme des noix, jusqu'à ce que la surface de l'une des argiles entre en fusion. Les deux briques, qui proviennent du même échantillon, doivent être modifiées avec une égale intensité ; si cela n'est pas, l'essai est à recommencer, parce que l'air et le coke ont été inégalement répartis. Pour les argiles, qui doivent être employées à la fabrication des poteries, la pression étant égale à une colonne de mercure de 7 millimètres et demi, il faut chauffer pendant 2 heures à partir du moment où le coke commence à devenir rouge ; avec une pression de 15 millimètres, 1 heure est suffisante pour les meilleures argiles. Au commencement de l'expérience, l'air doit être poussé avec cette dernière pression et ensuite avec la plus forte. Afin de gagner du temps, on peut opérer les deux calcinations, qui doivent précéder l'essai, celle de l'argile et celle des briques, dans le même fourneau chauffé à une température moins élevée. On soumet à la même expérience, et après leur avoir donné les dimensions indiquées, les briques réfractaires provenant d'une fabrique.

L'alumine se reconnaît aux réactions suivantes : *les solutions de cette substance sont précipitées par la potasse caustique et les précipités se redissolvent dans un excès de réactif ; l'ammoniaque, le carbonate d'ammoniaque et le sulfure d'ammonium les précipitent également, mais les précipités ainsi obtenus sont insolubles ou difficilement solubles dans un excès du précipitant.*

§ 52. B. Séparation et dosage de l'alumine.

a — *Par les pesées.* Les composés d'alumine insolubles dans l'eau et les acides peuvent être transformés en combinaisons solubles, en procédant exactement comme pour les terres alcalines. Pour séparer les autres bases (dont on a constaté la présence par l'analyse qualitative), on fait d'abord passer un courant d'hydrogène sulfuré, dans la liqueur rendue acide, et

on sépare les sulfures métalliques précipités, en prenant les précautions indiquées, dans le chapitre VII, au sujet du dosage des alcalis. Après avoir ajouté dans la liqueur séparée par filtration des sulfures métalliques, un excès de potasse ou de soude, et soumis le mélange à l'ébullition, on peut, avec une exactitude suffisante pour les usages techniques, effectuer la séparation de l'alumine de la solution bouillante. Les terres alcalines, aussi bien que les métaux lourds, sont précipités. (S'il y a de l'oxyde de chrome ou de la magnésie, il reste un peu d'alumine dans le précipité.) La solution contient l'alumine (et de l'oxyde de zinc, si celui-ci existait dans la combinaison). On peut isoler l'alumine de la solution alcaline en mélangeant celle-ci avec un excès d'acide chlorhydrique, et en précipitant par l'ammoniaque. Si la liqueur alcaline renferme de l'oxyde de zinc, il faut commencer par le précipiter, au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré; l'alumine peut alors être séparée du liquide filtré, comme il vient d'être dit. On rassemble le précipité sur un filtre, on le lave et on le chauffe au rouge. Il est constitué par l'alumine.

Dans les combinaisons, comme l'alun, les mordants alumineux, etc., où l'alumine est la seule base précipitable par l'ammoniaque, qui se rencontre dans le liquide à analyser, on précipite par l'ammoniaque, on filtre, on lave (on redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, si l'on avait affaire à un sulfate, parce que le premier précipité contient toujours de l'acide sulfurique, on précipite de nouveau par l'ammoniaque, on filtre et on lave), on dessèche sur le filtre et l'on chauffe au rouge dans un creuset de platine, d'abord modérément et ensuite plus fortement.

b. L'analyse volumétrique a également été appliquée au dosage de l'alumine. *Erlenmeyer* et *Levinstein* transforment d'abord les sulfates de l'alumine en combinaisons du chlore, ce que l'on peut faire avec facilité, en ajoutant du chlorure de baryum, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Un tout petit excès de ce réactif ne nuit pas à l'expérience; on doit, en outre, laisser dans le verre le précipité de sulfate de baryte. On pèse 1^{gr},717 de la substance solide (alun, sulfate d'alumine), on dissout dans un gobelet de verre, on ajoute environ 2 grammes de chlorure de baryum cristallisé, que l'on fait également dissoudre. On mélange le liquide avec une goutte de teinture de tournesol, celle-ci devient rouge et l'on titre avec un alcali normal, jusqu'à ce que l'on obtienne une couleur bleue persistante; 1 centimètre

cube d'alcali normal correspond à 0^{gr},01717 d'alumine. Par conséquent, si l'on a dissous 1,717 de la combinaison d'alumine, chaque centimètre cube de solution de potasse correspond à 1 p. 100 d'alumine.

L'excès d'acide contenu dans les combinaisons d'alumine, qui ont une réaction *acide*, les mordants, le sulfate d'alumine, etc., peut être facilement déterminé de la manière suivante : dans la dissolution de ces substances on ajoute du phosphate ammoniaco-magnésien humide fraîchement précipité et l'on agite le mélange. Il se forme, d'une part du phosphate d'alumine insoluble, qui en présence du phosphate ammoniaco-magnésien non encore décomposé donne naissance à un précipité, et d'autre part une solution de sulfate d'ammoniaque et de magnésie, renfermant l'acide libre, qui pouvait se trouver dans la combinaison et que l'on peut doser avec la teinture de tournesol et la potasse normale. Si l'on a affaire à des combinaisons acides d'alumine, les deux expériences se complètent l'une l'autre, et l'on retranche de la quantité totale de l'acide la portion qui se trouve à l'état libre.

CHAPITRE X.

LES MÉTAUX LOURDS DU GROUPE FER.

A. Caractères du manganèse, du fer, du zinc, du cobalt, du nickel, de l'urane et du chrome. — Recherche des substances qui altèrent leur pureté et celle de leurs combinaisons. — Falsifications.

§ 53. Combinaisons du manganèse.

Oxydes de manganèse. On trouve dans la nature plusieurs combinaisons oxygénées du manganèse, soit à l'état anhydre, soit à l'état hydraté. Le *peroxyde de manganèse* (MnO^2) ou *pyrolusite* est celle qui a le plus de valeur au point de vue technique.

Le peroxyde de manganèse du commerce, n'est jamais formé de pyrolusite pure, mais il renferme à côté de ce minéral, d'autres oxydes et une certaine quantité de gangue, qui accompagnent la pyrolusite dans les gisements où elle se trouve.

Pour la plupart des usages, la valeur du peroxyde de manganèse dépend de la quantité d'oxygène qu'il peut abandonner, ou, ce qui est la même chose, de la quantité de chlore qu'il peut, par l'action décomposante de son oxygène, qui devient libre, dégager des combinaisons du chlore, notamment de l'acide chlorhydrique. A ce point de vue, il est tout à fait indifférent de savoir à quelles espèces appartiennent les combinaisons qui sont mélangées à ce produit ; il faut toutefois que la richesse en pyrolusite pure soit aussi grande que possible, parce que cette dernière est, de toutes les combinaisons oxygénées du manganèse, la plus convenable pour produire le phénomène que l'on vient d'indiquer. Mais, dans d'autres circonstances, il importe d'être renseigné sur la nature des substances qui se trouvent mélangées avec le peroxyde de manganèse ; ainsi, parmi ces matières, il y en a qui, lorsqu'on veut préparer du chlore, exigent une quantité d'acide considérable, et cela sans fournir un volume de gaz proportionnel ; d'autres, au contraire, sont tout à fait indifférentes en présence des acides et ne sont nuisibles que parce qu'elles viennent augmenter le poids de la masse, sans produire d'effet utile.

Il résulte de ce qui précède que l'industriel aura à effectuer sur le peroxyde de manganèse des recherches de deux espèces différentes.

a — Il recherchera les substances, qui exigent une grande quantité d'acide sans produire d'effet utile.

b — Il recherchera combien le peroxyde de manganèse renferme d'oxygène disponible, c'est-à-dire quelle quantité de chlore, on peut produire avec un poids déterminé de peroxyde de manganèse.

Cette dernière recherche est la plus importante.

a — *Recherche des substances étrangères qui exigent que l'on emploie une grande quantité d'acide.*

On pèse 4^{gr},36 de peroxyde de manganèse réduit en poudre fine et on les introduit dans un petit ballon de verre avec 40 grammes d'acide chlorhydrique aqueux d'une densité de 1,09 (ou contenant 18,2 p. 100 HCl) ; on ferme le ballon avec un bouchon percé d'un trou, dans lequel on fixe un long tube de verre droit, on chauffe le tout jusqu'à ce que la dissolution du peroxyde de manganèse soit complète (si, après avoir chauffé pendant longtemps, il reste au fond du vase une poudre insoluble, constituée par du spath pesant ou bien par de la gangue, on peut, en

décantant le liquide clair, qui surnage, en déterminer le poids), et on ajoute dans la solution étendue 2 ou 3 petits morceaux de marbre dont le poids est connu. La quantité de carbonate de chaux, qui se dissout, est proportionnelle à celle de l'acide resté libre. Si, après avoir chauffé doucement (le bouchon et le tube étant remis en place), le dégagement gazeux s'arrête, on enlève les morceaux de marbre, on les lave, on les dessèche et on les pèse.

En même temps que cette expérience, on en fait une autre avec un appareil entièrement semblable : on prend 40 grammes (ou 20 grammes, et l'on double le résultat obtenu) du même acide chlorhydrique et une quantité de marbre égale à celle que l'on emploie dans l'expérience précédente, et l'on introduit ces substances dans le ballon, mais sans y ajouter d'oxyde de manganèse ; lorsque l'action de l'acide est terminée, on détermine de la même manière le poids du marbre. Dans ce cas, il se dissout une quantité plus grande de ce dernier corps. A chaque centigramme de marbre dissous correspondent 7 milligrammes 3 d'acide chlorhydrique. De la perte de poids éprouvée par le marbre dans la seconde expérience, on retranche celle qui s'est produite lors du traitement de cette substance en présence de l'oxyde de manganèse, et l'on obtient ainsi la quantité de marbre, qui correspond à l'acide combiné. Pour chaque centigramme de celui-là on compte 7 milligrammes 3.

Supposons que, dans le deuxième essai, on ait trouvé la perte de poids du marbre = 10 grammes (= 1000 centigrammes), quantité qui correspond à une proportion de 7^{sr},3 d'acide chlorhydrique. Que maintenant l'acide en partie neutralisé par l'oxyde de manganèse et par les matières qui s'y trouvent mélangées, ait donné lieu à une perte de marbre égale à 1 gramme, il en résulte que cette dernière substance a perdu 9 grammes de moins que dans la deuxième expérience, et cette quantité correspond à $(0,0100 : 0,0073 = 9,00 : x)$ 6^{sr},57 d'acide chlorhydrique. Les 4^{sr},36 d'oxyde de manganèse exigeraient, par conséquent, 6^{sr},57 d'acide chlorhydrique anhydre.

Cette quantité étant plus petite que celle qu'auraient exigée 4^{sr},36 de pyrolusite pure, ce nombre seul n'est pas suffisant pour que l'on puisse tirer une conclusion. La relation, qui existe entre l'acide chlorhydrique employé et le chlore dégagé par le peroxyde de manganèse, ne peut être appréciée que si l'on a essayé la même espèce d'oxyde de manganèse sous le rapport de

la quantité de chlore qu'elle peut fournir. Supposons que l'on ait trouvé, au moyen de l'une des méthodes que l'on va bientôt mentionner, que les 4^{gr},36 d'oxyde de manganèse en question ont mis en liberté 2^{gr},6 de chlore. En se servant de pyrolusite pure, l'acide chlorhydrique employé (2 équivalents) doit être au chlore produit (1 équivalent) comme 73 : 35,5. Par conséquent, on aurait dû employer, pour produire les 2^{gr},6 de chlore :

5,34 d'acide chlorhydrique anhydre (parce que $35,5 : 73 = 2,6 : x$) ; mais d'après l'expérience précédente, on aurait employé 6^{gr},57 d'acide chlorhydrique ou 1^{gr},23 de trop, c'est-à-dire 125 parties au lieu de 100.

Si l'oxyde de manganèse renferme une grande quantité de fer, la méthode précédente donne lieu à un résultat erroné. Mais, comme un essai de ce genre n'a qu'une importance secondaire pour la détermination de la valeur d'un oxyde de manganèse, le procédé, tel qu'il vient d'être décrit, peut cependant offrir une exactitude suffisante.

b. — Recherche de la quantité d'oxygène disponible contenue dans l'oxyde de manganèse.

On a proposé un assez grand nombre de méthodes pour la détermination de la valeur commerciale de l'oxyde de manganèse ; dans les unes on opère en déterminant des poids, et dans les autres on se sert de procédés volumétriques. Les dernières, étant d'une exécution plus pratique, sont celles que maintenant on emploie le plus généralement.

I. Méthodes volumétriques.

a. — La méthode de Mohr consiste à faire agir sur le peroxyde de manganèse, en présence de l'acide chlorhydrique, des corps oxydables, comme l'acide oxalique ou le sulfate double de fer et d'ammoniaque, et à déterminer, à l'aide d'une solution titrée de caméléon, la quantité de ces corps qui n'a pas été modifiée. Avec l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, la solution de caméléon et l'oxyde de manganèse agissent beaucoup plus énergiquement sur le sulfate de fer et d'ammoniaque que sur l'acide oxalique ; *Mohr* donne la préférence au sel double. Mais nous pensons que l'analyse par l'acide oxalique, avec la méthode simple, qui sera donnée plus bas, est tout à fait suffisante, et nous ne mentionnons pas l'essai par le sulfate double, dont l'exécution est en-

tourée de plusieurs difficultés. L'analyse volumétrique, à l'aide de l'acide oxalique, s'effectue avec la solution acide normale employée pour l'alcalimétrie. L'équivalent du peroxyde de manganèse (MnO_2) en grammes est 43,57 ; un dixième d'équivalent étant une quantité encore un peu trop grande, on pèse $\frac{4,357}{2} = 2^{\text{sr}},178$. L'oxyde de manganèse doit être en poudre très-fine et parfaitement desséché. La dessiccation se fait dans une capsule de cuivre à parois épaisses et que l'on chauffe au moyen de la flamme d'une lampe à alcool ; on remue la poudre avec un thermomètre et l'on éteint la lampe, lorsque la température a atteint 100° centigrades ; celle-ci s'élève encore à environ 120°, même après que l'action de la flamme a cessé ; cette température est la plus convenable pour l'expulsion de l'eau. Il est vrai que, lorsqu'on chauffe le peroxyde de manganèse un peu au-dessus de 200° centigrades, il abandonne encore une assez grande quantité d'eau, sans perdre d'oxygène ; seulement ce n'est plus de l'eau hygroscopique, mais l'eau combinée de la manganite (MnO,HO) ; on a en outre observé qu'il est difficile de peser exactement le peroxyde de manganèse parfaitement desséché, parce qu'il absorbe de l'humidité, lorsqu'il est placé sur le plateau de la balance.

Dans un ballon d'une capacité convenable, on introduit la quantité indiquée d'oxyde de manganèse en poudre fine et bien desséché ; on laisse couler de la burette à pince environ 30 ou 40 centimètres cubes d'acide oxalique normal (100 centimètres cubes de ce dernier représentent 4^{sr},357 de peroxyde de manganèse pur ; par conséquent, pour la quantité pesée de manganèse, 40 centimètres cubes correspondraient au moins à 80 p. 100 de peroxyde), et on ajoute à peu près 4 ou 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré ; on couvre le ballon avec un verre de montre, on laisse la réaction se produire, et, au bout de quelque temps, si, le dégagement gazeux ayant cessé, on remarque qu'il reste au fond du ballon de la poudre de manganèse non encore décomposée, on ajoute quelques centimètres cubes d'acide oxalique normal, et l'on chauffe doucement. Si le dégagement du gaz s'arrête de nouveau, on décante le liquide trouble contenu dans le vase pour le séparer du dépôt ; on verse sur ce dernier encore un peu d'acide oxalique et d'acide sulfurique, et l'on chauffe de nouveau jusqu'à ce que tout soit dissous. On doit prendre une note exacte des quan-

tités d'acide oxalique ajoutées aux différentes fois. On verse tous les liquides dans un flacon jaugé (voyez chap. II) de 300 centimètres cubes, on lave bien le ballon, on ajoute l'eau de lavage au liquide précédent et l'on remplit jusqu'au trait, avec de l'eau distillée. Si le liquide est très-trouble (parce qu'il tient en suspension de l'hydrate de peroxyde de fer), on le verse sur un filtre ; on prend 100 centimètres cubes du liquide filtré, pour le soumettre au traitement ultérieur, et l'on a soin de multiplier le résultat par 3, parce que l'on avait étendu le tout à 300 centimètres cubes.

Maintenant on mélange le liquide avec un peu d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique et on l'étend avec à peu près le double de son volume d'eau. Si on laisse tomber une goutte de solution de caméléon dans la liqueur, celle-ci ne doit pas se troubler, autrement il n'y a pas assez d'acide, et on ne doit sentir aucune odeur de chlore, ce que l'on évitera en étendant convenablement la liqueur. Le titrage se fait alors comme à l'ordinaire. On ajoute peu à peu la solution de caméléon, jusqu'à ce qu'elle ne soit plus décolorée et que les dernières gouttes donnent au liquide une teinte rouge pâle persistant environ 1 minute. La solution de caméléon a été préalablement titrée avec l'acide oxalique normal. On arrive à connaître le résultat de la manière suivante. On réduit la quantité de caméléon employée à l'acide oxalique normal, on multiplie par 3, on retranche le produit de la quantité totale d'acide oxalique employé, on multiplie le reste par 2 (parce que l'on a pris, non $1/10$, mais $1/20$ d'équivalent de manganèse, et que l'on a opéré, non pas sur 300 centimètres cubes de solution, mais seulement sur 100 centimètres cubes), et le nombre trouvé donne la quantité de peroxyde de manganèse contenue dans 100 parties.

Un exemple fera comprendre comment on doit faire le calcul. Supposons que l'on ait versé 50 centimètres cubes d'acide oxalique normal sur 2,178 de pyrolusite (ou peroxyde de manganèse radié) ; après avoir ajouté de l'acide sulfurique, et la réaction étant terminée, on a étendu à 300 centimètres cubes, filtré et mesuré 100 centimètres cubes du liquide filtré. Supposons, en outre, que l'on ait employé 5,8 centimètres cubes de caméléon pour l'oxydation de l'acide oxalique non modifié. Si l'on avait trouvé précédemment que 4 centimètres cubes d'acide oxalique normal exigeaient 18 centimètres cubes de solution de caméléon, les 5,8 centimètres cubes de cette dernière corres-

pondent à 1,28 centimètre cube d'acide normal. Ce nombre multiplié par 3 = 3,84 centimètres cubes ; en les retranchant de 50, il reste 46,16 centimètres cubes, et ceux-ci multipliés par 2, donnent 92,32 p. 100 de peroxyde de manganèse.

b. — La méthode suivante, qui est *très-simple* et qui donne des résultats *très-exacts*, lorsqu'on procède avec habileté, consiste à expulser le chlore de l'acide chlorhydrique, au moyen de l'oxyde de manganèse ; on opère en présence de l'iodure de potassium et on détermine, à l'aide de l'hyposulfite de soude, la quantité équivalente d'iode devenu libre.

On pèse 0^{gr},436 (1/100 d'équivalent de peroxyde de manganèse) de manganèse desséché, comme il est dit précédemment, on introduit cette quantité dans un petit ballon (*fig. 38*), avec de l'acide chlorhydrique concentré, et dans le récipient cylindrique on verse un nombre de centimètres cubes de solution d'iodure de potassium, un peu plus grand que celui que l'on présume devoir correspondre à la richesse de la substance en peroxyde de manganèse ; cette solution contient 33^{gr},2 KI par litre. On unit le ballon et le récipient au moyen d'un tube de dégagement, on place le second dans l'éprouvette, qui sert de réfrigérant, et l'on chauffe le ballon avec la lampe à alcool. La distillation est promptement terminée, le chlore est absorbé complé-

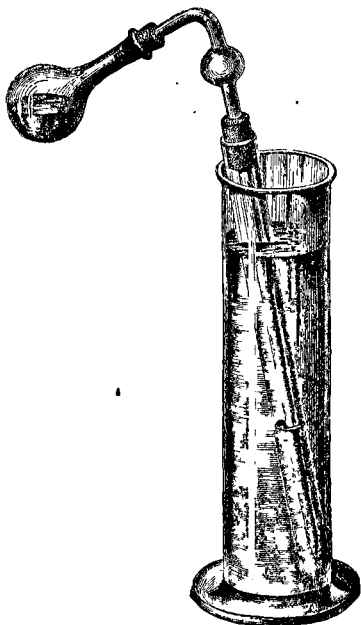


Fig. 38.

tément par la solution d'iodure de potassium et l'on dose l'iode libre à l'aide de la solution d'hyposulfite de soude, comme il est dit chap. V, au sujet de l'iode.

Chaque centimètre cube de la solution d'hyposulfite de soude

représente 0^{gr},0127 d'iode, ou 0^{gr},00353 de chlore, ou 0,0008 d'oxygène ou 0,00436 de peroxyde de manganèse. Le nombre des centimètres cubes employés indique, par conséquent, directement combien de la dernière combinaison est contenue dans 100 parties du manganèse essayé.

II. Méthodes par les pesées.

Parmi ces méthodes, la plus connue, et en même temps la plus exacte, est celle qui a été indiquée d'abord par *Thomson* et perfectionnée par *Frésénîus* et *Will*; elle repose sur le principe suivant : lorsqu'on mélange de l'oxyde de manganèse, de l'acide sulfurique et de l'acide oxalique (oxalate de potasse), cet acide organique s'oxyde en donnant naissance à de l'acide carbonique, qui se dégage, et la quantité de ce dernier correspond à celle de l'oxygène devenu libre, de telle sorte qu'en déterminant la perte de poids qu'occasionne cette réaction, on peut arriver à connaître la proportion d'oxygène mise en liberté :

$\text{C}^2\text{O}^3 + \text{MnO}^2 + \text{SO}^3$ devient $2\text{CO}^2 + \text{MnO}, \text{SO}^3$; par conséquent chaque équivalent de peroxyde de manganèse (qui abandonne 1 équivalent d'oxygène) met en liberté 2 équivalents d'acide carbonique, ou pour chaque quantité de 4^{gr},36 d'oxyde de manganèse il se dégage 4^{gr},4 d'acide carbonique. Il est aussi évident que 1 gramme d'acide carbonique se dégagerait de 0^{gr},99 de peroxyde de manganèse, mais comme une quantité d'acide carbonique plus petite que 1 gramme est un peu trop faible, il est très-convenable de tripler la quantité désignée d'oxyde de manganèse et d'en peser 2^{gr},97; si l'on avait affaire à du peroxyde de manganèse pur, il se dégagerait 3 grammes d'acide carbonique. Lorsqu'on emploie cette quantité de 2^{gr},97 d'oxyde de manganèse, on n'a qu'à diviser par 3 le poids de l'acide carbonique dégagé, et le nombre trouvé indique la richesse centésimale de la substance en peroxyde de manganèse pur.

On procède de la manière suivante : dans le ballon A de l'appareil (*fig.* 39), on introduit 2^{gr},97 d'oxyde de manganèse finement pulvérisé et 8 grammes d'oxalate neutre de potasse (que l'on obtient en saturant par le carbonate de potasse une dissolution de sel d'oseille, évaporant et faisant cristalliser), on ajoute de l'eau, de manière à remplir le tiers de la capacité du ballon, on met le bouchon en place et, après avoir versé un peu d'acide

sulfurique anglais dans B, on pèse tout l'appareil. On fixe le bouchon de cire en *b*, on aspire de l'air par *d* ; alors, une partie de l'acide sulfurique passe de B en A et, sous l'influence de ce liquide, la décomposition de l'oxyde de manganèse et le dégagement d'acide carbonique commencent aussitôt. Après avoir laissé la réaction se produire pendant quelques instants, on aspire de nouveau pour déplacer encore une petite quantité d'acide, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que celui-ci ne produise plus de dégagement d'acide carbonique et qu'on ne remarque plus de poudre noire (d'oxyde de manganèse) dans le fond du ballon A. Aussitôt que l'on est certain que ce dernier contient un excès d'acide sulfurique, on enlève le bouchon de cire ; en aspirant en *d*, on chasse l'acide carbonique des deux

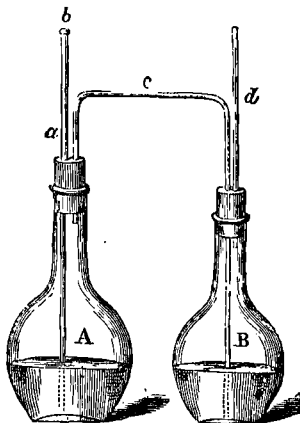


Fig. 39.

vases et l'on pèse. La perte de poids représente l'acide carbonique, qui, divisé par 3, indique, comme on l'a déjà dit, la proportion de peroxyde de manganèse contenu dans 100 parties de la matière essayée.

Si l'oxyde de manganèse est mélangé avec une gangue renfermant des combinaisons de l'acide carbonique, du carbonate de chaux, par exemple, ce procédé doit subir une modification, car il est évident que ces substances, en perdant leur acide carbonique, donneraient lieu à un résultat erroné. Pour se mettre à l'abri de cette cause d'erreur, on introduit dans le ballon A l'oxyde de manganèse finement pulvérisé et pesé et on l'arrose avec 20 fois son poids d'acide azotique étendu, qui déplace l'acide carbonique ; on décante le liquide clair, on lave plusieurs fois avec de l'eau le résidu de manganèse, on décante de nouveau, on rassemble sur un petit filtre la poudre de manganèse entraînée par le liquide, on lave un peu et l'on introduit dans le ballon A le filtre avec les particules pulvérulentes qu'il renferme. Pour le reste, on opère comme il est dit plus haut, c'est-à-dire, que l'on ajoute de l'oxalate neutre de

potasse et de l'eau, que l'on unit ensemble les deux parties de l'appareil, que l'on pèse, etc.

On reconnaît les combinaisons du manganèse aux réactions suivantes: chauffées au chalumeau, dans la flamme extérieure, elles donnent, avec le borax ou le sel de phosphore, un verre rouge-améthyste. Si dans du chlorate de potasse en fusion (qui lui-même doit être exempt de manganèse), on projette une petite quantité d'une substance contenant du manganèse, si on la laisse quelques instants dans la masse encore en fusion et si ensuite on laisse refroidir, le sel acquiert une couleur rouge-rose ou de fleur de pêcher.

§ 54.

Le fer et ses combinaisons.

I. Fer (fonte de fer ou fer brut, fer en barres ou fer forgé, acier). Parmi les substances métalliques qui peuvent être mélangées avec le fer, on rencontre le cuivre (voyez chap. III) ou l'arsenic; on s'assure de la présence de celui-ci à l'aide de l'appareil de *Marsh* (voyez chap. VI); mais, parmi les corps non métalliques, il y en a quelques-uns qui accompagnent fréquemment les diverses espèces de fer, tel est: — le *soufre*, que l'on reconnaît en dissolvant le métal dans l'acide azotique et mélangeant la solution avec un peu d'azotate de baryte; si le soufre (lequel est maintenant sous forme d'acide sulfurique) était présent, ce réactif donne naissance à un précipité blanc de sulfate de baryte. — Dans la fonte, on rencontre surtout le *carbone*, le *silicium* et le *phosphore*. Le *carbone* n'est que peu soluble dans l'acide azotique étendu et froid, et lorsqu'on dissout le métal il se trouve dans le résidu, sous forme d'une masse brune ou noire, poreuse et facilement inflammable. Si l'on dissout dans l'eau régale le fer, qui renferme ces substances, il ne reste qu'un faible résidu constitué par une partie de l'acide silicique et par du graphite (carbone). La solution contient l'autre portion de l'acide silicique et le *phosphore*, celui-ci à l'état d'acide phosphorique. Sans séparer le résidu par filtration, on évapore à sec. On arrose le résidu avec de l'acide chlorhydrique étendu, qui laisse non dissous tout l'acide silicique et le graphite. En filtrant et en chauffant au rouge le résidu retenu par le filtre, on obtient l'acide silicique, tandis que le graphite se trouvant au contact de l'air entre en combustion.

Pour contrôler le résultat obtenu, on souffle sur le fil de platine une perle de carbonate de soude, on y place l'acide silicique, et celui-ci se dissout en donnant naissance à un verre

incolore, d'une transparence parfaite et qui n'éprouve aucune modification, même après le refroidissement.

On précipite la solution de fer filtrée avec du carbonate de soude (il faut éviter d'en ajouter un excès), on filtre, on dessèche et on chauffe au rouge l'hydrate d'oxyde de fer (contenant l'acide phosphorique) avec 4 fois son poids de carbonate de soude sec. L'acide phosphorique se combine avec la soude; après avoir lavé et filtré, on obtient une dissolution, qui renferme cet acide; on y ajoute de l'acide chlorhydrique (pour décomposer le carbonate de soude), et on précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, en mélangeant la liqueur avec une solution de sulfate de magnésie, du chlorhydrate d'ammoniaque et un peu d'ammoniaque. Du reste, il est beaucoup plus important de déterminer la *quantité* de ces substances, que d'en démontrer simplement la présence, parce que souvent elles se trouvent en petite proportion et que, dans ce cas, elles n'ont aucune influence fâcheuse. Dans ce but, on peut procéder comme il suit.

On réduit en limaille ou en copeaux (à l'aide du tour) le fer forgé, la fonte molle et l'acier non trempé, on broie la fonte dure dans un mortier de fer. Toutes ces poudres doivent être tamisées aussi finement que possible.

Pour doser le *soufre*, on pèse 10 grammes de fer, on les introduit dans un ballon de verre *a* (fig. 40) muni d'un bouchon percé de deux trous, dont l'un est traversé par un tube à entonnoir en S *b*, qui descend jusqu'au fond du ballon, et l'autre par un tube recourbé *f*. Le bouchon est fixé solidement. Le tube de dégagement est uni avec plusieurs tubes en U contenant une solution de chlorure de cuivre pur exempté d'acide sulfurique. Après avoir versé de l'acide chlorhydrique dans le tube à entonnoir recourbé, on aspire au moyen d'un tube adapté à

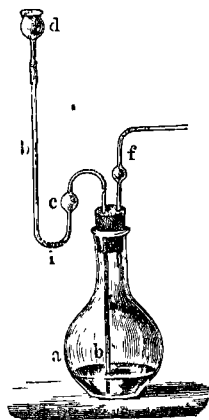


Fig. 40.

l'extrémité du dernier tube en U : un peu d'acide chlorhydrique tombe sur le fer contenu dans le ballon et produit un dégagement d'hydrogène et d'acide sulfhydrique; ce dernier est arrêté dans

les tubes en U et y donne naissance à du sulfure de cuivre; en aspirant de nouveau, on dégage une nouvelle quantité de gaz, on continue ainsi jusqu'à ce que le fer soit dissous, et l'on fait passer pendant quelque temps un courant d'air à travers l'appareil, afin de faire arriver dans les tubes en U les dernières traces d'hydrogène sulfuré. On vide ensuite ceux-là dans un gobelet de verre, on les lave avec soin à l'eau distillée, et l'on chauffe la dissolution avec le précipité en y ajoutant un peu de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique; le sulfure de cuivre entre en dissolution et le soufre se transforme en acide sulfurique. S'il reste un peu de soufre non dissous, mais sans être combiné au cuivre (que l'on peut reconnaître à sa couleur jaune pur, et qui se dissout difficilement, lorsqu'on soumet le liquide à l'action de la chaleur), on le rassemble sur un filtre, on le dessèche et on le fond dans un creuset de porcelaine, avec un peu de sel marin et de salpêtre; on dissout la masse saline et on la réunit à la solution de cuivre. Mais comme on a toujours affaire à de très-petites quantités de soufre, cette dernière opération sera rarement nécessaire. Dans la dissolution, on dose l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum et en procédant suivant les indications données chap. VI, au sujet de l'acide sulfurique.

Dosage du *silicium* et du *phosphore*. On dissout le fer dans l'acide azotique et on évapore; on *chauffe* le résidu *au rouge aussi fortement que possible*, dans la capsule où s'est faite l'évaporation, on le mélange avec 4 fois son poids de carbonate de soude anhydre et l'on calcine. Cette opération terminée, on arrose avec de l'eau et l'on filtre; on acidifie le liquide filtré et l'eau de lavage avec de l'acide azotique pur et l'on évapore à sec. On épuise le résidu avec de l'eau; la partie non dissoute est constituée par de l'acide silicique, que l'on rassemble sur un filtre, que l'on lave et que l'on pèse après calcination; en retranchant le poids de la cendre du filtre, on obtient celui de l'acide silicique. La description détaillée de la manière dont il faut s'y prendre pour faire entrer l'acide silicique en dissolution et pour le séparer de celle-ci à l'état insoluble se trouve dans le chapitre VI: *Acide silicique*. Le liquide filtré contient l'acide phosphorique, que l'on dose d'après le chapitre VI: *Acide phosphorique*.

Pour le *dosage du carbone*, on a deux opérations à exécuter, si l'on veut savoir combien il y en a à l'état de liberté (graphite) et combien il y en a de combiné au métal.

Dans tous les cas, la manière la plus exacte de doser la quantité du carbone total consiste à employer les procédés de l'analyse organique élémentaire. On prend pour cela environ 10 grammes du fer en question réduit en une poudre aussi fine que possible. La marche à suivre est indiquée dans le chapitre XIX.

Pour trouver le graphite, on dissout à peu près 10 grammes du fer dans l'acide chlorhydrique, on filtre et on lave bien le résidu. A côté du graphite celui-ci peut encore contenir de l'acide silicique et une substance humique provenant du carbone combiné. Après avoir fait tomber, par des lavages, le précipité tout entier dans un petit ballon, on dissout ces deux substances en traitant la masse avec une lessive de soude caustique. Le graphite reste comme résidu, et on le porte sur un petit filtre dont on a déterminé le poids à l'état sec; on lave, on dessèche à environ 120° centigrades et l'on pèse. Si l'on retranche le graphite du carbone total, on obtient la quantité du carbone combiné.

Pour le dosage du fer voyez B, dans ce chapitre.

II. **Sulfate de protoxyde de fer** (vitriol vert). Il doit constituer des cristaux transparents, couleur vert de mer, non en partie effleuris (recouverts d'un enduit blanc) ou oxydés par l'influence de l'air (tachés de brun) et qui, broyés et desséchés à 100° centigrades, perdent 44 p. 100 d'eau. Il doit se dissoudre complètement dans l'eau.

La solution de ce sel ne doit pas être troublée par l'hydrogène sulfuré; une lame de fer bien propre plongée dans cette liqueur ne doit pas se recouvrir d'un enduit rouge, et si on la mélange avec de l'ammoniaque, la couche liquide, qui surnage le précipité, ne doit pas paraître bleue (*cuivre*). Le précipité fourni par l'ammoniaque ne doit pas avoir une coloration verte trop foncée ou brune, il doit tout au plus être d'un blanc vert sale (*sel de peroxyde de fer*). Après avoir filtré la solution traitée par l'ammoniaque et évaporé le liquide ainsi obtenu, il ne doit pas se former de précipité (*zinc*). La solution mélangée avec un excès de soude caustique, séparée par la filtration du précipité formé, puis saturée avec un acide et additionnée de carbonate de soude en dissolution, ne doit pas donner naissance à un précipité (*oxyde de zinc*, et notamment *alumine*, qui, sous forme d'alun, se trouve en grande proportion dans beaucoup d'espèces de vitriol vert et qui est très-nuisible pour plusieurs usages).

Pour la détermination de la richesse en fer voyez B, dans ce chapitre.

III. Sulfate de peroxyde de fer. Le sel neutre sec est blanc, il ne se dissout pas très-facilement dans l'eau, mais il est complètement soluble lorsqu'il est coloré en brun rougeâtre. Il est insoluble dans l'acide sulfurique.

Comme le plus ordinairement on le prépare avec le vitriol vert, on y recherchera aussi les impuretés, qui se rencontrent dans ce dernier. Pour reconnaître s'il renferme de l'*acide azotique*, on ajoute à sa dissolution une goutte de sulfate d'indigo et l'on chauffe; la liqueur doit se décolorer si cet acide est présent. Mélangé avec du prussiate rouge de potasse, il ne doit pas donner de précipité bleu (*sel de protoxyde de fer*).

On essaiera l'*alun de fer* exactement comme il vient d'être dit pour les deux sels précédents.

IV. Sulfure de fer (pyrite de fer). Les pyrites, aussi bien la pyrite de fer que la pyrite de cuivre, sont maintenant fréquemment employées, à la place du soufre natif, pour la préparation de l'acide sulfurique; pour cet usage leur valeur est en raison directe de la quantité de soufre qu'elles renferment. D'après *Pelouze*, on détermine le soufre avec une exactitude suffisante pour les usages techniques, en procédant comme il suit: dans un creuset, on introduit 1 gramme de pyrite finement pulvérisée avec 5 grammes de carbonate de soude sec, 7 grammes de chlorate de potasse et 5 grammes de sel marin parfaitement desséché, on calcine et l'on maintient la masse au rouge pendant 10 minutes; on la laisse refroidir, on l'épuise par l'eau bouillante et l'on titre l'alcali non combiné à l'acide sulfurique, d'après la méthode alcalimétrique du chapitre VII. C. Après avoir transformé en sulfate le carbonate de soude manquant, on peut de celui-là déduire avec facilité la quantité de soufre contenue dans la pyrite. Si par le titrage on a trouvé, par exemple, 3^{gr},5 de carbonate de soude, la proportion de ce dernier sel, qui a été décomposée (= 5 — 3^{gr},5 = 1^{gr},5) correspond à 2^{gr},09 de sulfate de soude et à 0^{gr},47 de soufre.

V. Azotate de peroxyde de fer. On le rencontre dans le commerce à l'état liquide; il doit être complètement dissous, et l'on détermine la force de la solution au moyen de l'aréomètre. On recherche l'*acide sulfurique* (parce que quelquefois le vitriol vert, traité par l'acide azotique, est vendu à la place de l'azotate de fer pur), en étendant un échantillon de la substance avec

de l'eau distillée et en ajoutant quelques gouttes d'une dissolution de chlorure de baryum. S'il se produit un précipité blanc insoluble dans l'acide chlorhydrique, cela dénote l'acide sulfurique ; c'est seulement lorsqu'on trouve des quantités considérables de ce dernier corps, que l'on peut conclure que le sel a été préparé comme il vient d'être dit ; des proportions beaucoup plus petites d'acide sulfurique peuvent fournir de l'acide azotique et n'ont aucune influence fâcheuse pour la plupart des usages. Il arrive fréquemment que le mordant d'azotate de fer contient un très-grand excès d'acide azotique. On peut être renseigné à ce sujet d'une manière approximative en étendant le mordant avec de l'eau et en faisant bouillir le mélange : s'il n'y avait pas un trop grand excès d'acide, il se produit un précipité de sel basique. C'est seulement en déterminant d'une part le peroxyde de fer et d'autre part l'acide azotique que l'on obtient une donnée exacte ; on procède suivant les méthodes indiquées en B, dans ce chapitre, et dans le chapitre VI.

VI. Acétate de protoxyde de fer et acétate de peroxyde de fer (mordant de fer, bouillon de fer, pyrolignite de fer, mordant noir).

On essaiera le poids spécifique du produit liquide préparé au moyen du vinaigre ou de l'acide pyroligneux (voyez l'appendice : Aréométrie). Pour la plupart des usages le fer doit s'y trouver sous forme de protoxyde. *Runge* recommande la manière suivante extrêmement simple pour reconnaître si cette condition est réalisée : on *plonge le doigt* dans la liqueur, et, si elle renferme du sel de protoxyde, la peau doit acquérir une odeur de fer (indépendamment de l'odeur de vinaigre ou d'acide pyroligneux) caractéristique, désagréable et persistant pendant longtemps, et il ne doit pas en être ainsi lorsque le fer ne se trouve qu'à l'état de peroxyde. Du reste on découvre le peroxyde de fer en ajoutant au mordant quelques gouttes de solution de prussiate jaune de potasse ; ce réactif, dans le cas de la présence simultanée des deux sels, donne naissance à un précipité bleu. Si l'on agite dans un flacon de la craie finement pulvérisée avec une solution du sel contenant du protoxyde et du peroxyde de fer, ce dernier se précipite sous forme d'hydrate brun, et le protoxyde reste en dissolution. En procédant de la manière suivante, on peut arriver à connaître, avec une exactitude suffisante pour les usages techniques, le rapport, qui existe entre la quantité d'acétate à l'état de protoxyde et celle du

même corps à l'état de peroxyde : on prend deux portions égales du bouillon de fer, on fait bouillir l'une avec de l'acide azotique, pour transformer complètement le composé en sel de peroxyde, on en précipite le peroxyde de fer avec de la soude caustique ou du carbonate de soude, on rassemble le précipité obtenu, on le lave, on le chauffe au rouge et on le pèse; on agite d'abord l'autre portion avec de la craie dans un flacon fermé, puis on filtre rapidement et on lave; on chauffe le liquide filtré avec de l'acide azotique, on précipite par l'ammoniaque caustique, on rassemble le précipité, on le lave, on le calcine et on le pèse. En retranchant le poids du deuxième précipité de celui du premier, on connaît la quantité du peroxyde de fer; pour calculer le protoxyde de fer, on compte chaque 80 parties en poids du deuxième précipité comme 72 de protoxyde. Des méthodes plus exactes pour le dosage de ces deux oxydes se trouvent en B, à la fin de ce chapitre.

Il est très-important de rechercher le sulfate de fer. On ajoute du chlorure de baryum au bouillon de fer étendu : précipité blanc, insoluble dans l'acide chlorhydrique — *acide sulfurique*.

Pour calculer la proportion de sulfate de fer, qui a été mélangée avec le mordant, on pèse une quantité déterminée de celui-ci, on y ajoute du chlorure de baryum, on rassemble le précipité, on le lave, on le dessèche et on le pèse (voyez l'usage de l'acide sulfurique, chap. VI). 10 parties en poids du sulfate de baryte précipité représentent 11 parties en poids de sulfate de fer. Il peut même arriver quelquefois qu'à la place du vitriol vert on ajoute l'eau mère provenant de la préparation de ce sel; dans ce cas, l'essai s'exécute de la même manière que pour la recherche du sulfate de fer.

VII. Protochlorure et perchlorure de fer.

On recherche la présence du *sel de peroxyde* dans le *protochlorure de fer*, avec le prussiate jaune de potasse, qui ne doit y produire qu'un précipité bleu pâle, ou avec l'ammoniaque, qui doit donner naissance à un précipité verdâtre (non brun); du reste, ce sel renferme toujours du perchlorure, mais dans des proportions extrêmement faibles.

On essaiera le *perchlorure*, pour savoir s'il contient du *protochlorure*, en y ajoutant du prussiate rouge de potasse : ce réactif ne doit pas y produire de précipité bleu. Du reste, on peut y rechercher la présence du protoxyde en procédant comme il a été dit pour l'acétate de peroxyde de fer, ou bien, si l'on veut

déterminer la proportion des deux sels qu'il renferme, on peut opérer comme il est indiqué pour le dosage du fer (voyez : B, dans ce chapitre). Le sel ne doit pas contenir d'acide azotique libre, ce que l'on reconnaît à l'odeur de chlore, qui se dégage, lorsqu'on chauffe sa dissolution dans un tube d'essai. Dans les deux chlorures, la présence du *cuivre* est dénotée, si une lame de fer bien propre plongée dans leur dissolution se recouvre d'un dépôt rouge.

VIII. Cyanure de fer et de potassium et cyanide de fer et de potassium (ferrocyanure de potassium et ferricyanure de potassium, prussiate jaune et prussiate rouge de potasse).

Les deux sels, à l'état cristallin, ne sont que rarement mélangés avec de grandes quantités de substances capables d'avoir une influence fâcheuse pour les usages auxquels ils sont destinés. On essaie le prussiate jaune, pour savoir s'il contient du *carbonate de potasse*, en introduisant un cristal de ce sel dans l'acide chlorhydrique : il ne doit pas se produire de dégagement gazeux. Pour découvrir la présence du *sulfate de potasse* dans les deux prussiates, on les dissout dans l'eau, on acidifie la dissolution avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique et l'on ajoute du chlorure de baryum ; ce réactif donne, s'il y a du sulfate de potasse, un précipité blanc insoluble dans les acides.

Le prussiate rouge de potasse cristallisé renferme toujours des traces de *combinaisons du chlore*, mais celles-ci se rencontrent en grande quantité dans le prussiate liquide du commerce. On recherche et, si l'on veut, on dose le chlore de la manière suivante : On mélange un échantillon pesé de la combinaison avec deux ou trois parties de salpêtre pur et dix parties de carbonate de soude anhydre, on chauffe au rouge dans un creuset, on dissout dans l'eau distillée, on ajoute de l'acide azotique, jusqu'à réaction acide, et l'on dose le chlore à l'aide de la solution titrée d'argent comme il est indiqué chapitre VI pour le dosage de l'acide chlorhydrique.

Le prussiate de potasse rouge liquide peut encore contenir d'autres substances provenant de son mode de préparation ; il constitue toujours un produit beaucoup moins sûr que le sel cristallisé.

Il est convenable de placer ici la substance que l'on désigne sous le nom de *poudre bleue* ; c'est un produit secondaire de la préparation du prussiate jaune, mais qui peut se former accidentellement pendant la préparation du prussiate rouge, ou

bien que l'on obtient en traitant incomplètement par le chlore le prussiate jaune *sec*. Lorsqu'on a ce sel à examiner, il faut d'abord essayer sa solubilité; on arrose avec de l'eau une quantité pesée, on porte sur un filtre, on lave, on dessèche bien le résidu à 100° centigrades et l'on pèse. On fait bouillir ce résidu avec un peu de soude caustique : tout, si ce n'est une petite quantité d'oxyde de fer, doit entrer en dissolution; une poudre granuleuse indiquerait que des substances étrangères, du sable, de l'argile, etc., ont été ajoutées avec intention ou qu'elles s'y trouvent mélangées accidentellement, mais qu'elles ne proviennent pas du mode de préparation. On essaie ensuite le liquide filtré, comme il est dit plus haut, pour les prussiates jaune et rouge. On s'assure, en outre, si ce n'est pas un mélange de ces deux derniers sels; il suffit pour cela d'ajouter quelques gouttes de perchlorure de fer, qui donnent naissance à un précipité bleu, si le prussiate jaune est présent.

La détermination de la *richesse* des prussiates de potasse jaune et rouge en cyanure de fer et de potassium pur s'effectue comme il est dit plus bas pour le bleu de Berlin.

IX. Cyanure ferroso-ferrique (bleu de Berlin, bleu de Paris, cyanure de fer).

Le bleu de Paris pur est un corps dense, bleu foncé, à cassure conchoïdale et d'un éclat métallique. Le bleu de Berlin est un peu plus clair et d'un aspect terreux, et il contient plusieurs substances étrangères, par exemple, de l'alumine, de l'oxyde de zinc, de l'argile, de la craie, du gypse, etc. La manière la plus sûre pour découvrir ces substances et en même temps la plus facile pour en déterminer la quantité, consiste à opérer comme il suit. On commence par décomposer les combinaisons cyaniques : dans ce but, on mélange la poudre de ces produits préalablement pesée avec une partie en poids d'azotate d'ammoniaque et trois parties de sulfate de la même base : 2 grammes de substance sont suffisants pour cette opération. On introduit le mélange dans une cornue tubulée, en ayant soin de ne pas en perdre; au moyen d'un bouchon fermant bien, on unit la cornue avec un récipient et l'on chauffe celle-là avec une lampe à alcool. Tous les corps basiques, à l'exception de l'ammoniaque, restent dans la cornue. On verse un peu d'eau et d'acide chlorhydrique sur le résidu, et l'on chauffe; celui-ci se dissoudra, si du spath pesant, du gypse, du sable, de l'argile, etc., n'ont pas été mélangés avec la matière colorante. La dissolution sert

pour la recherche des corps nommés plus haut et que l'on a souvent trouvés mélangés au bleu de Berlin. On filtre la solution chlorhydrique pour la séparer de la partie insoluble, et à une portion on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque, qui produit un trouble, si la *chaux* était présente. Celle-ci a été ajoutée sous forme de *gypse*, si, après-avoir fait bouillir la matière colorante avec de l'acide chlorhydrique très-étendu et filtré la solution, le liquide que l'on obtient, traité par le chlorure de baryum, donne aussi naissance à un précipité de sulfate de baryte; de même, on peut conclure à l'addition de *carbonate de chaux*, si la substance bleue arrosée avec de l'acide chlorhydrique produit une effervescence. Dans une autre portion du résidu repris par l'acide chlorhydrique on verse une solution de soude caustique en excès, on fait bouillir le liquide et on le sépare du précipité brun, qui prend naissance; un précipité blanc floconneux prenant naissance, lorsqu'on ajoute à la liqueur de l'hydrogène sulfuré, indique la présence de l'*oxyde de zinc*. On sature par l'acide chlorhydrique une autre portion de cette solution alcaline, puis on le mélange avec du carbonate d'ammoniaque, et, s'il y a de l'*alumine*, il se produit un précipité blanc floconneux. A une portion de la solution chlorhydrique on ajoute de l'ammoniaque caustique, on la filtre pour la séparer du précipité, et on verse dans le liquide filtré du phosphate de soude et un peu d'ammoniaque, et, si la *magnésie* est présente, il se forme un précipité blanc. Tout le *spath pesant* et une partie du *gypse* restent dans la portion du résidu non dissoute par l'acide chlorhydrique et l'on peut les reconnaître en les chauffant au rouge dans un creuset de platine, après les avoir mélangés avec de la poudre de charbon. La présence de ces corps est dénotée, si la masse refroidie arrosée avec de l'acide chlorhydrique et de l'eau dégage une odeur d'hydrogène sulfuré, et dans la solution étendue ainsi obtenue, on découvre la *baryte*, à l'aide de l'acide sulfurique, et la *chaux* au moyen de l'oxalate d'ammoniaque. On reconnaît le bleu de Berlin aux réactions indiquées dans le chapitre XVIII.

Le *bleu* employé pour le linge est le plus ordinairement du bleu de Berlin mélangé avec de l'amidon; bouilli avec de l'eau, il se transforme en une gelée épaisse, qui, après avoir été additionnée d'acide sulfurique étendu et soumise à une nouvelle ébullition, fournit une dissolution, de laquelle la matière colorante se sépare promptement par le repos; cette dernière sub-

stance peut alors être essayée comme il est dit chapitre XVIII.

S'il'on doit *doscr les matières étrangères* contenues dans le bleu de Paris ou dans le bleu de Berlin, après en avoir fait l'analyse qualitative, on décompose une quantité déterminée de ces substances, en procédant comme il est dit plus haut, et l'on effectue la séparation et le dosage des bases. d'après B (voyez la fin de ce chapitre) et suivant les méthodes indiquées dans les chapitres VII, VIII et IX.

La *détermination de la richesse* du prussiate de potasse cristallisé, du prussiate de potasse brut¹ et du bleu de Berlin peut s'exécuter de la manière suivante.

On pèse :

42^{gr},222 ou 2 équivalents de prussiate jaune de potasse brut ou cristallisé.

32^{gr},933 ou 1 équivalent de prussiate rouge de potasse.

28^{gr},666 ou 2/3 d'équivalent de bleu de Berlin.

(en supposant que l'équivalent soit exprimé en décigrammes).

Le *prussiate jaune de potasse* ($\text{FeCy}_2, 2\text{KCy} + 3\text{aq}$) peut être transformé en prussiate rouge par différents moyens d'oxydation, même par la solution de caméléon. Pour opérer cette modification sur 2 équivalents de ce sel = 422, il faut autant de solution de caméléon que pour faire passer à l'état d'acide carbonique 1 équivalent d'acide oxalique. On peut, par conséquent, réduire facilement au titre de l'acide oxalique (1 équiv. = 63 grammes $\text{C}^2\text{O}^3 + 3\text{aq}$, pour 1 litre de liquide), 100 centimètres cubes de cette liqueur = 1/10 de litre = 1^{gr},3 d'acide oxalique ($\text{C}^2\text{O}^3 + 3\text{aq}$) exigent par conséquent autant de solution de caméléon que la quantité (42^{gr},222), indiquée de cyanure de fer et de potassium.

On procède comme il suit : On pèse exactement le prussiate brut ou le prussiate cristallisé, on dissout dans l'eau, on verse la dissolution dans une capsule de porcelaine, on l'acidifie fortement avec de l'acide chlorhydrique et l'on y verse la solution de caméléon contenue dans une burette, jusqu'à ce que la cou-

¹ Masse gris foncé, que l'on obtient en chauffant au rouge, dans un vase de fer, des matières animales et de la potasse; cette matière lessivée par l'eau bouillante donne une dissolution (*blutlaug* des Allemands), qui, suffisamment concentrée par évaporation, fournit en se refroidissant des cristaux jaunes de prussiate de potasse. (*Note du traducteur.*)

leur de ce dernier liquide ne disparaisse plus. On ramène par le calcul le nombre de centimètres cubes de caméléon à l'acide oxalique normal, et le nombre de centimètres cubes de cet acide, ainsi obtenu, représente la quantité de cyanure de fer et de potassium pur contenue dans 100 parties du prussiate de potasse cristallisé ou du prussiate brut.

Prussiate rouge de potasse, poudre bleue, etc. On pèse exactement une certaine quantité de ces substances et, au moyen d'un corps réducteur, on la transforme en prussiate jaune. Pour opérer cette réduction, on peut employer une solution de vitriol vert, en ayant soin d'ajouter en même temps une lessive de soude caustique en excès; il se précipite du protoxyde et du peroxyde de fer, et le liquide est une dissolution de cyanure de fer et de potassium avec un excès d'alcali. On filtre, on lave et on étend le liquide à 300 centimètres cubes; on en prend 100 centimètres cubes et on les traite exactement comme il a été dit pour le prussiate jaune, c'est-à-dire que l'on sursature avec l'acide chlorhydrique et que l'on titre avec la solution de caméléon. Le résultat trouvé, que l'on peut contrôler par une deuxième expérience, doit naturellement être multiplié par 3.

Bleu de Berlin. Le bleu de Berlin proprement dit contient 7 équivalents de fer, 9 équivalents de cyanogène ($3\text{FeCy}, 2\text{Fe}^2\text{Cy}^3$) et son équivalent = 430. Si l'on fait bouillir 1 équivalent de ce composé avec une lessive de potasse caustique, il se précipite de l'hydrate d'oxyde de fer et 3 équivalents de cyanure de fer et de potassium entrent en dissolution. Mais comme précédemment on n'a employé que 2 équivalents pour l'essai du ferrocyanure de potassium, il faut, par conséquent, prendre seulement $2/3$ d'équivalent de bleu de Berlin. On filtre la solution alcaline, on étend à 300 centimètres cubes, on en prélève 100 centimètres cubes que l'on analyse d'après les indications données plus haut, c'est-à-dire qu'on mélange avec de l'acide chlorhydrique et qu'on titre à l'aide de la solution de caméléon. On multiplie le résultat par 3, on ramène au titre de l'acide oxalique et le nombre de centimètres cubes d'acide oxalique normal correspondant au caméléon employé représente la quantité du bleu de Berlin pur contenue dans 100 parties de la matière analysée.

Il est à remarquer que le bleu de Berlin pur, ayant la formule indiquée précédemment, ne se rencontre pas dans le commerce. Abstraction faite des matières que l'on y ajoute dans le

but de diminuer l'intensité de sa coloration et qui ont été mentionnées plus haut, il contient toujours de l'eau et une petite quantité des substances au moyen desquelles il a été précipité. En outre, il se produit pendant la préparation du bleu de Berlin des combinaisons cyaniques bleues, qui varient avec la méthode employée et dont les formules diffèrent de celles précédemment indiquées. Afin d'être guidé sur la quantité de bleu de Berlin pur que l'on doit à peu près trouver dans 100 parties d'une bonne préparation, on peut analyser, comme il vient d'être dit, un bleu de Paris de première qualité, noter sa richesse centésimale et comparer avec celle-ci les résultats de toutes les recherches, que l'on exécutera ultérieurement sur des espèces du commerce.

On reconnaît les combinaisons du fer aux réactions suivantes : chauffées avec de l'acide azotique, de manière à ce qu'elles se trouvent dans la dissolution sous forme de sels de peroxyde, elles donnent avec le prussiate jaune de potasse des précipités bleus (on doit étendre la liqueur avec beaucoup d'eau). Les sels de protoxyde mis en contact avec ce réactif ne fournissent que des précipités bleu pâle. Les sels de peroxyde ne doivent pas donner de précipités avec le prussiate rouge de potasse, mais ils sont colorés en bleu foncé par la teinture de noix de galle.

En ce qui concerne la manière dont se comportent au chalumeau les combinaisons insolubles du fer, voyez chap. III. *Essai préliminaire.*

Pour le dosage et la séparation du fer d'avec les autres corps, voyez B, à la fin de ce chapitre.

§ 55.

Combinaisons du cobalt.

Dans les arts les minerais de cobalt sont presque exclusivement employés pour préparer des couleurs bleues.

On rencontre dans le commerce les minerais bruts ou grillés réduits en fragments ; les derniers quelquefois mélangés avec du sable se vendent sous le nom de *safre* ; on trouve également le *smalt*, qui n'est autre chose qu'un verre de potasse en poudre coloré avec du protoxyde de cobalt.

Les minerais non grillés contiennent du *soufre*, et en outre, comme ceux qui sont grillés, de l'*arsenic*, du *fer*, du *cuivre*, du *plomb*, du *nickel* et du *bismuth*, substances qui ordinairement accompagnent le cobalt. S'il s'agit de découvrir ces corps dans ces combinaisons et de déterminer la quantité de cobalt qui s'y trouve contenue, on peut employer le procédé suivant.

On pèse une certaine quantité de minerai finement pulvérisé, on la broie avec deux fois son poids de salpêtre et autant de carbonate de soude anhydre, et l'on fait fondre le mélange pendant longtemps dans un creuset de platine (que l'on peut remplacer par un creuset de porcelaine). On arrose la masse avec de l'eau chaude, qui dissout l'arséniate et le sulfate de potasse (ainsi qu'une partie de l'acide silicique). Pour effectuer la séparation de ces corps, on peut procéder comme il suit : on acidifie avec de l'acide chlorhydrique, on évapore à sec au bain-marie dans une capsule de porcelaine, on ajoute de l'eau et un peu d'acide chlorhydrique et l'on filtre pour séparer la silice, qui, cette fois, n'est pas entrée en dissolution ; dans le liquide filtré on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, et, après avoir laissé le précipité se déposer dans un lieu chaud, on le sépare par le filtre, et on lave ; on traite le produit liquide de la filtration par un courant d'hydrogène sulfuré, on laisse reposer quelque temps, en ayant soin de couvrir le vase, on chauffe et l'on filtre pour séparer le sulfure d'arsenic, qui s'est formé. Du poids du sulfate de baryte on déduit par le calcul la quantité de soufre, et de celui du sulfure d'arsenic on déduit l'arsenic. On porte dans une capsule la partie insoluble dans l'eau, on l'arrose avec de l'acide chlorhydrique, on évapore à sec au bain-marie, on reprend par de l'eau et un peu d'acide chlorhydrique et on filtre pour séparer la partie non dissoute. (Celle-ci est constituée par de l'acide silicique ou du sable, et l'on peut, après l'avoir lavée sur le filtre, la chauffer au rouge et ajouter son poids à l'acide silicique séparé précédemment.)

La solution chlorhydrique provenant de la dernière filtration contient plusieurs oxydes métalliques. Si l'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, on en sépare du plomb, du cuivre et du bismuth. On peut dissoudre ce précipité de sulfures métalliques dans l'acide azotique et y rechercher chaque métal en particulier, d'après les indications données dans le chapitre III. Pour séparer le fer du cobalt et du nickel, on ajoute à la solution, avec beaucoup de précaution, du carbonate de soude, sans cependant aller jusqu'à saturation complète, puis un peu d'acétate de soude et l'on soumet le tout à l'ébullition : le fer se précipite sous forme d'hydrate de peroxyde et, après l'avoir rassemblé, lavé, desséché et chauffé au rouge, on peut en déterminer le poids.

Enfin, pour isoler le cobalt et le nickel, on procédera suivant

les méthodes de séparation et de dosage indiquées en B, dans ce chapitre. Pour le smalt la marche de l'analyse est exactement la même.

Réaction caractéristique du cobalt : les combinaisons du cobalt chauffées au chalumeau avec le borax communiquent à celui-ci une belle couleur bleue.

Pour le dosage et la séparation du cobalt d'avec les autres métaux voyez en B, à la fin de ce chapitre.

§ 56. **Le nickel et ses combinaisons.**

Le nickel métallique contient quelquefois du plomb, du cuivre, de l'arsenic, du manganèse, du cobalt et du fer. L'arsenic est de beaucoup la substance la plus importante à rechercher et à doser. Pour la recherche, voyez chap. III, et pour le dosage, chap. VI : acide arsénieux et acide arsénique.

La détermination de la quantité de métal contenue dans les minerais de nickel, peut être exécutée comme il est dit dans le § précédent, pour les minerais du cobalt ; voyez aussi plus bas, en B.

Les sels de nickel mélangés avec du carbonate de soude, puis chauffés sur le charbon, à l'aide du chalumeau, sont facilement réduits et donnent naissance à un grain métallique magnétique de couleur grise. Dans la flamme extérieure ils fournissent avec le borax un verre jaune vineux foncé, devenant jaune pâle par le refroidissement.

Pour le dosage et la séparation du nickel d'avec les autres métaux, voyez B, à la fin de ce chapitre.

§ 57. **Combinaisons de l'urane.**

Parmi ces combinaisons quelques-unes sont employées dans la peinture sur porcelaine et dans la fabrication des verres colorés et des émaux ; ce sont l'oxyde de chrome artificiel (UO , U^2O^3) et l'oxyde naturel, désigné sous le nom de *pechblende* ou *d'uranpecherz*.

On reconnaît l'urane aux réactions suivantes : ses oxydes chauffés au chalumeau avec le sel de phosphore donnent des verres verts, qui se produisent aussi bien dans la flamme extérieure que dans l'intérieure ; avec le borax, les verres sont jaunes dans la flamme extérieure et verts dans l'intérieure. (Bien que les oxydes de cuivre, de chrome et de fer se comportent autrement avec le borax dans la flamme extérieure du chalumeau, ils pourraient induire en erreur les personnes qui n'ont pas une expérience suffisante ; voyez, du

reste, les caractères à l'aide desquels on reconnaît ces corps.) Pour le dosage de l'urane voyez B, dans ce chapitre.

§ 58.

Combinaisons du chrôme.

I. L'**oxyde de chrôme** contenant de l'acide borique et de l'eau, désigné sous le nom de vert de chrôme (vert de Guignet, qu'il ne faut pas confondre avec le mélange de jaune de chrôme et de bleu), est employé dans la peinture à l'huile et principalement dans la peinture sur porcelaine et dans la fabrication des verres colorés ; depuis peu de temps on s'en sert également dans l'impression des tissus.

Il n'est que très-peu soluble dans tous les acides ; ce n'est qu'après une longue digestion avec l'acide sulfurique qu'il se dissout dans ce liquide. Les substances étrangères qu'il peut contenir, soit qu'elles proviennent du mode de préparation, ou qu'elles y aient été ajoutées dans l'intention de tromper, se reconnaissent avec facilité, parce que la plupart se dissolvent dans l'eau (comme le chlorure de potassium, le sulfure de potassium, le sulfate de potasse, dont la présence est due à ce que l'oxyde de chrôme n'a pas été suffisamment lavé), ou dans l'acide chlorhydrique (comme le jaune de chrôme, le vert de montagne, la craie, etc., qui y sont ajoutés avec intention). Cette couleur constitue un article de commerce qui n'est pas sans importance ; les falsifications qu'on lui fait ordinairement subir ne sont pas connues. Broyé avec du salpêtre, puis fondu, l'oxyde de chrôme doit, si le salpêtre n'est pas en quantité trop faible, donner une masse jaune complètement soluble dans l'eau.

II. Le **chlorure de chrôme**, recommandé dans ces derniers temps pour la peinture à l'huile, comme couleur rouge fleur de pêcher, est un peu soluble dans l'eau bouillante, lorsqu'on le laisse pendant longtemps en digestion avec ce liquide. Broyé avec du salpêtre, puis chauffé, il doit se comporter de la même manière que l'oxyde de chrôme. Lorsqu'on le chauffe seul, il devient vert, par suite de sa transformation en oxyde de chrôme.

III. **Sulfate de chrôme.** La dissolution de ce sel contenant en même temps du sulfate de potasse est recommandée comme encre verte et pour colorer les vernis. Lorsqu'on l'étend avec de l'eau et qu'on y ajoute de l'ammoniaque caustique, il s'en précipite une masse vert-grisâtre, et le liquide qui surnage est incolore. (L'encre verte préparée avec des sels de cuivre — sous-

acétate de cuivre, etc., — traitée de cette même manière, donnerait une dissolution bleue).

IV. Proto et bichromate de potasse. Le premier sel forme des cristaux jaunes et le second des cristaux rouges ; ils sont tous les deux complètement solubles dans l'eau. Parmi les substances qui peuvent altérer leur pureté (et qui se rencontrent plus fréquemment dans le premier que dans le second), on doit mentionner :

1° Le *sulfate de potasse*. Dans ce cas, la solution aqueuse du sel acidifiée avec de l'acide azotique et mélangée avec du chlorure de baryum donne naissance à un précipité blanc. Pour déterminer la proportion du sulfate de potasse, il suffit de traiter, comme il vient d'être dit, une quantité pesée de chromate de potasse, de rassembler, de laver, de dessécher et de peser le sulfate de baryte. (116,5 parties en poids de ce dernier représentent 87,2 parties de sulfate de potasse.)

2° Le *chlorure de potassium*. On découvre ce corps en mélangeant la solution avec de l'acide azotique pur et de l'azotate d'argent ; il se forme un précipité blanc, si le chromate essayé renferme du chlorure de potassium.

3° L'*azotate de potasse*. On pulvérise environ 15 grammes de chromate de potasse, on les introduit dans une cornue, on ajoute une égale quantité d'acide sulfurique anglais et d'eau distillée, et l'on chauffe. La cornue est munie d'un récipient que l'on maintient à une basse température ; dans le liquide qui s'y est rassemblé, on ajoute quelques gouttes de sulfate d'indigo, et, si le mélange se décolore lorsqu'on le chauffe, cela indique qu'il renferme de l'acide azotique et que, par conséquent, le sel analysé avait été mélangé avec de l'azotate de potasse ; la présence de l'acide azotique est encore dénotée, si ce même liquide chauffé avec un petit copeau de cuivre donne naissance à des vapeurs rouges.

4° *Sulfate d'alumine*. On dissout environ 15 grammes du sel dans l'eau distillée, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique et d'alcool, et l'on fait bouillir le mélange, jusqu'à ce qu'il soit devenu complètement vert. Alors, on le sursature avec une solution de soude caustique, on porte à l'ébullition et l'on filtre. On sature le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique et l'on y ajoute de l'ammoniaque caustique : si le chromate de potasse contient de l'alumine, ce dernier réactif la précipite sous forme de flocons blancs.

V. **Chrômâtes de plomb neutre et basique.** (Jaune de chrôme et orange de chrôme, ou rouge de chrôme.)

Ces corps sont ordinairement mélangés, et souvent dans de grandes proportions, avec du *spath pesant*, de la *craie*, du *gypse*, du *sulfate de plomb*.

Le jaune et le rouge de chrôme purs doivent se dissoudre complètement à chaud dans l'acide azotique. Mais, lorsqu'ils renferment des substances étrangères, insolubles ou peu solubles dans cet acide, il reste un résidu dans lequel on pourra trouver le *spath pesant* tout entier et une partie du *gypse* et du *sulfate de plomb*, si ces deux derniers corps avaient été ajoutés en quantité un peu considérable. On rassemble le résidu *blanc* insoluble, on le dessèche et on le chauffe dans une capsule au contact de l'air : des vapeurs d'acide sulfureux dénotent le *sulfate de plomb* ; on peut encore reconnaître ce corps aux grains métalliques mous que donne un petit essai mélangé avec du carbonate de soude et chauffé sur le charbon, à l'aide du chalumeau. Pour découvrir le *spath de baryte* et le *gypse*, qui peuvent aussi être mélangés avec la matière colorante, on fait bouillir une portion du résidu avec de l'acide chlorhydrique et de l'eau, et l'on filtre. Si une partie de la liqueur filtrée ne se colore pas en brun, lorsqu'on y ajoute de l'hydrogène sulfuré, cela indique qu'elle ne contient pas de plomb, et si une goutte de solution de chlorure de baryum y produit un précipité blanc, on en conclut qu'elle renferme du *gypse*. Si le chlorure de baryum donne une réaction négative, le résidu du traitement de la couleur jaune par l'acide azotique est entièrement formé de *spath pesant*. On reconnaît la présence de la *craie* à l'effervescence qui se produit aussitôt que l'on arrose la substance avec de l'acide azotique étendu, et l'on peut la rechercher avec plus d'exactitude dans la dissolution. Dans ce but, on ajoute quelques gouttes d'esprit-de-vin, on chauffe (la liqueur prend alors une coloration verdâtre), on verse de l'oxalate d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité, on acidifie avec un peu d'acide acétique et l'on porte à l'ébullition. Si le précipité fourni par l'acide oxalique n'entre pas en dissolution, on a affaire à de la *chaux*, dont la présence peut être due à une addition de *craie* ou de *gypse*.

VI. **Chrômâte de zinc.** Depuis quelque temps on le rencontre assez fréquemment dans le commerce ; il peut contenir les mêmes matières étrangères que le chrômâte de plomb

et on procède à leur recherche comme il vient d'être dit pour ce dernier.

L'oxyde de chrome et ses combinaisons salines chauffés au chalumeau avec le borax et le sel de phosphore donnent des verres verts, qui se produisent aussi bien dans la flamme extérieure que dans l'intérieure. Les chromates, reconnaissables à leur couleur jaune ou rouge, donnent, s'ils sont solubles (ceux qui sont insolubles peuvent être transformés en sels solubles, si on les fond avec du salpêtre), des précipités jaunes dans les solutions neutres des sels de plomb, de zinc et de baryte, et des précipités rouge-brûlé avec les sels de protoxyde de mercure.

Pour le dosage et la séparation du chrome d'avec les autres corps, voyez en B, à la fin de ce chapitre.

§ 59. Le zinc et ses combinaisons.

I. Le **zinc métallique** renferme quelquefois du *fer*, du *cuivre*, de l'*arsenic*, de l'*antimoine*, du *cadmium*, de l'*étain*, du *plomb*, du *cobalt*, du *nickel*, du *manganèse*, du *soufre*. La recherche de ces métaux s'effectue dans la solution chlorhydrique du zinc, d'après les indications contenues dans le chapitre III.

Pour découvrir le *soufre*, on dissout le métal dans l'acide azotique et l'on ajoute quelques gouttes de solution d'azotate de baryte : si le zinc contenait du soufre, il se produit un précipité blanc insoluble dans les acides.

II. **L'oxyde de zinc** ;

III. Le **carbonate de zinc** — blanc de zinc, fréquemment recommandé dans ces derniers temps pour remplacer le blanc de plomb dans la peinture en bâtiments ;

IV. Le **sulfate de zinc**, vitriol de zinc, vitriol blanc ;

V. Le **chlorure de zinc et d'ammonium** sont des combinaisons du zinc que l'on prépare artificiellement et qui sont employés dans les différentes branches de l'industrie. Nous citerons encore la blende (sulfure de zinc) réduite en poudre ; cette substance est recommandée pour colorer en brun-gris la chaux, qui sert à enduire les murs.

Les matières, qui ordinairement altèrent la pureté de ces produits, sont la plupart du temps les mêmes que celles qui accompagnent le zinc métallique. Le *fer* est la substance qui se rencontre le plus fréquemment et qui en même temps est la plus nuisible pour un grand nombre d'usages techniques ; la manière la plus simple de découvrir ce métal consiste à dissou-

dre la combinaison de zinc (I et II dans l'acide chlorhydrique pur et étendu, III et IV dans l'eau), et à verser dans la liqueur de l'*ammoniaque caustique en excès* : si le fer est présent, ce réactif donne naissance à des flocons bruns. Les autres métaux, qui accompagnent le zinc, n'ont pas ordinairement une très-grande importance pour les applications *techniques* des oxydes et des sels de ce métal, et les préparations nommées précédemment sont rarement soumises à des falsifications. Si de la poudre de spath de baryte a été mélangée avec le blanc de zinc (comme cela arrive pour le blanc de plomb, que ce dernier est destiné à remplacer), on le reconnaît en traitant la substance par l'acide chlorhydrique étendu : le sel de zinc se dissout et le sulfate de baryte reste comme résidu ; on découvre de la même manière le gypse ou l'argile. La craie entre aussi en dissolution, mais on peut la reconnaître au précipité que donne la liqueur, lorsqu'on vient à y ajouter de l'acide oxalique et de l'ammoniaque.

Réactions caractéristiques : les combinaisons du zinc chauffées au chalumeau, puis humectées avec un peu d'azotate de cobalt et chauffées de nouveau, prennent une coloration verte. Les solutions des sels de zinc mélangées avec un excès d'acide chlorhydrique, fournissent avec le sulfure d'ammonium un précipité blanchâtre ; l'hydrogène sulfuré ne donne pas lieu à cette réaction.

B. Dosage et séparation des oxydes du groupe fer les uns des autres et des autres bases.

§ 60. Tous les oxydes métalliques compris dans le groupe fer ne sont pas précipités de leurs dissolutions (chlorhydriques ou sulfuriques) acides par l'hydrogène sulfuré, tandis que les oxydes des deux groupes suivants, placés dans les mêmes conditions, se séparent à l'état de sulfures métalliques. Par ce moyen, tous les métaux des groupes suivants peuvent être isolés de ceux du groupe fer ; les précautions qu'il faut prendre pour cela sont indiquées dans les chapitres XI et XII.

Si des métaux des groupes suivants, qui se trouvaient contenus dans la substance soumise à la recherche, ont été séparés par les moyens indiqués, le liquide renferme les oxydes métalliques du groupe fer, et les alcalis, les terres alcalines et l'alu-

mine. Il peut aussi arriver que la matière ne renferme pas d'oxydes précipitables de leur solution acide par l'hydrogène sulfuré et que l'on ait seulement à séparer des oxydes du groupe fer les alcalis, les terres alcalines et l'alumine. Dans le premier cas, on filtre la liqueur pour la séparer du précipité fourni par l'hydrogène sulfuré ; dans le second, on ajoute à la solution des bases de l'ammoniaque (qui ne contient pas de carbonate) jusqu'à neutralisation complète, ou, si elle n'était pas acide, on y verse un peu de chlorhydrate d'ammoniaque ; maintenant, on mélange l'un ou l'autre de ces liquides avec une solution de sulfure d'ammonium complètement saturée et pas très-jaune, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, et en ayant soin de ne pas ajouter un trop grand excès de réactif. On rassemble le précipité sur un filtre humecté et on le lave avec de l'eau contenant un peu de sulfure d'ammonium et d'hydrogène sulfuré. On obtient de cette manière un précipité renfermant les oxydes du groupe fer et l'alumine, ceux-là à l'état de sulfures métalliques et celle-ci à l'état d'oxyde. Mais, dans les circonstances indiquées en B, chapitre VIII, le précipité peut aussi contenir des terres alcalines ; on se reportera dans ce chapitre pour savoir comment il faut s'y prendre pour éviter cet inconvénient.

Séparation et dosage du chrome.

La *séparation des oxydes du groupe fer d'avec l'alumine*, se fait comme il a été dit en B, chapitre IX. Mais, si par l'analyse qualitative on a découvert la présence de l'oxyde de chrome dans la substance essayée, et si ce corps est passé dans le précipité produit par le sulfure d'ammonium, il est indispensable de commencer par le séparer.

La *séparation du chrome d'avec les autres oxydes* s'effectue en transformant celui-là en *acide chromique*. On mélange le précipité desséché avec 2 parties de carbonate de soude pur et anhydre et 2,5 parties de salpêtre, et l'on fond le tout dans un creuset de porcelaine. On place la masse fondue, avec le creuset, dans une capsule contenant de l'eau préalablement additionnée d'un peu d'alcool, et, en faisant bouillir et en remplaçant l'alcool et l'eau à mesure qu'ils s'évaporent, on dissout les substances et on filtre. Le chrome se trouve dans la dissolution sous forme de chromate de potasse.

W. Gibbs sépare l'oxyde de chrôme d'avec l'oxyde de fer et l'alumine, en faisant passer un courant de chlore dans la solution acétique de ces substances, et en neutralisant successivement avec du carbonate de soude. Par une ébullition prolongée, l'alumine et l'oxyde de fer se précipitent, tandis que l'acide chrômique, qui s'est formé, reste en dissolution. Si l'on a à séparer l'oxyde de chrôme d'avec la chaux, la magnésie, le zinc, le nickel, le cobalt et le manganèse, on peut également oxyder avec le chlore, et, lorsque la réaction est achevée, on précipite l'acide chrômique avec l'acétate de plomb ou de baryte.

Le dosage du chrôme, dont les combinaisons peuvent être transformées en chrômate de potasse, comme il est dit plus haut (lorsqu'on a affaire à du *fer chrômé*, on doit, avant de le fondre avec du salpêtre et du carbonate de soude, le réduire en une poudre fine et soumettre celle-ci à des lavages; il est préférable d'opérer l'oxydation du minerai en procédant comme il suit: on fait fondre la poudre avec 10 ou 12 fois son poids de sulfate acide de potasse, on fait bouillir la masse fondue avec de l'eau, on mélange avec du carbonate de soude, on filtre, on rassemble et on dessèche le précipité contenant l'oxyde de chrôme; on mélange celui-ci avec 6 parties de carbonate de soude et 9 parties de chlorate de potasse, et l'on fait fondre le tout dans un grand creuset), peut être effectué par la méthode des volumes. Mais, dans ce cas, on doit évaporer complètement l'esprit-de-vin et dissoudre dans l'eau le résidu salin. Le chrômate de potasse ou l'acide chrômique est un moyen d'oxydation énergique pour les sels de protoxyde de fer, lorsque ceux-ci se trouvent en solution acide. 2 équivalents d'acide chrômique abandonnent 3 équivalents d'oxygène et il reste 1 équivalent d'oxyde de chrôme $2\text{CrO}^3 = \text{Cr}^2\text{O}^3 + 3\text{O}$. Ces 3 équivalents d'oxygène peuvent transformer 6 équivalents de protoxyde de fer en 3 équivalents de peroxyde du même métal: $6\text{FeO} + 3\text{O} = 3\text{Fe}^2\text{O}^3$. Il résulte de là, que chaque quantité de $\frac{2}{3}$ d'équivalent d'acide chrômique, abandonne 1 équivalent d'oxygène et peut transformer 2 équivalents de protoxyde de fer en 1 équivalent de peroxyde, et que pour l'oxydation de 3 équivalents de protoxyde de fer 1 équivalent d'acide chrômique est nécessaire. L'équivalent du sulfate de protoxyde de fer et d'ammoniaque, lequel s'oxyde moins facilement que le vitriol vert, et est, par conséquent, plus facile à conserver, est $(\text{AzH}^4\text{O}, \text{SO}^3 + \text{FeO}, \text{SO}^3 + 6\text{aq})$

= 196. Par conséquent, 3 équivalents = 588 parties de ce se correspondront à 1 équivalent = 50,7 d'acide chrômique, mais cette dernière quantité correspond à 38,7 parties d'oxyde de chrôme $\frac{\text{Cr}^2\text{O}^3}{2}$ et à 26,7 de chrôme métallique.

Supposons qu'en faisant l'expérience de la détermination du titre du caméléon, on ait trouvé qu'une dissolution de 5^{gr},88 de sel double de fer exige 11 centimètres cubes de caméléon, pour acquérir la couleur rouge persistante; admettons, en outre, que, pour se colorer de la même manière, une solution de chrômate de potasse mélangée avec de l'acide sulfurique et une dissolution contenant également 5^{gr},88 de sel double de fer n'ait employé que 3 centimètres cubes de caméléon: il y a par conséquent dans la dissolution $8/11 \times 0,507 = 0^{\text{gr}},369$ d'acide chrômique, ce qui correspond à 0^{gr},281 d'oxyde de chrôme ($0,507 : 0,387 = 0,369 : 0,281$) et à 0^{gr},194 de chrôme ($0,507 : 0,267 = 0,369 : 0,194$).

Pour doser le chrôme sous forme d'acide chrômique, par la *méthode des pesées*, on mélange la solution du chrômate alcalin (laquelle ne doit pas contenir d'acide sulfurique) avec un peu d'acide acétique et d'acétate de soude, et on la précipite avec l'acétate de plomb. On rassemble le précipité sur un filtre sec, on le dessèche un peu au-dessus de 100° centigrades, et on le pèse. Le précipité contient 31,06 0/0 d'acide chrômique.

Si l'oxyde de chrôme est seul ou s'il n'y a côté de lui que des oxydes alcalins, il n'est pas nécessaire de le transformer d'abord en acide chrômique, mais en ajoutant de l'ammoniaque (il ne faut pas en verser un trop grand excès) à la solution qui le renferme, et en chauffant celle-ci, on peut le précipiter et le doser sous forme d'oxyde en desséchant, chauffant au rouge et pesant le précipité ainsi obtenu. Le chauffage au rouge doit se faire dans un creuset de platine couvert; on sépare le précipité du filtre, on calcine celui-ci, et l'on ajoute la cendre dans le creuset. La masse chauffée au rouge contient 68,65 0/0 de chrôme.

§ 61. **Séparation du zinc** d'avec les autres oxydes métalliques précipités par le sulfure d'ammonium. L'oxyde de zinc se comporte en présence d'une solution de potasse caustique exactement comme l'alumine. Si, en faisant l'analyse qualitative de la substance à essayer, on avait découvert la présence de l'alumine, il faut en effectuer la séparation, en procédant comme il suit: on dissout dans l'acide chlorhydrique le préci-

pité produit par le sulfure d'ammonium, on fait bouillir pour expulser l'hydrogène sulfuré, et si le liquide devient trouble par suite de la séparation d'une petite quantité de soufre, on filtre, on lave et on mélange avec un excès de soude caustique. En chauffant, l'alumine et la plus grande partie de l'oxyde de zinc entrent en dissolution, mais les autres métaux du groupe fer ne se dissolvent pas et restent à l'état d'oxydes. On lave, et dans le liquide filtré on sépare l'alumine suivant B, chapitre IX.

Mais pour la séparation de l'oxyde de zinc d'avec les autres oxydes, ce procédé n'est pas suffisamment exact. On ne s'en sert pas dans le cas où l'alumine est complètement absente. Si l'on devait le suivre à cause de la présence de cette dernière base, il faut séparer l'oxyde de zinc dans la dissolution (a) et dans le précipité (b).

a — Pour le séparer dans la solution alcaline, où il se trouve à côté de l'alumine, on traite celle-là par un courant d'hydrogène sulfuré, on filtre, on lave, et l'on met le précipité de côté.

b — Pour isoler le zinc renfermé dans le précipité avec les autres oxydes du groupe fer, on dissout la masse encore humide dans l'acide acétique et l'on fait passer dans la dissolution un courant d'hydrogène sulfuré, qui donne naissance à un précipité de sulfure de zinc. On rassemble celui-ci sur un filtre, on le lave avec de l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré et, lorsqu'il est encore humide, on l'introduit avec le filtre dans un gobelet de verre.

On ajoute le précipité (a) de sulfure de zinc provenant de la solution alcaline, qui contient encore l'alumine, et on les arrose tous les deux avec de l'acide chlorhydrique étendu; on couvre le vase et on laisse reposer quelques heures à une température modérée, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré. Dans la solution chlorhydrique, que l'on filtre, si elle n'est pas tout à fait claire, on dose l'oxyde de zinc à l'aide du carbonate de soude.

Si l'on n'avait pas l'intention de séparer l'alumine du précipité produit par le sulfure d'ammonium, on dissout dans l'acide chlorhydrique étendu le précipité contenant les sulfures métalliques du groupe fer (le chrome est séparé); après avoir expulsé tout l'hydrogène sulfuré, on filtre, si le liquide n'est pas clair, on précipite tous les oxydes avec le carbonate de soude, on rassemble le précipité sur un filtre, on le lave bien et on le

dissout dans un excès d'acide acétique. Au moyen de l'hydrogène sulfuré on précipite le zinc à l'état de sulfure et l'on traite le précipité comme il est dit plus haut.

Dosage du zinc.

a — Par les pesées. Le procédé le plus simple consiste à précipiter la solution chlorhydrique, au moyen d'une solution de carbonate de soude; on introduit le liquide dans un petit ballon, on y ajoute le réactif goutte à goutte et l'on fait bouillir pendant environ 10 minutes. On rassemble le précipité sur un filtre, on le lave avec de l'eau bouillante, on le dessèche, et, après l'avoir détaché du filtre aussi complètement que possible, on le calcine à part; on incinère le filtre sur un couvercle de platine, on ajoute la cendre au précipité chauffé au rouge et l'on pèse le tout; sous l'influence de la chaleur le carbonate de zinc perd son acide carbonique et le résidu est constitué par de l'oxyde de zinc (contenant 80,26 p. 100 de zinc).

En opérant comme il vient d'être dit, il arrive souvent que le carbonate de zinc précipité est extrêmement floconneux; cette circonstance fait qu'il est difficile à laver et qu'il faut beaucoup de temps pour en effectuer la dessiccation; de plus, on perd fréquemment une quantité de zinc assez importante. Lorsque les précipités sont denses, on peut également découvrir des traces de zinc dans le liquide filtré, mais dans ce cas la proportion est tellement petite, que la plupart du temps ce n'est qu'après un long repos que l'on voit apparaître quelques légers flocons dans la liqueur mélangée avec du sulfure d'ammonium. Mais lorsqu'on a affaire à un précipité floconneux, on retrouve dans le liquide filtré une quantité de zinc assez importante et que l'on ne peut pas négliger, même dans les analyses techniques; on est alors forcé de soumettre le liquide à une deuxième filtration, ce qui est toujours ennuyeux. Pour obvier à ces inconvénients, *E. Jacob* propose la modification suivante :

On opère à la température de 60° ou 80° centigrades; on verse le carbonate de soude avec précaution, jusqu'à ce que les flocons ne se redissolvent plus, et on laisse l'acide carbonique se dégager. Il se produit alors une vive effervescence et la liqueur se recouvre de grosses bulles gazeuses. Lorsque l'acide carbonique s'est dégagé, ce qui a lieu dans l'espace de quelques secondes, on ajoute comme à l'ordinaire du carbonate de soude

en excès et l'on fait bouillir. Si la liqueur ne renferme pas de sels ammoniacaux, il est inutile de la soumettre à une longue ébullition. Le précipité se dépose alors facilement au fond du vase sous forme d'une poudre blanche et son traitement ultérieur n'offre aucune difficulté.

b — Le dosage volumétrique de l'oxyde de zinc peut être effectué de différentes manières. La méthode suivante est suffisamment exacte et d'une exécution facile. Elle convient principalement pour les cas où l'on a seulement affaire à du zinc et à des composés de zinc ne contenant pas de métaux étrangers, ou bien encore lorsque les combinaisons de zinc à essayer ne renferment pas des métaux dont les oxydes se dissolvent dans l'ammoniaque caustique et dans le carbonate d'ammoniaque.

On prépare une dissolution alcaline de l'oxyde de zinc en faisant digérer, dans de l'ammoniaque caustique contenant un peu de carbonate d'ammoniaque, l'oxyde fraîchement précipité, ou un sulfure de zinc naturel transformé en oxyde par le grillage, ou bien encore la *calamine* chauffée au rouge.

Si l'on veut connaître directement la richesse centésimale en zinc métallique de la substance solide soumise à la recherche, on pèse 3^{er},253 de cette substance et, lorsqu'on veut avoir un renseignement analogue au sujet de la richesse en oxyde de zinc, on en prend 4^{er},053.

Lorsque la solution ammoniacale de la substance est effectuée, on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré; le zinc se précipite, on rassemble le précipité sur un filtre, on le lave avec de l'eau bouillante et on l'introduit avec le filtre encore humide dans un flacon jaugé ayant une capacité d'environ 300 centimètres cubes. On ajoute une dissolution de perchlorure de fer, de l'eau tiède et de l'acide sulfurique, on ferme le flacon et on abandonne le tout pendant quelque temps. La dissolution doit contenir un léger excès de perchlorure de fer, et par conséquent précipiter en bleu le prussiate jaune de potasse. La réaction suivante se produit dans le liquide : du soufre se sépare, le perchlorure de fer perd 1 équivalent de chlore et passe à l'état de protochlorure; l'équivalent de chlore déplacé se combine avec le zinc et il se forme du chlorure de zinc. Pour faire repasser le sel de protoxyde à l'état de sel de peroxyde, il faut une certaine quantité de caméléon, laquelle est précisément égale à celle qui est nécessaire pour dégager 2 équivalents d'acide carbonique de 1 équivalent d'acide oxalique. On peut par con-

séquent titrer la solution de caméléon par rapport à l'acide oxalique et, au moyen du titre trouvé, calculer de la manière suivante le zinc ou l'oxyde de zinc. D'après la quantité que l'on a prise pour l'essai (3^{gr},253 ou 4^{gr},053) chaque centimètre cube d'acide oxalique normal correspond à 1 p. 100 de zinc ou d'oxyde de zinc, ou, d'une manière générale, si l'on n'a pas pesé la substance de manière à obtenir un résultat indiquant directement la richesse centésimale, chaque centimètre cube d'acide oxalique normal correspond à 0^{gr},0325 de zinc ou à 0^{gr},0405 d'oxyde de zinc. Si maintenant on avait employé 12 centimètres cubes de solution de caméléon pour 10 centimètres cubes d'acide oxalique, et si l'analyse du zinc a exigé 36 centimètres cubes de caméléon, la quantité de ce métal est $10/12 \times 36 \times 0,0325 = 0,975$ ou $10/12 \times 36 = 30$ p. 100, si l'on a pesé 3^{gr},253 de la combinaison.

Galetti propose de doser le zinc contenu dans les minerais au moyen d'une solution normale de ferrocyanure de potassium contenant 32^{gr},483 de ce sel par litre ; chaque centimètre cube précipite 0^{gr},01 de zinc à l'état de ferrocyanure.

Pour les minerais riches on pèse 0^{gr},5 de substance et pour ceux qui renferment moins de 25 p. 100 de zinc on en prend 1 gramme. On la traite d'abord par l'eau régale (lorsqu'on a affaire à de la blende, on emploie l'acide azotique seul) et l'on chauffe jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit expulsé ; on étend avec de l'eau, on ajoute un excès d'ammoniaque, pour précipiter le fer à l'état d'oxyde, on fait bouillir quelque temps, on filtre dans un vase contenant environ 300 centimètres cubes et on lave bien le résidu avec de l'eau ammoniacale. La solution alcaline de chlorure de zinc ainsi obtenue est acidifiée avec de l'acide acétique et l'on en précipite le zinc avec la solution normale contenue dans une burette graduée.

Si, pour précipiter le zinc de 1 gramme de minerai, on emploie 10 centimètres cubes de ferrocyanure de potassium, celui-là renferme 10 p. 100 de zinc (parce que 1 centimètre cube solution normale = 0^{gr},01 zinc). Après chaque addition de liqueur normale on doit agiter, afin de faciliter le dépôt du précipité, et l'on obtient plus sûrement ce résultat en chauffant le liquide à 40° centigrades. Si celui-ci devient laiteux lorsqu'on y ajoute une nouvelle quantité de réactif, cela indique que l'opération est terminée.

La blende renferme souvent de la galène, qui sous l'influence

de l'acide azotique se transforme presque entièrement en sulfate de plomb; mais, comme il est nécessaire d'enlever tout le plomb, on ajoute un peu d'acide sulfurique et l'on chauffe jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit expulsé.

§ 62. **Séparation du fer d'avec les autres métaux du groupe fer.**

En supposant que le précipité produit par le sulfure d'ammonium ne contienne ni chrome, ni alumine, ni zinc, mais qu'il renferme du *fer*, du *manganèse*, du *cobalt* et du *nickel*, ou que l'un des deux premiers métaux s'y trouve contenu à côté de l'un des deux derniers, le même procédé peut être employé pour séparer d'une part le *fer* (et le *manganèse*) et d'autre part le *nickel* et le *cobalt*.

Si du *chrome* ou de l'*oxyde de zinc* ou de l'*alumine* se trouve dans le précipité produit par le sulfure d'ammonium, on le sépare d'après l'une des méthodes indiquées dans les paragraphes précédents. On a dans ce cas les oxydes des autres métaux soit sous forme de précipité, et il faut alors les dissoudre dans l'acide chlorhydrique, soit en solution acétique. La précipitation avec le sulfure d'ammonium s'effectue en prenant les précautions indiquées plus haut au sujet de la séparation du groupe tout entier d'avec les bases des autres groupes. On perce le filtre où l'on a recueilli le précipité, on fait tomber celui-ci dans un gobelet de verre et on le traite avec de l'acide chlorhydrique fortement étendu. Ce liquide dissout le fer et le manganèse avec facilité, tandis que le nickel et le cobalt restent comme résidu, si l'acide n'était pas trop concentré.

La séparation du *fer* d'avec le *manganèse* dans le liquide séparé par filtration de la partie non dissoute s'effectue de la manière suivante. (Si le cobalt ou le nickel est absent, il est évident que les opérations nécessaires pour en effectuer la séparation sont sans aucune utilité.) Il est avant tout indispensable que le fer se trouve dans le liquide, non pas sous forme de protoxyde, mais à l'état de peroxyde; dans ce but, on mélange la dissolution avec un peu d'acide chlorhydrique, si déjà elle ne contient pas une certaine quantité de cet acide à l'état libre, on ajoute un peu de chlorate de potasse et l'on chauffe. Une goutte de la dissolution ne doit pas donner de précipité bleu avec le prussiate rouge de potasse; dans le cas contraire, il faut encore ajouter un peu de chlorate de potasse et chauffer, jusqu'à ce que tout le protoxyde se soit transformé en peroxyde.

Après avoir chauffé doucement cette dissolution jusqu'à environ 40° centigrades, on y ajoute du carbonate de baryte fraîchement précipité et encore humide (il doit aussi avoir été lavé avec soin) en quantité telle que la liqueur en renferme un excès, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'acide libre soit complètement saturé et qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique ; il se produit alors un précipité brun, que l'on rassemble sur un filtre avec le carbonate de baryte en excès et qu'on lave avec de l'eau froide. Le manganèse se trouve maintenant dans la dissolution.

Dosage du fer.

a — Par les pesées. On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique; on ajoute un léger excès d'acide sulfurique étendu pour précipiter la baryte et, en filtrant la liqueur, on sépare le sulfate de baryte (voyez à ce sujet chap. VIII, B. Dosage de la baryte). Dans le liquide filtré ou, si l'on ne doit pas effectuer la séparation du manganèse, dans une solution quelconque d'un sel de protoxyde de fer, on précipite le fer en ajoutant de l'ammoniaque et en portant la liqueur à l'ébullition. On recueille sur un filtre le précipité brun d'hydrate de peroxyde de fer, on le lave bien avec de l'eau bouillante, on le dessèche, on le sépare avec soin du filtre pour l'introduire dans un creuset de platine, on place le filtre par-dessus et l'on chauffe. Le creuset doit rester couvert jusqu'à ce que le filtre soit réduit en charbon; on enlève ensuite le couvercle, on incline un peu le creuset de manière à ce que l'air puisse arriver au contact du charbon du filtre et en opérer la combustion. Lorsque celle-ci est complète, on enlève le creuset, on le laisse refroidir et on le pèse, suivant les prescriptions données dans le chap. I. La masse calcinée contient 70 p. 100 de fer.

b — Par les liqueurs titrées.

La méthode suivante, d'une exécution rapide et d'une exactitude suffisante, est la plus convenable pour *déterminer la richesse en fer des minerais de ce métal*. Elle convient d'autant mieux que le manganèse contenu dans les minerais ne s'oppose pas à ce que l'on obtienne des résultats exacts, ce qui est important, parce que le manganèse est précisément le corps que l'on rencontre le plus fréquemment à côté du fer. De même tous les autres métaux, qui ne sont pas très-oxydables, peuvent, sans nuire à l'expérience, se trouver mélangés avec la matière essayée.

Le fer doit être dissous dans l'*acide chlorhydrique*.

On peut, par conséquent, se servir du liquide que l'on obtient en effectuant la séparation du fer et du manganèse d'avec le cobalt et le nickel (voyez plus haut dans ce paragraphe : séparation du fer). On prend des fragments de différents échantillons du minerai et, après les avoir transformés en une poudre grossière, on les mélange intimement, puis on pulvérise aussi finement que possible la masse ainsi obtenue. On en pèse 1 gramme et l'on dose l'eau renfermée dans cette quantité ; dans ce but, on la chauffe un peu au-dessus de 100° centigrades, en l'introduisant dans l'étuve (chap. I), on en détermine de nouveau le poids, on l'expose encore à l'action de la chaleur et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'elle n'éprouve plus de diminution de poids. Avant d'exécuter les pesées, il faut avoir soin de laisser refroidir la poudre dans l'exsiccateur, et, pendant qu'elle est exposée sur le plateau de la balance, elle doit être renfermée entre deux verres de montre. La perte de poids indique directement la quantité d'eau contenue dans 100 parties. On fait tomber avec précaution la poudre dans un ballon, on lave bien le verre de montre, on ajoute de l'eau et de l'acide chlorhydrique, et l'on chauffe. Afin d'éviter qu'il ne se produise des pertes par projection, on couvre le ballon avec un verre de montre dont le côté convexe est tourné en bas. On continue de chauffer, jusqu'à ce que la dissolution soit complète, ou bien jusqu'à ce qu'on aperçoive au fond du ballon un résidu insoluble ayant l'aspect d'une masse blanche. Le fer contenu dans ce liquide à l'état de protochlorure et de perchlorure doit être maintenant complètement transformé en protochlorure. Dans ce but, on verse la dissolution dans une éprouvette divisée en centimètres cubes, dont les bords sont usés à l'émeri et que l'on peut couvrir avec une plaque en verre ; on ajoute de l'eau de manière à faire coïncider le niveau du liquide avec l'une des divisions de l'éprouvette et l'on fait en sorte que cette division se trouve à environ 3 ou 4 centimètres au-dessous de l'orifice du vase. On note le volume occupé par le liquide et l'on projette au fond de l'éprouvette quelques morceaux de *zinc amalgamé exempt de fer* ; on ajoute une petite lame de platine, qui doit se trouver en contact avec le zinc, et l'on couvre avec une plaque de verre. Le liquide devient effervescent par suite du dégagement de l'hydrogène et, s'il avait une couleur brunâtre, celle-ci passe au vert pâle et disparaît enfin complètement. La liqueur ainsi pré-

parée sert maintenant pour l'opération du dosage. Au moyen d'une solution titrée de caméléon, on la transforme en perchlore de fer (c'est-à-dire que l'on y ajoute autant de caméléon qu'il en faut pour que la dernière goutte de ce réactif ne soit plus décolorée), et de la quantité du corps oxydant employée on déduit la proportion du fer. Un équivalent d'acide oxalique ($= C^2O^3 + 3 aq = 63$) exige, pour passer à l'état d'acide carbonique, autant d'oxygène que 2 équiv. de fer ($= 56$). Si 1 centimètre cube d'acide oxalique normal contient $0^{sr},063$ ($C^2O^3 + 3 aq$), chaque centimètre cube correspond à $0^{sr},056$ de fer ou à $0^{sr},072$ de protoxyde de fer ou à $0^{sr},08$ de peroxyde du même métal. Si peu de temps avant l'expérience on a titré la solution de caméléon par rapport à l'acide oxalique et si l'on a, par exemple, trouvé que 10 centimètres cubes de celle-là exigent 42 centimètres cubes de caméléon, chaque centimètre cube de ce dernier correspond à $\frac{10}{42} \times 0,056$ de fer ou à $\frac{10}{42} \times 0,072$ de protoxyde de fer, etc. Le calcul est, par conséquent, très-facile à exécuter.

Le dosage du fer contenu dans un minerai, dans un alliage ou dans un autre produit peut aussi être effectué à l'aide de la méthode indiquée par *C. Winkler*. La présence du cobalt, du cuivre, du nickel, de l'arsenic, etc., ne nuit pas à l'exactitude des résultats, et la méthode elle-même est d'une précision telle que non-seulement on peut l'employer pour les essais techniques, mais que l'on peut aussi s'en servir pour les recherches scientifiques. On a besoin des liquides suivants :

1° *Dissolution de protochlorure de cuivre*. On prépare d'abord une dissolution de perchlore de cuivre en dissolvant une lame de cuivre dans l'eau régale, on évapore pour décomposer l'excès d'acide azotique et l'on reprend le résidu avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique. On verse ce liquide dans un ballon, on y ajoute une quantité de sel marin à peu près égale au poids du perchlore de cuivre sec ; afin d'éviter qu'en opérant la réduction du protochlorure de cuivre ne vienne à se séparer à l'état solide, on introduit quelques petits fragments de cuivre dans le ballon et l'on chauffe à l'ébullition, jusqu'à ce que le contenu du vase soit presque complètement décoloré et que, par conséquent, tout le perchlore de cuivre soit passé à l'état de protochlorure. On bouche le ballon, on le laisse refroidir et l'on étend le liquide avec de l'eau contenant de l'acide

chlorhydrique, de manière à ce que chaque centimètre cube corresponde à environ 6 milligrammes de fer.

Afin de conserver invariable le titre de cette liqueur, on introduit celle-ci dans un flacon muni d'un bouchon fermant hermétiquement, et l'on place dans le vase un gros fil de cuivre enroulé en spirale. Ce dernier empêche complètement le protochlorure de passer à un degré supérieur d'oxydation, de telle sorte que le titre de la solution reste presque toujours le même. Cependant, par l'action de l'air et de l'acide chlorhydrique sur la spirale de cuivre, la richesse de la liqueur en protochlorure de cuivre tend plutôt à s'accroître qu'à diminuer, mais il est facile de rétablir le titre primitif en ajoutant un peu d'eau. Dans tous les cas, il est très-convenable de déterminer le titre de la solution à chaque fois que l'on veut s'en servir, d'autant plus que l'opération n'exige que quelques minutes. On se sert pour cela du liquide suivant.

2° *Solution de perchlorure de fer contenant une quantité connue de ce sel.* D'après *Frésenius*, on la prépare en dissolvant dans un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse 10^{gr},03 (= 10 grammes de fer pur) de fil de clavecin et en ajoutant de l'eau de manière à faire un litre de liquide. Pour déterminer le titre du protochlorure de cuivre, on mesure 10 centimètres cubes (représentant 100 milligrammes de fer) de cette liqueur normale.

3° Afin d'observer avec précision la fin de la réduction, on se sert d'une *dissolution aqueuse de sulfocyanure de potassium*. Il est convenable que cette liqueur contienne une quantité déterminée de sulfocyanure, 10 p. 100, par exemple. On en ajoute 5 ou 6 gouttes au liquide à essayer, qui prend alors la coloration rouge que l'on connaît.

Après avoir déterminé le titre de la liqueur normale de protochlorure de cuivre, c'est-à-dire après avoir recherché combien il faut employer de celle-ci pour décolorer 10 centimètres cubes (= 100 milligrammes de fer) de la solution de perchlorure de fer mélangé avec du sulfocyanure de potassium, on procède comme il suit :

On fait dissoudre dans de l'acide chlorhydrique additionné de chlorate de potasse une quantité pesée (1 gramme par exemple) et desséchée à 100° centigrades de la combinaison à analyser, et l'on étend la liqueur (qui doit être *acide*) avec de l'eau, de manière à lui faire occuper un volume de 100 centimètres cubes. On prend pour l'essai 100 centimètres cubes de

cette dissolution, on y ajoute 5 à 6 gouttes de sulfocyanure de potassium (il ne faut pas en ajouter plus, parce qu'il peut arriver, surtout lorsqu'on laisse couler un peu brusquement le liquide titré, que du sulfocyanure de cuivre se sépare *trop tôt*, lequel trouble la liqueur et se redissout difficilement), et l'on verse goutte à goutte la solution de protochlorure de cuivre ; celle-ci, en s'oxydant, détruit la couleur rouge du liquide et, lorsque tout le fer est passé de l'état de peroxyde à celui de protoxyde, le mélange devient légèrement trouble (par suite de la formation de sulfocyanure de cuivre insoluble). Si, pour obtenir ce dernier changement d'une manière persistante, on a employé, par exemple, 15,1 centimètres cubes de solution de protochlorure de cuivre, et si 1 centimètre cube de celle-ci = 0^{gr},006 de fer, cela indique que le fer contenu dans la quantité (= 1 gramme) de substance analysée = $15,1 \times 0,006 \times 5 = 0^{gr},453 = 45,3 \text{ p. } 100$ de fer.

Dosage séparé du peroxyde et du protoxyde de fer.

Les minerais de fer, le fer magnétique, par exemple, sont traités par l'acide chlorhydrique, exactement comme il a été dit précédemment. Seulement il faut faire attention à opérer la dissolution en évitant autant que possible le contact de l'air. Dans ce but, on ajoute dans le ballon contenant le minerai et l'acide chlorhydrique, quelques grains de bicarbonate de soude et l'on ferme le vase avec un bouchon percé d'un trou dans lequel on fixe un tube de dégagement deux fois recourbé à angle droit. La branche la plus longue de ce tube plonge dans un vase rempli avec de l'eau bouillie et refroidie, c'est-à-dire autant que possible exempte d'air. On chauffe le ballon sur une petite lampe à esprit-de-vin, et, aussitôt que la dissolution est achevée, on éloigne la flamme ; on voit alors l'eau contenue dans le vase où plonge le tube de dégagement s'élever dans l'intérieur de celui-ci. On étend suffisamment le liquide et on le titre aussi rapidement que possible avec le caméléon, en procédant comme il est dit plus haut ; le résultat de cette analyse donne la richesse en protoxyde de fer.

On prend un autre échantillon de même poids que le premier, on le dissout comme précédemment dans l'acide chlorhydrique, on réduit avec le zinc et l'on titre à l'aide du caméléon ; la différence qui existe entre les deux quantités de caméléon employées indique le peroxyde de fer. Le calcul se fait exactement comme il est dit plus haut.

§ 63. Séparation du manganèse d'avec les autres métaux du groupe fer.

Ce qui a été dit au sujet du fer (§ 62), pour la séparation de ce métal d'avec le chrome, l'oxyde de zinc et l'alumine, d'avec l'oxyde de cobalt et l'oxyde de nickel, *convient aussi pour le manganèse*. Si le fer se rencontre seul à côté du manganèse dans les combinaisons à essayer, on a seulement à effectuer la séparation du premier d'avec le dernier. La méthode à employer pour cette opération a été également indiquée plus haut à propos du fer (§ 62), et il ne reste plus maintenant qu'à décrire le procédé de dosage.

Dosage du manganèse. A la dissolution du sel on ajoute de la potasse ou de la soude en excès et l'on chauffe (si la liqueur renferme des combinaisons ammoniacales, on fait bouillir jusqu'à ce que toute l'ammoniaque se soit volatilisée); on filtre, on lave bien, on dessèche le précipité sur le filtre, on l'introduit dans un creuset de platine, on place le filtre par-dessus et l'on chauffe au rouge; le creuset doit d'abord être couvert, plus tard on le découvre et on l'incline un peu. Le précipité calciné est constitué par de l'oxyde salin de manganèse (Mn^2O^3 , MnO) et il contient 72,1 p. 100 de manganèse.

Pour la détermination de la richesse du peroxyde de manganèse, voyez plus haut, § 53.

§ 64. Séparation de l'oxyde de cobalt d'avec les autres oxydes du groupe fer. La séparation de l'oxyde de chrome, de l'alumine, de l'oxyde de zinc, des oxydes du fer, du manganèse, se fait d'après les méthodes indiquées précédemment en B, § 60-63; on n'a plus qu'à mentionner la séparation de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de nickel.

Séparation et dosage de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de nickel.

a — Si les métaux précédemment nommés devaient être séparés, les oxydes de cobalt et de nickel seraient mélangés dans un précipité avec d'autres oxydes (après la séparation du chrome ou de l'alumine), soit en solution acétique (après la séparation de l'oxyde de zinc), soit sous forme de combinaisons sulfurées (après la séparation du manganèse et du fer), ou bien encore ils peuvent se trouver dans une dissolution qui ne contenait pas d'autres oxydes métalliques. Dans les derniers cas il faut les transformer en oxydes, en précipitant par la potasse leur solution acétique ou chlorhydrique, ou bien en dissolvant les

sulfures métalliques dans l'acide chlorhydrique et, après avoir chassé par la chaleur l'hydrogène sulfuré, en précipitant à l'aide de la potasse. Si l'on n'a affaire qu'à l'un des deux oxydes, la précipitation par ce dernier alcali se fait exactement de la même manière ; on lave le précipité, on le dessèche, on le calcine et on le pèse ; le résidu renferme, s'il n'y avait que du cobalt dans la dissolution, 75,95 p. 100 de ce métal et 78,68 p. 100 de nickel, si celui-ci se trouvait seul dans la liqueur. Si les deux oxydes sont présents, on les arrose avec une solution de cyanure de potassium (ce sel ne doit pas contenir de cyanate de potasse), et l'on chauffe jusqu'à ce que la dissolution soit complète et que le liquide ait acquis une coloration jaune-rouge. Par l'action de la chaleur le cyanure de cobalt se transforme en cyanide de la même base, et le nickel est dans la dissolution sous forme de cyanure de potassium et de nickel. On introduit dans la liqueur du bioxyde de mercure pur et lavé et l'on chauffe ; tout le nickel se précipite et l'on peut le recueillir sur un filtre avec le bioxyde de mercure en excès.

Dosage du nickel. On lave ce précipité, on le dessèche et, en le chauffant au rouge, l'oxyde de mercure se volatilise et le protoxyde de nickel reste comme résidu ; celui-ci contient 78,68 p. 100 de nickel. Afin d'éviter l'ennui de la séparation du bioxyde de mercure d'avec le protoxyde de nickel, *W. Gibbs* recommande de précipiter le nickel de la solution cyanique à l'aide d'une dissolution de cyanide de mercure basique, obtenue en faisant bouillir du cyanide de mercure avec du mercure métallique. La liqueur filtrée précipite de l'hydrate de protoxyde de nickel pur, que l'on lave, que l'on calcine et que l'on pèse.

(Le nickel peut, à l'aide du carbonate de baryte, être séparé du fer, de la même manière que le manganèse d'avec ce dernier métal.)

b — On peut par la méthode suivante séparer le *cobalt* non-seulement d'avec le *nickel*, mais encore d'avec le manganèse, le fer, le zinc, l'alumine, la magnésic, la chaux et l'oxyde de chrome. Si l'on mélange la solution d'un sel de cobalt avec un peu de potasse, si l'on neutralise avec une solution concentrée d'azotite de potasse (préparée en dissolvant dans l'eau la masse obtenue en fondant ensemble du salpêtre et de la tournure de plomb), et de l'acide acétique ajouté en léger excès et si on laisse reposer pendant 24 heures, après avoir recouvert le vase, il se sépare au fond de celui-ci de l'azotite de cobalt et de

potasse ($\text{Co}^2\text{O}^3, 2\text{AzO}^3 + 3 [\text{KO}, \text{AzO}^3] + 2\text{H}_2\text{O}$). On peut recueillir ce sel sur un filtre pesé, le laver avec de l'acétate de potasse, puis avec de l'alcool à 80 p. 100, le dessécher à 100° centigrades avec le filtre et en déterminer le poids; il contient 13,85 p. 100 de cobalt. On peut aussi dissoudre le sel dans l'acide chlorhydrique, précipiter le cobalt par la potasse, rassembler le précipité, bien le laver et le peser après l'avoir chauffé au rouge (il contient des traces d'acide et de potasse). Si à côté du cobalt il n'y avait que du nickel dans la dissolution, on peut l'en précipiter avec la potasse comme il est dit plus haut.

Dosage du cobalt. La dissolution de laquelle le nickel a été séparé par le bioxyde de mercure est neutralisée le plus possible avec de l'acide azotique, puis mélangée avec de l'azotate de protoxyde de mercure tout à fait neutre; ce réactif donne naissance à un précipité blanc de cyanide de mercure et de cobalt que l'on recueille sur un filtre et que l'on lave. Après l'avoir desséché, on le calcine au contact de l'air et il reste de l'oxyde salin de cobalt ($\text{CoO}, \text{Co}^2\text{O}^3$) contenant 73,4 p. 100 de cobalt.

§ 65. **Séparation de l'oxyde d'urane** des autres bases du groupe, — dosage de cet oxyde.

Si l'urane se trouve dans la dissolution à l'état de protoxyde, il faut d'abord le transformer en peroxyde, en chauffant la liqueur avec de l'acide azotique; on peut alors le séparer du *manganèse*, du *nickel*, du *cobalt* et du *zinc*, au moyen du carbonate de baryte et en procédant comme il est dit plus haut pour la séparation du fer d'avec le manganèse. Mais il faut avoir soin de laisser digérer la dissolution pendant environ 12 heures avec le carbonate de baryte ajouté en excès. On rassemble sur un filtre le peroxyde d'urane (qui peut renfermer du peroxyde de fer) contenu dans le précipité avec le carbonate de baryte, on dissout les deux substances dans l'acide chlorhydrique, on précipite la baryte avec l'acide sulfurique, on sépare l'oxyde d'urane en ajoutant de l'ammoniaque, on le rassemble sur un filtre, on le lave avec de l'eau ammoniacale, on le dessèche et on le calcine. Le résidu est constitué par de l'oxyde salin d'urane ($\text{UrO}, \text{Ur}^2\text{O}^3$) contenant 84,9 p. 100 d'urane.

Pour séparer l'urane d'avec le *fer*, on fait passer les deux corps à un degré supérieur d'oxydation en les dissolvant dans l'acide azotique, on mélange d'abord avec un peu d'ammoniaque jusqu'à ce que l'acide libre soit neutralisé; on ajoute ensuite une dissolution de carbonate d'ammoniaque préalable-

ment bouillie, en ayant soin de ne pas en verser un trop grand excès ; l'oxyde d'urane se dissout et l'oxyde de fer reste comme résidu. On sursature la dissolution avec de l'acide chlorhydrique et l'on en précipite l'oxyde d'urane par l'ammoniaque, — pour le reste on opère comme précédemment.

CHAPITRE XI.

LES MÉTAUX LOURDS DU GROUPE CUIVRE-ARGENT.

A. Caractères du cuivre, du plomb, du bismuth, du cadmium, du mercure et de l'argent, recherche des substances qui peuvent altérer leur pureté et celle de leurs combinaisons, — falsifications.

§ 66. **Le cuivre et ses combinaisons.**

I. Le cuivre du commerce est rarement pur, il contient fréquemment de l'*arsenic*, du *bismuth*, du *plomb*, du *zinc*, du *fer*, de l'*étain*, de l'*antimoine*, du *nickel*, du *soufre*, du *protoxyde de cuivre*, plus rarement un peu de *carbone* ; il renferme aussi quelquefois de l'*argent*, et le *potassium* et le *calcium* peuvent également s'y rencontrer.

Recherche de ces substances.

1° On dissout le cuivre dans de l'acide azotique pur pas trop concentré : il reste une poudre blanche insoluble, — *étain* ou *antimoine* ou ces deux métaux (on recherchera auquel on a affaire).

2° On mélange avec de l'acide sulfurique la solution précédente un peu étendue : elle se trouble et devient blanche — *plomb*.

3° On sursature la solution azotique avec de l'ammoniaque caustique : il se sépare des particules insolubles pulvérulentes ou floconneuses — *plomb*, *bismuth*, *fer* (on fera l'analyse qualitative de ce précipité).

4° On ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution azotique : précipité blanc — *argent*.

5° On étend la solution azotique avec de l'eau : elle se trouble et devient blanche — *bismuth*.

6° On évapore la solution pour expulser l'acide azotique libre, on reprend par de l'eau et un peu d'acide chlorhydrique, et l'on ajoute de l'hydrogène sulfuré ; il se forme un précipité que l'on met en digestion avec du sulfure d'ammonium, — l'*arsenic*, l'*étain*, et l'*antimoine* entrent en dissolution (on fera l'analyse qualitative de la partie dissoute, d'après le chap. III).

7° On filtre la solution mélangée avec l'hydrogène sulfuré, on y ajoute du sulfure d'ammonium : il se forme un précipité blanc sale, — *zinc*, *fer* (on recherchera à quel métal on a affaire, d'après le chap. III).

8° Le *soufre* peut être découvert dans la solution azotique du métal, laquelle le contient sous forme d'acide sulfurique, en ajoutant du chlorure de baryum à la liqueur préalablement acidifiée.

9° On a trouvé jusqu'à 0,2 p. 100 de *charbon* dans le cuivre ; la recherche qualitative présente certaines difficultés, le dosage du carbone se fait, comme pour le fer, à l'aide de l'analyse élémentaire.

10° On découvre la *chaux* en mélangeant la solution azotique avec de l'oxalate d'ammoniaque.

11° Après avoir précipité tous les oxydes de métaux lourds et terreux, on recherche la *potasse*, d'après le chapitre III.

II. Le **bioxyde de cuivre** pur, ainsi que les *cendres* ou *battitures de cuivre*, qui renferment ordinairement beaucoup de protoxyde de cuivre, sont employés comme couleurs vitrifiables dans la fabrication des poteries et du verre.

Il doit se dissoudre complètement dans l'acide azotique étendu ; pour favoriser la dissolution, on peut chauffer un peu le mélange. (Il renferme fréquemment des matières étrangères insolubles.) La dissolution mélangée avec un excès de carbonate d'ammoniaque ou d'ammoniaque caustique, doit donner un liquide bleu foncé et limpide. Des flocons bruns indiquent la présence de l'oxyde de fer ; cette substance exerce une influence considérable sur la couleur que l'on doit donner aux verres à l'aide de l'oxyde de cuivre, et l'on peut en déterminer la quantité approximative, en rassemblant le précipité sur un filtre, le lavant, le chauffant au rouge, etc. Les substances terreuses, qui peuvent se trouver mélangées avec l'oxyde de cuivre et qui sont passées dans la solution azotique, se trouvent aussi dans ce précipité, qui, dans ce cas plus rare, n'est pas

constitué par des flocons brun foncé, mais par une masse moins volumineuse et plus claire. Les matières étrangères, qui se rencontrent dans le cuivre métallique peuvent aussi se trouver dans les cendres de cuivre, et on les recherche dans celles-ci en procédant comme pour celui-là.

III. **Hydrate de bioxyde de cuivre.** C'est une poudre bleuâtre connue sous le nom de bleu de Brème, que l'on essaiera de la même manière que la combinaison précédente.

Cette matière colorante renferme souvent de la gélatine, que l'on peut séparer et doser en traitant la masse pendant longtemps avec de l'eau bouillante (qui donne à la substance une couleur noire).

IV. Le **sulfate de bioxyde de cuivre**, *vitriol de cuivre*, *vitriol bleu*, *vitriol de Chypre*, se rencontre encore sous le nom de *vitriol de Salzbourg*, lequel n'est autre chose qu'un sulfate mixte renfermant du sulfate de bioxyde de cuivre et du sulfate de protoxyde de fer. Le vitriol de fer est la substance qui altère le plus fréquemment la pureté du sulfate de cuivre; on y trouve quelquefois le vitriol de zinc.

Le sulfate de cuivre doit être d'un beau bleu, il ne doit pas avoir un reflet verdâtre, et il doit se dissoudre complètement dans l'eau. Pour découvrir s'il renferme du *fer*, on chauffe la dissolution avec un peu d'acide azotique pur (si l'on veut en même temps déterminer la proportion du métal étranger, la quantité soumise à l'expérience doit être pesée, 2 à 4 grammes sont suffisants), et l'on ajoute de l'ammoniaque caustique, jusqu'à ce que le précipité bleu pâle, qui prend d'abord naissance, se redissolve. Si le sulfate de cuivre essayé renfermait du vitriol de fer, on voit apparaître dans la solution bleu foncé des flocons brunâtres de fer; lorsqu'on veut connaître la quantité de sulfate de fer, on filtre la liqueur, on lave et on dessèche le précipité, on calcine séparément ce dernier et le filtre, on pèse (en tenant compte du poids de la cendre du filtre), et l'on déduit la richesse en vitriol de fer de la quantité de sulfate de cuivre soumise à l'analyse. 40 parties en poids de peroxyde de fer correspondent à 132 parties en poids de vitriol de fer. Pour découvrir le *zinc* dans la solution ammoniacale bleue, on ajoute de la soude caustique, on fait bouillir jusqu'à ce que l'ammoniaque soit expulsée (ce que l'on reconnaît à la disparition de son odeur), on filtre le liquide, qui a *perdu sa couleur bleue*, pour le séparer de la poudre noire, et on le mé-

lange avec de l'hydrogène sulfuré : si *le zinc est présent*, ce réactif donne naissance à des flocons blancs.

Pour connaître d'une manière plus directe la richesse en cuivre du vitriol bleu, on fait l'analyse volumétrique de ce dernier ; voyez B, à la fin de ce chapitre.

V. L'azotate de bioxyde de cuivre et

VI. Le sulfate de bioxyde de cuivre et d'ammoniaque sont tous les deux employés dans les arts, bien qu'on ne les trouve pas fréquemment dans le commerce ; on les essaie de la même manière que le vitriol de cuivre.

VII. **Carbonate de bioxyde de cuivre.** Le *cuivre azuré*, qui se rencontre dans la nature, et le *bleu de montagne*, produit artificiel qui lui correspond, de même que la *malachite* et son analogue le *vert de Brême*, sont des matières colorantes que l'on trouve encore sous d'autres noms (voyez chap. XVIII, couleurs bleues et vertes), et qui sont formées d'acide carbonique, de bioxyde de cuivre et d'eau en proportions variables. Pour rechercher la gélatine, la gomme, l'amidon (avec lesquels on mélange ces couleurs), on traite pendant longtemps les substances avec de l'eau bouillante (qui fréquemment altère la couleur de ces matières), et l'on filtre. Ces différents carbonates doivent se dissoudre complètement dans l'acide azotique étendu ; le carbonate d'ammoniaque ajouté en excès colore en bleu foncé la dissolution ainsi obtenue. S'il se forme un précipité, qui, après avoir été recueilli et lavé, offre une couleur blanche, il est constitué par les substances terreuses que l'on mélange ordinairement avec les carbonates de cuivre et que l'on peut doser en desséchant et en pesant le précipité. Ces matières terreuses sont de la *chaux*, de la *magnésie* et de l'*alumine* (qui souvent contient du fer), et si cela paraît important, on peut en faire l'analyse qualitative et les séparer d'après les indications des chapitres III, VIII et IX. On recherchera l'*oxyde de zinc*, qui peut aussi s'y trouver mélangé, en essayant la solution comme il a été dit pour le vitriol de cuivre.

VIII. **Sulfure de cuivre.** On détermine la richesse en soufre des *pyrites* contenant du sulfure de cuivre et de fer, du *cuivre panaché*, etc., en procédant de la même manière que pour la pyrite de fer ; (voyez chap. X : sulfure de fer, page 224). Le dosage du cuivre dans les minerais est décrit au sujet du cuivre en B, dans ce chapitre.

IX. **L'arsénite de cuivre et le sel double composé d'ar-**

sénite et d'acétate de cuivre connus sous les noms de *vert suédois*, de *vert de Scheele*, de *vert de Schweinfurt*, etc. sont insolubles dans l'eau, mais ils se dissolvent dans les acides aussi bien que dans l'ammoniaque caustique. On reconnaît si ces substances sont mélangées avec du *carbonate de cuivre* à l'effervescence qui se produit, lorsqu'on les arrose avec des acides ; si elles renferment de l'*argile*, du *spath pesant*, du *gypse*, ces matières restent comme résidu du traitement par les acides ; la *chaux*, la *magnésie*, l'*alumine* se précipitent, si l'on mélange la solution acide avec un excès de carbonate d'ammoniaque. Lorsqu'on chauffe le vert de Schweinfurt dans un tube fermé par un bout, il dégage une odeur caractéristique très-reconnaissable, qui se produit toutes les fois que l'on chauffe ensemble de l'acide acétique et de l'acide arsénieux. Le vert de Scheele ne donne que des vapeurs d'une odeur alliagée. Le rapport qui existe entre la quantité de l'acide arsénieux et celle de l'oxyde de cuivre est extrêmement variable ; les espèces à couleur foncée sont les plus pauvres en acide arsénieux. Pour déterminer la proportion de l'oxyde de cuivre, on peut procéder comme il suit : on dissout dans l'acide chlorhydrique une quantité pesée de la substance, on sursature avec du carbonate d'ammoniaque, on filtre, s'il s'est formé un précipité, on mélange la solution avec de la soude caustique, on porte à l'ébullition, on filtre, on lave le précipité recueilli sur le filtre, on le dessèche et on le pèse ; on peut aussi opérer par les liqueurs titrées, voyez B, à la fin de ce chapitre. Quelques espèces sont mélangées avec du *jaune de chrome*, pour le découvrir, on dissout dans l'acide chlorhydrique (qui souvent donne immédiatement naissance à un précipité blanc disparaissant lorsqu'on ajoute beaucoup d'eau), on étend et on verse de l'acide sulfurique ; ce réactif produit un précipité de sulfate de plomb ; en outre, si l'on fait bouillir la solution, séparée par la filtration du précipité, et si on ajoute de l'esprit-de-vin, puis du carbonate d'ammoniaque, il se sépare de l'hydrate vert d'oxyde de chrome.

X. L'**acétate de bioxyde de cuivre** se rencontre sous forme de *vert-de-gris* ; le vert-de-gris cristallisé (improprement appelé *distillé*) est un sel neutre, tandis que l'ordinaire est un sel basique. Le premier doit se dissoudre complètement dans l'eau, surtout dans l'eau bouillante ; le dernier est incomplètement soluble dans ce liquide, mais il doit se dissoudre dans l'acide acétique ; les matières provenant des grappes de raisin qui se

rencontrent dans quelques espèces, restent sous forme de résidu insoluble, il en est de même des particules de cuivre métallique et des autres substances étrangères. On peut déterminer la richesse en cuivre, comme il a été dit pour les sels nommés précédemment. D'autres substances terreuses sont insolubles dans l'acide acétique, ou bien elles sont précipitées lorsqu'on mélange la solution acétique avec un excès de carbonate d'ammoniaque, tandis que le cuivre reste en dissolution.

XI. Les liquides employés pour le *cuvrage* sont préparés :

a. — Avec des *sels de cuivre* dissous dans un excès de *cyanure de potassium* ;

b. — Avec du *carbonate de cuivre* dissous dans une *solution de tartre* additionnée d'un *carbonate alcalin* ;

c. — Avec de l'*hydrate de bioxyde de cuivre* dissous dans du *sulfite de soude*.

Si l'on veut connaître la nature du dissolvant employé, 1° on ajoute à la dissolution de l'acide sulfurique et l'on chauffe ; s'il se dégage une odeur d'acide cyanhydrique, on a affaire au liquide *a* ; 2° on ajoute de l'acide chlorhydrique et l'on évapore au bain-marie, s'il se dépose des cristaux de bitartrate de potasse (voyez ce sel), on a affaire au liquide *b* ; 3° enfin, si la liqueur additionnée d'acide sulfurique dégage une odeur d'acide sulfureux, on reconnaît le liquide *c*.

La solution *a* a ordinairement une réaction alcaline, que l'on trouve toujours dans le liquide *b*. Pour déterminer le rapport qui existe entre le dissolvant et la proportion de cuivre dissous, on évapore au bain-marie une quantité pesée de la dissolution et l'on pèse le résidu ; on mélange ensuite celui-ci avec 2 fois son poids de chlorhydrate d'ammoniaque, et l'on chauffe au rouge dans un creuset de porcelaine. On arrose la masse contenue dans le creuset avec un peu d'acide azotique, on chauffe et l'on filtre. Le cuivre se trouve maintenant dans la dissolution. S'il reste une portion non dissoute, elle peut être constituée par du peroxyde de fer (provenant du prussiate de potasse, si la solution de sulfate de cuivre a été précipitée avec ce sel). Pour doser le cuivre contenu dans la dissolution, on le précipite et on le pèse, ou bien l'on opère par la méthode des volumes (voyez B, dans ce chapitre).

On emploie encore, surtout pour préparer des couleurs vertes, quelques autres combinaisons de cuivre moins importantes ; pour les reconnaître, on se reportera au chapitre XVIII. *Couleurs*.

Caractères des combinaisons du cuivre. Les sels de cuivre en dissolution se caractérisent par la couleur bleu foncé qu'ils prennent, lorsqu'on les mélange avec de l'ammoniaque caustique en excès (pour redissoudre le précipité bleu-verdâtre de sel basique, qui se forme d'abord). Chauffés au chalumeau, ils donnent, avec le borax, aussi bien qu'avec le sel de phosphore, des verres verts dans la flamme extérieure et rouge-brun dans la flamme intérieure.

Pour le dosage et la séparation du cuivre d'avec les autres corps, voyez B dans ce chapitre.

§ 67. Le plomb et ses combinaisons.

I. Suivant les procédés métallurgiques à l'aide desquels il a été extrait, le **plomb du commerce** contient une quantité plus ou moins grande de métaux étrangers. Le *plomb d'œuvre* est ordinairement dur (plomb dur) parce qu'il renferme du *cuivre*, de l'*argent*, de l'*arsenic*, de l'*antimoine* et du *zinc*; le *plomb frais* (tel qu'il sort de la fonte), *plomb mou* ou *plomb marchand* est ordinairement plus pur.

On recherche ces substances étrangères de la manière suivante :

1° On dissout le plomb dans l'acide azotique : résidu blanc — *antimoine* (il pourrait aussi y avoir de l'étain ; on fera l'essai qualitatif du résidu) ;

2° On mélange la solution azotique avec un excès d'acide sulfurique, et, après avoir séparé par filtration le plomb précipité, on essaye le liquide filtré.

a. — On ajoute de l'acide chlorhydrique : précipité blanc — *argent*.

b. — On sursature avec l'ammoniaque : la liqueur devient bleue — *cuivre*.

c. — On fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, on traite le précipité par le sulfure d'ammonium, on mélange la solution avec de l'acide chlorhydrique, et il se forme un précipité jaune ou de couleur orange — *antimoine* ou *arsenic* (on essayera avec plus de précision, voyez chap. III).

d. — On filtre, après avoir fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, on mélange le liquide filtré avec du sulfure d'ammonium, et un précipité prend naissance — *zinc* (il peut contenir du fer et on en fera l'analyse qualitative).

II. **Oxyde de plomb.** Il se trouve à l'état impur, sous forme de *litharge* ; le *massicot* doit être constitué par de l'oxyde de

plomb pur. Tous les deux peuvent contenir un peu de cuivre, ce qui peut avoir une influence fâcheuse pour plusieurs usages techniques. Dans un flacon, on fait digérer de petits échantillons de la poudre de ces substances avec de l'ammoniaque caustique, et celle-ci prend une couleur bleuâtre, si seulement les oxydes essayés renferment une quantité de cuivre tant soit peu importante.

Les deux produits doivent se dissoudre complètement dans l'acide azotique, et, si l'on ajoute de l'acide sulfurique à la solution azotique, ce réactif doit tout précipiter, de telle sorte qu'en évaporant le liquide séparé par la filtration du précipité, il ne doit (après la volatilisation de l'acide azotique et de l'acide sulfurique, qui a pu être versé en excès) rester qu'un résidu peu important. Si la litharge contenait des *sels de chaux*, on le découvre de la manière suivante: on dissout la matière dans l'acide azotique étendu, qu'il faut avoir soin de ne pas ajouter en excès, on étend la solution avec de l'eau, on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que la liqueur exhale une forte odeur de ce gaz, et l'on filtre; le liquide filtré traité par l'acide oxalique et l'ammoniaque ne doit pas donner de précipité.

Si lorsqu'on arrose la litharge ou le massicot avec un acide, il se produit une effervescence, elle peut être due à du *carbonate de chaux*, aussi bien qu'à du *carbonate de plomb*, surtout si dans l'expérience précédente on n'a pas découvert la présence de la chaux. On peut déterminer la quantité de ces substances en procédant comme il est indiqué chapitre VI, au sujet du dosage de l'acide carbonique.

Les matières terreuses, de la *poudre de brique*, du *fer oxydé graphique*, de l'*ocre rouge*, qui peuvent être mélangées avec l'oxyde de plomb dans l'intention de tromper, ou bien sont insolubles dans l'acide azotique, ou bien se trouvent dans la dissolution, après qu'on en a séparé le plomb à l'aide de l'acide sulfurique; le *peroxyde de fer*, qui se rencontre fréquemment dans la litharge, se découvre de la même manière. L'*acide stannique* reste dans la partie insoluble dans l'acide azotique; cependant, la litharge en renferme rarement des quantités importantes.

III. Minium. C'est un mélange de peroxyde et de protoxyde de plomb; il peut contenir toutes les impuretés qui se rencontrent dans la litharge et le massicot, bien qu'ordinairement

il soit beaucoup plus pur que celle-là. On recherche toutes ces impuretés en procédant comme pour la litharge. La présence du massicot (parce que souvent les grains de celui-ci sont transformés en minium seulement à l'extérieur) est indiquée, si le minium broyé pendant longtemps prend une couleur jaunâtre.

IV. Blanc de plomb. Cette matière colorante est essentiellement formée de carbonate de plomb mélangé en proportions variables avec de l'hydrate d'oxyde de plomb et souvent aussi avec de l'acétate de la même base ; elle porte différents noms, qui sont indiqués dans le chapitre XVIII. *Couleurs.*

Comme l'intensité avec laquelle le blanc de plomb, considéré comme couleur pour la peinture en bâtiments, recouvre les surfaces que l'on veut enduire, dépend de sa richesse en carbonate de plomb (celui de Hollande contient plus de carbonate de plomb, celui de France plus d'hydrate d'oxyde de plomb), il peut être important de déterminer la proportion de l'acide carbonique, qui s'y trouve contenu ; dans ce but, on se sert de l'appareil décrit chapitre VI, pour le dosage de l'acide carbonique (il est évident que cette opération ne peut se faire que si l'on s'est assuré que la substance n'a pas été mélangée avec d'autres matières — voyez plus bas). On dessèche à 100° centigrades un échantillon du blanc de plomb pulvérisé, et c'est seulement alors que l'on pèse la quantité nécessaire pour la détermination de l'acide carbonique. Pour découvrir s'il renferme de l'acide acétique, on l'arrose avec de l'acide sulfurique et quelques gouttes d'alcool : une odeur d'éther acétique révèle la présence du corps recherché. Comme l'acétate de plomb est la substance qui recouvre avec le moins d'intensité les surfaces que l'on enduit, il peut arriver que l'on veuille déterminer la proportion de l'acide acétique ; pour cela, on pèse environ 100 grammes de blanc de plomb, on les introduit dans une cornue tubulée munie d'un tube à entonnoir, qui descend presque jusqu'au fond de la cornue, et l'on verse par petites portions de l'acide sulfurique étendu ; lorsque l'acide carbonique s'est dégagé, on fait bouillir pendant longtemps et l'on essaie par l'acidimétrie (voyez chap. VI, B) le liquide qui passe à la distillation et que l'on recueille dans un récipient bien refroidi ; il faut faire en sorte que de l'acide sulfurique ne soit pas projeté dans ce dernier. Dans le commerce on trouve le blanc de plomb mélangé avec un grand nombre de matières étrangères. La plus

importante est le *spath pesant*, mais on y rencontre aussi de la *craie*, du *gypse*, de la *cendre d'os*, du *sulfate de plomb* et du *carbonate de zinc*, et il arrive fréquemment que ces substances forment à elles seules les $\frac{3}{4}$ du poids de la matière colorante.

Si, arrosé avec de l'acide azotique étendu, il donne un résidu, celui-ci peut être constitué par du *sulfate de plomb*, du *sulfate de baryte* ou du *gypse*. On rassemble ce précipité, on le lave bien, on le dessèche et l'on en place une portion dans une capsule plate que l'on chauffe avec la flamme de l'alcool. S'il se dégage une odeur d'acide sulfureux, cela indique que du *sulfate de plomb* se trouve dans la partie insoluble; on peut encore le reconnaître aux globules de plomb, qui se séparent, lorsqu'on chauffe sur le charbon, à l'aide du chalumeau, la masse grillée broyée avec du carbonate de soude.

S'il n'y a pas de plomb, on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique une autre portion du résidu insoluble; on décante le liquide, pour le séparer du dépôt non dissous, on l'étend avec de l'eau distillée et l'on verse du chlorure de baryum: il se forme un précipité blanc, si le *gypse* avait servi à falsifier le blanc de plomb. Si les deux dernières expériences ont donné des résultats négatifs, on mélange une troisième portion du résidu avec de la poudre de charbon, on chauffe dans un creuset de porcelaine, on laisse refroidir, on arrose avec de l'eau et un peu d'acide chlorhydrique, on agite et l'on filtre. Si le liquide mélangé avec de l'eau de gypse donne un précipité blanc, cela indique que la matière colorante a été falsifiée avec le *spath de baryte*.

La *cendre d'os*, la *craie* et le *carbonate de zinc* passent avec le blanc de plomb dans la solution azotique. On traite celle-ci par un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que tout le plomb soit précipité, on filtre et l'on ajoute de l'ammoniaque au liquide filtré: celui-ci donne un précipité blanc, si l'*oxyde de zinc* était présent. S'il ne se produit rien, on verse un peu d'acide oxalique et de l'ammoniaque: de la *chaux* se précipite à l'état d'oxalate, si cette base est présente. Pour déterminer la quantité de *craie* ou de *carbonate de zinc* mélangée avec le plomb, on peut traiter par le carbonate d'ammoniaque la solution azotique préalablement débarrassée du plomb par l'hydrogène sulfuré, puis rassembler, dessécher et peser le précipité.

Si l'on évapore à sec au bain-marie la solution azotique et si

l'on traite le résidu par l'alcool, celui-là ne doit pas céder à ce dernier une masse déliquescence, et si l'on mélange une autre portion de la même solution avec de la soude caustique, le précipité, qui prend naissance, doit se redissoudre dans un excès du réactif; si ces deux essais ne donnent pas les résultats indiqués, cela indique que du *phosphate de chaux* (cendre d'os) a été mélangé avec le blanc de plomb, dans le cas où l'on n'a pas déjà découvert la présence de la craie.

Si l'on agite du blanc de plomb avec de l'ammoniaque caustique, et si celle-ci se colore en bleuâtre, c'est que l'échantillon essayé contenait du *cuivre*.

V. Sulfate de plomb. C'est un produit secondaire que l'on obtient, notamment dans la teinture et dans l'impression des tissus, en décomposant de différentes manières l'acétate neutre de plomb; il est employé à plusieurs usages techniques, et souvent on le rencontre très-impur. La manière la plus directe de l'essayer consiste à déterminer la quantité de plomb qu'il renferme; dans ce but, on le mélange avec une partie de tartre et 2 parties de carbonate de soude, on chauffe dans un creuset de platine, jusqu'au rouge intense, on laisse refroidir, on enlève le grain de plomb, on le nettoie et on le pèse.

VI. Le mélange de chlorure de plomb et de protoxyde de plomb, ou *jaune de Cassel*, est une matière colorante dont la composition est variable et qui contient tantôt plus, tantôt moins d'oxyde de plomb. Si l'on veut déterminer la proportion du chlorure de plomb par rapport à l'oxyde, on dissout la substance dans l'acide azotique étendu, en ayant soin de ne pas dégager de chlore, et l'on ajoute de la solution d'argent; on rassemble le précipité, on le lave, on le chauffe au rouge et on le pèse. On compte pour 100 parties de chlorure d'argent 96 parties de chlorure de plomb.

VII. Sucre de plomb, acétate neutre de plomb. Le plus ordinairement il est blanc; le sel que l'on désigne sous le nom de *pyrolignite de plomb* est souvent jaunâtre, si le vinaigre de bois employé pour le préparer n'était pas tout à fait pur; du reste, cette imperfection ne présente aucun inconvénient pour un grand nombre d'usages.

Il doit se dissoudre complètement dans l'eau. Si l'on mélange la dissolution avec de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, et si l'on filtre, le liquide filtré ne doit pas contenir de sels. Ce même liquide un peu évaporé, puis

additionné d'un excès d'ammoniaque, ne doit pas devenir bleu, ce qui indiquerait la présence du *cuivre*. Si l'on verse de l'hydrogène sulfuré dans la solution du sucre de plomb et si l'on filtre, la liqueur filtrée soumise à l'évaporation ne doit pas laisser de résidu ; s'il en reste un, on en fait l'analyse qualitative. Si dans le résidu repris par l'eau distillée le carbonate d'ammoniaque donne naissance à un précipité, cela indique qu'un sel non alcalin a été mélangé avec l'acétate de plomb. S'il ne se forme pas de précipité, on a affaire à un sel alcalin. Le liquide séparé par filtration du précipité produit par l'hydrogène sulfuré, après avoir été un peu concentré, ne doit pas, lorsqu'on le chauffe avec une goutte de solution d'indigo, détruire la couleur de celui-ci, autrement le sucre de plomb contiendrait un azotate.

VIII. L'**acétate de plomb basique**, l'*extrait de saturne*, ne se rencontre pas dans le commerce. S'il n'a pas été falsifié avec d'autres substances, ce qui du reste arrive rarement, il contient les mêmes matières étrangères que le sucre de plomb et la litharge, qui ont été employés pour le préparer.

IX. **Chromate de plomb**. Voyez combinaisons du chrome, chapitre X.

Caractères des combinaisons du plomb. Les sels de plomb en solution dans l'eau (ceux, qui sont insolubles dans ces liquides dissous dans les acides) se distinguent par le précipité brun-noir qu'ils donnent avec l'hydrogène sulfuré, et par le précipité blanc qu'ils fournissent avec l'acide sulfurique.

Pour le dosage et la séparation du plomb d'avec les autres corps, voyez B. dans ce chapitre.

§ 68. Le bismuth et ses combinaisons

1. Le **bismuth métallique** contient fréquemment de l'*arsenic*, du *fer*, du *plomb*, du *nickel*, du *cuivre*.

On recherche ces métaux étrangers de la manière suivante :

On dissout le métal dans l'acide azotique, et on étend la solution avec de l'eau, qui précipite la plus grande partie du bismuth à l'état d'azotate basique, et

1° On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution : il se forme un précipité, — *arsenic, plomb, cuivre, bismuth*.

2° On met en digestion dans du sulfure d'ammonium le précipité produit par l'hydrogène sulfuré : on obtient une dissolu-

tion, qui, additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, donne un précipité jaune, — *arsenic*.

3° Après avoir séparé par filtration le précipité donné par l'hydrogène sulfuré, on mélange le liquide filtré avec du sulfure d'ammonium : il se forme un précipité — *fer, nickel* (on recherchera à quel métal on a affaire).

4° On mélange la solution azotique avec de l'acide sulfurique : précipité blanc — *oxyde de plomb*.

5° On verse dans la solution azotique un excès d'ammoniaque caustique : la liqueur devient bleue — *oxyde de cuivre*.

II. L'**Oxyde de bismuth** est une poudre jaune pâle, devenant plus foncé par l'action de la chaleur ; il se dissout complètement dans les acides minéraux forts, la solution ne doit pas être troublée par l'acide sulfurique (*oxyde de plomb*), l'eau doit y donner un précipité d'une belle couleur blanche ; le liquide qui surnage, après avoir été décanté, ne doit être précipité ni en bleu (*fer*), ni en brun (*cuivre*), par une dissolution de prussiate de potasse ; voyez, du reste, ce qui est dit plus haut (I.) pour les impuretés du bismuth.

III. **Azotate de bismuth basique**, *blanc de perle, blanc de fard*. Il doit être d'un beau blanc, lorsqu'on le chauffe il se dégage des vapeurs rougeâtres d'acide azoteux ; la poudre devient jaune, mais elle ne doit pas se colorer en noir. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans les acides azotique et chlorhydrique (la dissolution doit avoir lieu sans effervescence, autrement cela indiquerait la présence du *carbonate de bismuth* ou d'une autre combinaison d'acide carbonique). La solution chlorhydrique additionnée de prussiate de potasse ne doit pas se colorer en bleu (*fer*), le chlorure de baryum ne doit pas y produire de précipité (*acide sulfurique*), et il doit en être de même pour l'acide sulfurique (*plomb*). La solution azotique ne doit pas être troublée par l'azotate d'argent (*acide chlorhydrique*).

Caractères des combinaisons du bismuth. Tous les composés du bismuth mélangés avec du carbonate de soude, puis chauffés sur le charbon, à l'aide du chalumeau, donnent des grains métalliques durs et en même temps le charbon se recouvre d'un enduit jaune. En outre, on reconnaît facilement le bismuth, parce que les dissolutions de ses sels se troublent et deviennent blanches lorsqu'on vient à y ajouter de l'eau.

Pour le dosage et la séparation du bismuth d'avec les autres corps, voyez B. dans ce chapitre.

§ 69.

Combinaisons du cadmium.

On emploie dans les arts :

I. Le **brômure de cadmium** pour la photographie ;

II. Le **sulfure de cadmium jaune** pour la peinture.

Le **zinc** est la substance étrangère la plus importante, qui se rencontre dans le premier. La solution de ce corps dans l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique doit donner avec l'hydrogène sulfuré un précipité d'un beau jaune foncé, et le liquide filtré ne doit pas être précipité par le sulfure d'ammonium. Il peut arriver que le sulfure de cadmium jaune soit falsifié avec du sulfure d'arsenic. En traitant la matière par le sulfure d'ammonium, le composé arsenical se dissout, et l'on peut, au moyen de l'acide chlorhydrique, le séparer de la dissolution sous forme d'un précipité jaune. Le sulfure d'étain, qui peut aussi être mélangé avec le sulfure de cadmium dans l'intention de tromper, se découvre de la même manière. Le sulfure d'arsenic peut en outre être reconnu à la propriété qu'il possède de se volatiliser, lorsqu'on le chauffe dans un tube de verre.

On reconnaît les combinaisons du cadmium à la réaction suivante : leurs solutions acides traitées par l'hydrogène sulfuré donnent un précipité jaune, non volatil par l'action de la chaleur, et insoluble dans le sulfure d'ammonium.

§ 70.

Mercure et ses combinaisons.

I. **Mercure métallique.** Il contient fréquemment des métaux étrangers (*cuivre, zinc, fer*, et notamment *plomb*). Si le mercure renferme des substances de ce genre, il fait facilement la *queue*, et lorsqu'on en laisse couler une goutte sur du papier, il laisse une queue sur celui-ci. Il est facile de découvrir les métaux étrangers mélangés avec le mercure et ses combinaisons ; il suffit, pour cela, de chauffer ces substances dans un creuset de porcelaine : le mercure et la plupart de ses combinaisons se volatilisent, tandis que les autres matières restent comme résidu, et l'on peut en faire l'analyse qualitative.

II. **Cinabre** (*sulfure de mercure*). On le trouve dans le commerce *a* — sous forme de masses à structure cristalline, qui sont rarement impures ; *b* — sous forme de poudre ; dans ce cas, il contient souvent des substances étrangères, qui y sont ajoutées avec intention, mais qui peuvent aussi provenir de son mode de préparation (notamment par la voie humide).

Si l'on chauffe dans un petit ballon un échantillon du cinabre à essayer, le sulfure de mercure se volatilise, et un grand nombre des substances avec lesquelles il a pu être mélangé dans l'intention de tromper, telles que l'*oxyde de fer*, la *poudre de brique*, le *minium*, le *chromate de plomb*, restent comme résidu. La présence du *sang-dragon* est décelée, si le cinabre, arrosé avec de l'alcool, puis chauffé, colore ce liquide en rouge ; dans ce même cas, la substance soumise à l'action de la chaleur dégage une odeur empyreumatique.

Pour découvrir le *chlorhydrate d'ammoniaque*, qui est souvent employé pour falsifier le sulfure de mercure, on traite celui-ci par de l'eau chaude, qui dissout le sel étranger, on ajoute de la potasse caustique ou de la soude, et l'on chauffe un peu ; un dégagement de vapeurs ammoniacales indique la présence du corps recherché.

Le cinabre préparé par la voie humide peut contenir un peu de *mercure métallique*, ou de l'*azotate de mercure* ; la présence de ce dernier tient à ce que l'on a employé de l'acide azotique pour enlever le mercure non combiné avec le soufre.

Le cinabre pur n'est pas attaqué par l'acide azotique étendu, mais s'il renferme du mercure métallique, le liquide acide, séparé de la poudre de cinabre par décantation, donne avec l'hydrogène sulfuré un précipité noir-brun. S'il contient de l'azotate de mercure, il prend une couleur plus foncée, lorsqu'on l'arrose avec une solution *froide de sulfure de potassium ou de sodium*. On le fait bouillir avec une solution de soude caustique, on acidule avec de l'acide azotique et l'on ajoute de l'hydrogène sulfuré : s'il se forme un précipité jaune, soluble dans le sulfure d'ammonium, le cinabre contenait du *sulfure d'arsenic*.

Pour sa distinction d'avec d'autres couleurs, voyez chap. XVIII. *Couleurs*.

III. Chlorure de mercure. (*Bichlorure de mercure, sublimé corrosif*). (Le protochlorure de mercure n'est pas employé dans les arts.)

Il doit être d'un beau blanc ; il doit se dissoudre dans 2 parties d'eau bouillante et dans 16 à 20 parties d'eau froide. Il doit se volatiliser complètement par la chaleur. Une goutte de protochlorure d'étain versée dans la solution du sublimé doit, même lorsque la liqueur est très-étendue, donner un précipité sous forme d'une poudre noir-vert.

IV. Bichlorure de mercure. C'est une poudre rouge, qui est

insoluble dans l'eau, et qui ne doit rien céder à l'eau bouillante. Le biiodure de mercure doit se dissoudre dans l'alcool bouillant (*le cinabre ne s'y dissout pas*). Il doit se volatiliser complètement par la chaleur. La potasse et la soude caustiques le dissolvent complètement.

V. **Azotate de protoxyde de mercure** (sécrétage ou mordant des chapeliers). Lorsqu'on y ajoute beaucoup d'eau, il se transforme en un sel basique insoluble et en un sel acide soluble. Il se dissout dans l'eau préalablement additionnée d'un peu d'acide azotique. Une solution de sel marin ajoutée en quantité suffisante doit en précipiter tout le mercure, de telle sorte que la liqueur filtrée ne donne pas de précipité avec la soude caustique. L'ammoniaque caustique doit y produire un précipité noir. Si les deux dernières réactions ne se produisent pas, le sel essayé contient de l'azotate de bioxyde de mercure.

VI. **Azotate de bioxyde de mercure**. Il est incolore et volatil; comme le précédent, l'eau le dédouble en un sel jaune basique, qui se précipite, et en un sel acide, qui reste en dissolution. Il se dissout complètement dans l'acide azotique étendu. Le sel marin ne doit pas précipiter sa dissolution (protoxyde de mercure); l'ammoniaque caustique doit y produire un précipité blanc; si ce dernier réactif donne naissance à un précipité noir, cela dénote la présence de l'azotate de protoxyde.

VII. **Fulminate de mercure**. Comme le mercure fulminant est dangereux à manier, on ne le trouve pas dans le commerce, et pour la même raison il ne sera jamais falsifié avec intention; quelques impuretés provenant du mercure métallique ne nuisent pas à son emploi comme matière fulminante.

Caractère des combinaisons du mercure. Toutes les combinaisons du mercure broyées avec un peu de carbonate de soude humide, puis chauffées dans un tube de verre, au-dessus de la flamme de l'alcool, donnent du mercure métallique, qui se dépose sur la partie froide du tube sous forme de gouttelettes.

§ 71.

Argent et ses combinaisons.

I. **Argent métallique**. Le *cuivre* est la substance étrangère la plus importante qui se rencontre dans l'argent, c'est aussi celle que l'on y trouve le plus fréquemment. Si l'argent donne avec l'acide azotique une dissolution, qui se colore en bleu lorsqu'on y ajoute un excès d'ammoniaque caustique, la présence du cuivre est indiquée. (Pour sa distinction empirique d'avec

les alliages qui ressemblent à l'argent, voyez plus bas : caractères de l'argent.)

II. Sulfure d'argent. En fondant ensemble de l'argent et du soufre (souvent du plomb et du cuivre), on obtient la substance désignée sous le nom de *nielle*. Cette matière chauffée au contact de l'air dégage des vapeurs d'acide sulfureux. On dissout dans l'acide azotique la masse qui reste comme résidu, et l'on y recherche et l'on y détermine les métaux, comme il est indiqué dans le chapitre III.

III. Azotate d'argent. L'azotate d'argent fondu, ou *Pierre infernale*, doit être blanc et complètement soluble dans l'eau ; une préparation dont la surface extérieure est noire, ne doit pas pour cela être rejetée, parce que, sous l'influence de la lumière, le sel noircit avec facilité ; il en est de même pour l'azotate d'argent cristallisé. Ils doivent tous les deux se dissoudre complètement dans l'eau pure. Leurs dissolutions noircissent par l'influence de la lumière ; mélangées avec un excès d'ammoniaque caustique, elles ne doivent pas bleuir (cuivre). Si l'on chauffe la dissolution de l'azotate d'argent, préalablement mélangée avec de l'acide chlorhydrique, le liquide clair qui surnage le précipité, séparé par décantation, puis évaporé, ne doit pas laisser de résidu salin (azotate de potasse, qui sert quelquefois à falsifier le sel d'argent).

IV. Pour l'argenture, on emploie aussi bien des préparations solides que des préparations liquides. Les premières contiennent du chlorure d'argent, les secondes sont des dissolutions de sels d'argent : *a* — dans un mélange de sel marin et de tartre, *b* — dans l'hyposulfite de soude (qui souvent est mélangé avec de l'esprit-de-vin et de l'acide gallique), *c* — dans une solution de cyanure de potassium, ou *d* — dans une solution de prussiate de potasse. Les deux dernières sont les plus employées pour l'argenture galvanique. Pour connaître la proportion d'argent contenue dans toutes ces préparations, on en évapore au bain-marie une quantité pesée, on pèse le résidu, on le mélange avec environ deux fois son poids de chlorhydrate d'ammoniaque pulvérisé, et l'on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs ; on arrose le résidu avec de l'ammoniaque aqueuse, on chauffe de nouveau jusqu'à ce que la solution, qui en résulte, ne se trouble plus, lorsqu'on y ajoute de l'acide chlorhydrique, on fait bouillir le liquide avec une lessive caustique et du sucre, et de l'argent métallique se sépare sous forme d'une

poudre noire ; on fait bouillir celle-ci avec de l'eau distillé, on la rassemble sur un filtre, on la chauffe au rouge et on la pèse.

Caractères des combinaisons d'argent. Tous les composés d'argent mélangés avec du carbonate de soude, puis fondus sur le charbon à l'aide du chalumeau, donnent des paillettes métalliques blanches, dont la production n'est pas accompagnée de la formation d'un enduit. Les sels d'argent en dissolution donnent avec l'acide chlorhydrique un précipité blanc caillebotté, qui sous l'influence de la lumière devient bleu, puis noir ; le précipité nouvellement formé est soluble dans l'ammoniaque.

Moyen empirique pour distinguer l'argent véritable d'avec les mélanges qui ressemblent à l'argent.

Le procédé suivant est indiqué par *Runge* : on fait un mélange composé de 8 parties d'eau, de 1 partie d'acide sulfurique anglais et de $3/4$ de partie de bichromate de potasse ; on plonge le métal à essayer dans ce liquide : si celui-là devient rouge, on a affaire à de l'argent, et il est d'autant plus riche en argent que la coloration est plus intense.

D'après *Rössler*, on peut opérer comme il suit : sur une pierre de touche (qui est un schiste siliceux noir) on frotte fortement un morceau du métal à essayer, de manière à obtenir un trait large de 2,5 millim. environ, puis on fait disparaître celui-ci en l'humectant avec de l'acide azotique, et, à l'aide d'une baguette de verre, on fait goutter un peu d'acide chlorhydrique sur la partie humide. Si alors il se produit un précipité caillebotté, ou si seulement la surface du liquide se recouvre d'une pellicule ayant un reflet semblable à celui d'une gouttelette huileuse, ce qui arrive lorsque le métal n'est recouvert que par une couche d'argent extrêmement faible, ou bien lorsque les alliages sont pauvres, on est certain qu'il existe de l'argent dans la substance essayée (parce que le plomb produit un précipité tout à fait différent, facile à distinguer et qui disparaît lorsqu'on étend le liquide avec une goutte d'eau). Un alliage contenant 12,5 0/0 d'argent donne encore d'une manière très-évidente la réaction précédente. Cette méthode est aussi facile et bien plus précise que le procédé ordinaire des orfèvres, que l'on connaît depuis longtemps et qui consiste à comparer la couleur obtenue sur la pierre de touche avec les traits fournis

par 16 échantillons d'alliages renfermant des quantités différentes d'argent.

Pour le dosage et la séparation de l'argent, voyez B. dans ce chapitre.

B. Dosage et séparation des oxydes du groupe cuivre-argent les uns des autres et d'avec les autres bases.

§ 72. Les oxydes du *groupe cuivre-argent* sont surtout caractérisés par les deux réactions suivantes : 1 — l'hydrogène sulfuré les précipite de leurs solutions acides sous forme de sulfures métalliques ; 2 — les sulfures métalliques précipités sont insolubles dans les sulfures alcalins (le sulfure d'ammonium est le plus convenable à employer). La première réaction les distingue des oxydes des groupes précédents et sert à les séparer de ces derniers, par la seconde on peut les isoler des oxydes des groupes suivants.

La séparation des deux groupes *cuivre-argent* et *or-étain* d'avec les groupes traités dans les chapitres précédents s'exécute de la manière suivante. On acidifie un peu la dissolution avec de l'acide chlorhydrique, ou, si celui-ci produit un précipité, on emploie l'acide azotique, et, après avoir étendu la liqueur, on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Nous devons ici faire remarquer que dans le cas où de l'oxyde de zinc et de l'acide arsénique se trouvent en même temps dans la combinaison soumise à l'analyse, une petite quantité du premier est entraînée dans le précipité. On rassemble celui-ci sur un filtre, on le lave avec de l'eau contenant un peu d'hydrogène sulfuré, puis on l'arrose avec une dissolution de sulfure sulfuré d'ammonium (s'il y a du cuivre, mais pas de mercure, la dissolution se fait plus facilement avec le sulfure de potassium qu'avec le sulfure d'ammonium, parce que ce dernier dissout un peu de cuivre, tandis que le sulfure de mercure n'est pas dissous par le sulfure de potassium), on laisse digérer pendant quelque temps, on filtre et on lave avec du sulfure d'ammonium. La partie non dissoute contient les combinaisons sulfurées des métaux du groupe cuivre-argent.

Quelques métaux du groupe cuivre-argent possèdent, indépendamment des caractères appartenant au groupe tout entier, une réaction spéciale, par laquelle ils se distinguent de tous les autres

métaux, de telle sorte que souvent il est préférable de se baser sur cette propriété pour les isoler des combinaisons ou des mélanges où ils se trouvent contenus avec d'autres métaux, plutôt que de commencer par les séparer en même temps que tous les autres métaux du groupe d'avec ceux des autres groupes, et d'effectuer ensuite la séparation de chacun d'eux en particulier.

Les métaux suivants sont doués de propriétés de ce genre :

1 — L'argent, dont les sels en solution acide sont complètement précipités par l'acide chlorhydrique ;

2 — Le plomb, dont les sels peuvent être complètement précipités de leurs dissolutions par l'acide sulfurique ;

3 — Le mercure, qui peut se volatiliser, et il en est de même pour ses combinaisons salines, dont les acides ou les éléments non métalliques sont eux-mêmes volatils.

§ 73. Séparation et dosage de l'argent.

a — Par les liqueurs titrées, essai de l'argent par la voie humide.

La méthode d'essai employée pour déterminer le titre des alliages d'argent par la voie humide, telle qu'elle a été indiquée par Gay-Lussac, peut subir deux modifications différentes : l'une pour l'approprier aux usages d'un laboratoire, l'autre pour la rendre susceptible d'être employée dans les établissements métallurgiques, où l'on a à exécuter aussi rapidement et aussi exactement que possible de très-fréquentes déterminations.

Dans le premier cas, on s'éloigne le moins possible des conditions exigées par toute analyse par les liquides titrés ; dans le second, les appareils sont un peu plus compliqués, et pour la préparation des liqueurs d'épreuve, on se guide plus sur la pratique que sur les règles théoriques.

L'essai de l'argent par la voie humide est l'inverse du dosage du chlore par les liqueurs titrées.

L'équivalent de l'argent est 107,97 et en nombre rond 108, celui du chlorure de sodium = 58,46. Un équivalent d'argent en dissolution exige juste l'équivalent de sel marin pour se précipiter complètement et pour se transformer en chlorure d'argent.

Les quantités de sel marin et d'argent contenues dans les solutions normales décimes, dont il est question dans le chap. II, sont dans le rapport qui vient d'être indiqué. Pour connaître directement par l'analyse la proportion d'argent contenue dans 100 parties, on doit prendre de ce métal une quantité telle

qu'elle soit précipitée complètement par 100 centimètres cubes de solution normale décime de sel marin ; cette quantité est égale à 1^{er},08. Un morceau d'*argent fin* ayant ce poids emploiera exactement 100 centimètres cubes de solution de sel marin, un alliage en emploiera un volume moindre et proportionnel à sa richesse centésimale. S'il s'agit de doser l'argent dans une dissolution ou dans une combinaison solide, dont on n'a pas pris une quantité exactement égale au poids qui vient d'être indiqué, il faut, pour connaître la proportion d'argent, multiplier par 0,0108 le nombre de centimètres cubes de solution de sel marin.

L'opération du dosage se fait de la manière suivante : on introduit dans un ballon le métal préalablement pesé et on l'arrose avec de l'acide azotique pur et un peu d'eau ; après avoir couvert le vase avec un verre de montre, on le place dans un lieu chaud, dans un bain de sable, par exemple, et on l'y laisse jusqu'à ce que la dissolution soit complète. Des métaux étrangers, comme l'étain, le bismuth et le mercure, ne nuisent pas à la réaction. En soufflant dans un tube de verre introduit dans le ballon on expulse l'acide azoteux. On transporte la dissolution sous une burette à robinet d'une capacité de 100 centimètres cubes, et qui est remplie avec la solution normale décime de sel marin. Le liquide doit encore être chaud et acide. Au commencement on laisse couler la liqueur normale sous forme d'un filet ; aussitôt que l'on approche du moment où le liquide va cesser de se troubler sous l'influence du sel marin, on chauffe un peu le ballon et l'on ajoute goutte à goutte la solution titrée, en même temps, on agite sans cesse, parce que le mouvement favorise beaucoup la réunion en masse du chlorure d'argent. Il est indispensable d'observer bien attentivement si le liquide cesse de se troubler. On retranche la dernière goutte qui n'a pas produit de trouble. Mais à la fin, il faut avoir eu soin d'observer à quelle fraction de centimètre cube elle est équivalente. S'il s'agit d'être exactement renseigné sur la richesse en argent d'un alliage dont on connaît approximativement la composition, on ajoute en une seule fois un nombre de centimètres cubes de solution normale décime, tel qu'il reste encore environ 2 0/0 d'argent non précipité, et l'on titre celui-ci à l'aide d'une petite burette et d'une solution normale centime, c'est-à-dire une solution de sel marin étendue de 10 volumes d'eau.

Dans les hôtels des monnaies, dans les bureaux de contrôle, c'est-à-dire dans les établissements où l'on essaye l'argent et partout où l'on a presque tous les jours à exécuter des déterminations de titres d'alliages d'argent, on a le plus ordinairement à fixer très-exactement, comme il a été dit en dernier lieu, la quantité d'argent contenue dans un alliage dont la richesse est approximativement connue. Comme, dans ce cas, l'analyse doit être exécutée rapidement et doit en même temps donner des résultats exacts, le procédé que l'on emploie est un peu différent de celui qui vient d'être décrit. Ainsi, dans chaque essai on ajoute un volume de solution normale, qui est toujours à peu près le même, mais la quantité d'alliage prise pour l'analyse varie avec le titre de celui-là.

Cette méthode diffère encore du procédé usité dans les laboratoires de chimie par la manière dont est préparée la solution normale de sel marin : en effet, celle-ci ne contient pas une quantité de chlorure de sodium correspondant à un dixième d'équivalent de ce sel, mais elle est titrée de telle sorte que 100 centimètres cubes, c'est-à-dire un décilitre, représentent exactement 1 gramme d'argent fin. L'équivalent de l'argent est égal à 107,97. Par conséquent, si l'on pose la proportion $107,97 : 58,46 = 100 : x$, on obtient $54,15 = x$ pour la quantité de sel marin, que l'on doit prendre pour 10 litres de liquide, et qui suffit pour 100 essais de chacun 1 gramme. Indépendamment de cette liqueur on a encore besoin d'une solution décime de NaCl (c'est-à-dire 10 fois plus étendue que la solution normale) et d'une solution d'argent contenant 1 gramme d'argent fin par litre de liquide. La manière de préparer ces liqueurs normales sera indiquée plus loin.

Admettons que l'on ait à déterminer le titre d'une monnaie d'argent (française) et que celle-ci doive contenir au moins 897/1000 d'argent. On suppose qu'elle ne renferme que 896/1000 ; 1^{er},116 d'un alliage ayant ce dernier titre contiendra 1 gramme d'argent ($1000 : 896 = 1,116 : 1,00$). On pèse très-exactement 1^{er},116 de l'alliage et on introduit cette quantité dans un flacon (qui peut être fermé avec un bouchon de verre usé à l'émeri) ; pour opérer la dissolution, on ajoute 5 ou 6 grammes d'acide azotique pur (d'un poids spécifique de 1,178 = 22° Baumé) et l'on verse dans le flacon 1 décilitre de solution normale de sel marin. Il est évident que, si, comme nous l'avons supposé, l'alliage a réellement le titre de 896/1000,

l'argent doit être complètement précipité, et le liquide ne doit pas contenir de sel marin en excès. Si le titre est plus élevé, il reste encore de l'argent dans la dissolution; s'il est plus bas, l'argent sera complètement précipité, mais le liquide contiendra un excès de sel marin. Pour être fixé à ce sujet, il faut d'abord clarifier le liquide, ce que l'on fait en fermant le flacon avec son bouchon et l'agitant fortement. Lorsque la solution est devenue tout à fait claire, on y ajoute 1 centimètre cube de liqueur normale décime de chlorure de sodium, lequel peut précipiter 1 milligramme d'argent. S'il reste de l'argent dans le liquide, il se forme un flocon blanc très-apparent. On agite de nouveau le flacon, afin de clarifier le liquide, et l'on verse un deuxième centimètre cube de solution décime. S'il se produit un précipité, on clarifie encore la liqueur par l'agitation, on y ajoute un troisième centimètre cube de solution décime, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le liquide ne se trouble plus. Si, par exemple, 5 centimètres cubes de solution décime de sel marin ajoutés successivement ont produit des précipités, et si un sixième centimètre cube n'a pas altéré la transparence du liquide, on peut en conclure que, après la précipitation de 1 gramme d'argent fin par le décilitre de solution normale de chlorure de sodium, le liquide contenait encore au moins quatre millièmes d'argent. Comme le cinquième centimètre cube de solution décime de NaCl a occasionné un trouble dans la liqueur, tandis que le sixième n'a pas produit cet effet, il est évident que le liquide ne contenait pas plus de 5 millièmes d'argent, et, en admettant 4 millièmes $1/2$, on a la certitude d'avoir le titre exact de l'alliage à $1/2$ millième près. Le titre réel de la monnaie essayée est par conséquent $896 + 4 \frac{1}{2}$, c'est-à-dire 900 millièmes $1/2$.

Si le premier centimètre cube de liqueur décime de sel marin n'a pas produit un nouveau précipité dans la solution d'argent qui avait été déjà mélangée avec le décilitre de liqueur normale de chlorure de sodium, il est évident que le titre de l'alliage ne s'élève pas au-dessus de $896/1000$, et cette raison est suffisante pour empêcher d'admettre celui-ci. Si l'on veut connaître exactement son titre, il faut avoir recours à la solution décime d'argent. On verse d'abord 1 centimètre cube de cette dernière liqueur, lequel précipite le centimètre cube de solution décime de sel marin, que l'on avait ajouté, et que l'on doit neutraliser. On éclaircit le liquide par l'agitation, et l'on y

ajoute encore 1 centimètre cube de solution décime d'argent ; si la liqueur se trouble, on agite de nouveau le flacon, et l'on verse dans le liquide éclairci un deuxième centimètre cube de solution décime d'argent. On continue ainsi, jusqu'à ce que l'addition d'un nouveau centimètre cube de celle-ci ne trouble plus le liquide. Si l'on admet que les 3 premiers centimètres cubes ont donné des précipités, et que la transparence du liquide n'a pas été troublée par l'addition du quatrième, il est très-probable que le troisième centimètre cube n'a pas été entièrement décomposé ; si nous admettons que seulement la moitié a été employée, il est évident que 2 centimètres cubes $1/2$ de solution décime d'argent seront suffisants pour décomposer le sel marin, qui était resté après l'addition du décilitre de solution normale salée. On doit, par conséquent, retrancher 2 millièmes $1/2$ de l'alliage en question supposé au titre de 896/1000 ; il résulte de là, que le titre de cette monnaie était égal à 893,5/1000.

Les appareils, qui sont employés à la Monnaie de Paris et qui doivent être regardés comme très-convenables, sont disposés comme il suit.

La solution normale salée est contenue dans un vase de cuivre V (fig. 41), étamé à l'intérieur et complètement fermé, afin d'éviter l'évaporation, qui ferait varier le titre du liquide. L'air ne peut s'y introduire que par un tube de Mariotte *vv* ; il est placé sur une tablette assez élevée, il porte à sa partie inférieure un tube recourbé *cde* muni d'un robinet *r*. La pipette A, qui contient exactement

1 décilitre de solution normale salée jusqu'à son trait de jauge, est unie avec le tube *cd* par l'intermédiaire d'un tube de

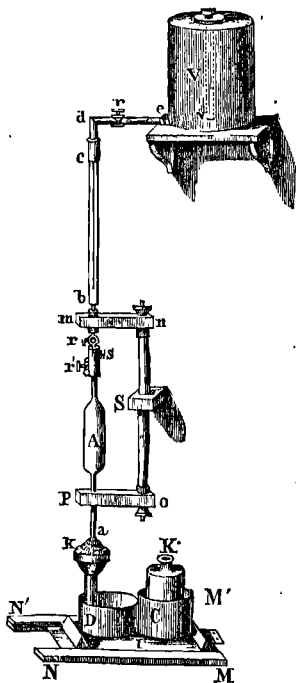


Fig. 41.

verre *bc*, dans lequel se trouve un thermomètre. La pièce métallique, qui unit le tube de verre *bc* avec la pipette (*fig. 42*), est munie de deux robinets *r'*, *r''*, dont nous allons indiquer l'usage. L'essayeur bouche l'extrémité *a* de la pipette avec le doigt; il ouvre les robinets *r'* et *r''*. La solution s'écoule dans la pipette sous forme d'un mince filet, sans obstruer son tube supérieur, de telle sorte que l'air contenu dans la pipette peut sortir librement par le robinet *r'* et par la petite tubulure qui termine celui-ci. Lorsque la pipette est remplie un peu au-dessus du trait α , l'essayeur ferme les robinets *r'* et *r''*.

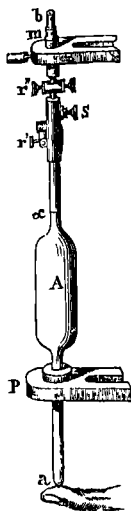


Fig. 42.

On pose le flacon qui contient la solution azotique de l'alliage, dans le compartiment C d'un support I (*fig. 41*), mobile entre deux coulisses MN et M'N'. Sur ce support se trouve une cuvette D munie d'un tube de fer-blanc terminé à sa partie supérieure par un entonnoir; ce tube est destiné à recevoir une petite éponge *k* (ou mouchoir); celle-ci peut, par conséquent, être poussée vers l'orifice inférieur *a* de la pipette. L'essayeur fait glisser le support, de manière à faire arriver l'éponge en contact avec la pipette, il ouvre avec précaution le robinet *r'* et il laisse le liquide s'abaisser lentement, en ayant soin d'arrêter l'écoulement lorsque le niveau coïncide avec α . La dernière goutte reste adhérente à la pipette; on la néglige, parce que la pipette a été jaugée de manière que le liquide écoulé de plein

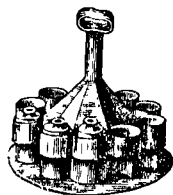
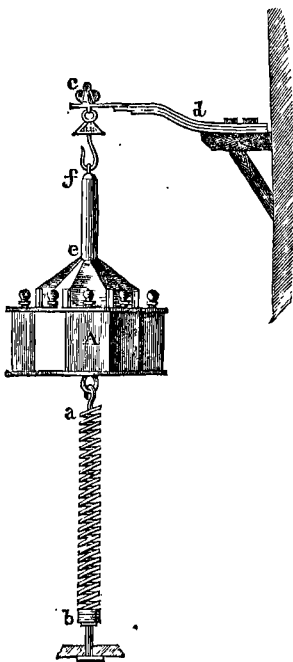


Fig. 43.

jet occupe exactement 1 décilitre ou 100 centimètres cubes. On fait ordinairement un grand nombre d'essais à la fois: on a pour cela une série de flacons numérotés, dans chacun desquels on a dissous 1^{er}, 116 d'alliage monétaire (si l'on a affaire à des monnaies du titre précédemment indiqué). Pour hâter la dissolution, on place tous les flacons sur un support à compartiments (*fig. 43*); après avoir introduit dans chacun d'eux l'alliage et l'acide azotique qui doit le dissoudre, on plonge le support dans de l'eau chaude. Lorsque les métaux sont dissous, on souffle

dans chaque facon pour chasser les vapeurs nitreuses, on y fait couler le décilitre de solution normale salée, et on les place sur un deuxième support à compartiments cylindriques (*fig. 44*); ce dernier est suspendu à l'extrémité d'un ressort en acier *cd*, et il est maintenu à la partie inférieure par un ressort à boudin *ab*. Les flacons ayant été fermés avec leurs bouchons à l'émeri, l'essayeur saisit le support par le manche *ef*, le secoue pendant quelques minutes, et agite ainsi vivement les liqueurs qui s'éclaircissent complètement. Il apporte alors tous les flacons sur une table noire qui présente des compartiments numérotés, et il pose chaque flacon dans le compartiment correspondant à son numéro propre. La liqueur décime est contenue dans un flacon (*fig. 45*); un tube, effilé à son extrémité inférieure et portant un trait de repère correspondant à une capacité de 1 centimètre cube, plonge dans la dissolution décime. L'essayeur applique le

*Fig. 44.*

doigt sur l'ouverture supérieure du tube, retire celui-ci du flacon, et laisse couler lentement le liquide jusqu'à ce qu'il affleure au trait. Il apporte ce centimètre cube dans le premier flacon, et en fait autant pour tous les autres. Il examine alors les flacons les uns après les autres, et marque sur la table noire un trait à la craie auprès de chaque flacon dans lequel il s'est formé un précipité. Il replace alors les flacons sur le support de la figure 44, et il éclaircit les liqueurs par l'agitation. Il remet les flacons sur la table et ajoute 1 centimètre cube de solution décime dans tous les flacons où il y a eu précédemment un précipité; puis il exclut à mesure

*Fig. 45.*

les flacons dans lesquels la liqueur ne se trouble pas. En comptant le nombre de traits faits à la craie auprès de chaque flacon, nombre qui représente celui des centimètres cubes de solution décime qui ont été actifs, et retranchant $1/2$ pour le dernier centimètre cube qui n'a probablement pas été décomposé en entier, l'essayeur a le nombre de millièmes qu'il faut ajouter, pour chaque alliage, au titre supposé de 896/1000.

La solution normale de sel marin est préparé à la température de 15° centigrades, en plongeant le vase où se fait l'opération dans de l'eau froide ou dans de l'eau tiède. Comme cette dissolution se dilate par la chaleur, il est clair que les changements de température altèrent son titre en volume. Il est donc indispensable, lorsque la température de la liqueur n'est pas à 15° centigrades, de faire une correction à tous les essais. Cette correction se trouve indiquée dans la table suivante, qui donne les oscillations qui se produisent à la température ordinaire, et l'on a soin de lire sur le thermomètre, renfermé dans le tube *cb* (fig. 41), la température de la dissolution salée :

10°	— 12°	13°	— 14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°
+0,2		+0,1		0	-0,1	-0,2	-0,3	-0,5	-0,6	-0,8	-1,0

Cette petite table indique que l'on doit ajouter au résultat fourni par l'essai ou bien retrancher de celui-là le nombre de millièmes qui se trouve inscrit dans la ligne inférieure au-dessous du chiffre correspondant à la température à laquelle s'est faite l'expérience.

Mais ces corrections présentent toujours quelque incertitude, et l'on évite de les faire par l'artifice suivant, à l'aide duquel on tient compte, en même temps, d'une mauvaise préparation de la liqueur normale. Chaque jour, on fait en même temps que les essais sur les alliages monétaires, un essai sur 1 gramme d'argent fin. Cette expérience donne pour chaque jour la valeur exacte du titre de la dissolution normale salée, et tous les essais faits simultanément peuvent être corrigés de la divergence que ce titre présente par rapport au titre normal.

On prépare ordinairement, à la fois, une grande quantité de dissolution normale de sel marin ; on se sert pour cela du sel du commerce. On dissout, par exemple, 541^{gr},5 de ce sel dans 4 litres d'eau ; on filtre la liqueur, et l'on y ajoute la quantité d'eau nécessaire (de manière à ce que la liqueur occupe un vo-

lume de 100 litres, quantité qui suffit pour environ 1000 essais) pour obtenir la solution normale, en supposant le sel pur. On obtient ainsi une dissolution dont le titre est peu éloigné de ce qu'il doit être. On le détermine exactement, en versant 1 décilitre de ce liquide dans une dissolution de 1 gramme d'argent pur dans l'acide azotique. On éclaircit la liqueur par l'agitation ; puis, au moyen d'une dissolution décime salée, ou de la dissolution décime d'argent, on détermine exactement le nombre de millièmes d'argent ou de sel marin qui restent libres. On apprend ainsi quelle quantité d'eau ou de sel marin il faut ajouter, pour rétablir le titre de la dissolution normale salée. Après cette addition, on fait un nouvel essai, et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'on soit certain que la liqueur ne s'éloigne pas sensiblement du titre normal.

Comme la solubilité du sel marin dans l'eau est toujours à peu près la même aux différentes températures, on a aussi proposé d'avoir une provision de dissolution constamment saturée, et de transformer celle-ci en liqueur normale, en l'étendant avec de l'eau. 170 centimètres cubes d'une solution complètement saturée contiendront assez exactement 54^{gr},17 de sel marin. 170 centimètres cubes étendus à 10 litres représentent, par conséquent, la solution normale, qui cependant doit être contrôlée et corrigée comme il est dit plus haut.

Pour préparer la solution décime salée, on introduit 1 décilitre de la dissolution normale dans un flacon, qui jauge 1 litre à une ligne de repère tracée sur le col, et l'on achève de remplir le flacon avec de l'eau jusqu'au repère.

La liqueur décime d'argent se prépare, en dissolvant 1 gramme d'argent fin dans 5 ou 6 grammes d'acide azotique, et étendant d'eau la liqueur, jusqu'à ce qu'elle occupe exactement le volume de 1 litre.

Il faut encore ajouter que, lorsque l'argent à essayer renferme du mercure, l'essai par la voie humide donne facilement des résultats inexacts, parce que le mercure peut se précipiter à l'état de protochlorure, et décomposer par conséquent une portion de sel marin. Si l'alliage contient une quantité un peu notable de mercure, on s'en aperçoit aisément, parce que la liqueur ne s'éclaircit pas par l'agitation, et que le premier dépôt de chlorure d'argent ne noircit pas à la lumière. On peut cependant obtenir le titre exact de l'alliage par voie humide en recommençant l'essai sur une autre portion de cet argent, mais

en ajoutant préalablement à la dissolution azotique, une certaine quantité d'acétate de soude (0^{gr},5 pour 5 millièmes de mercure), qui s'oppose à la précipitation du mercure.

Si l'alliage contient de l'*étain*, à la place de l'acide azotique, on emploie l'acide sulfurique pour dissoudre l'essai. Lorsqu'il renferme du *bismuth*, on ajoute à la solution du métal un peu d'acide tartrique, qui, sans s'opposer à la précipitation du chlorure d'argent, empêche celle du chlorure de bismuth.

Lorsque l'argent à essayer contient quelques millièmes de *sulfure d'argent*, une portion de celui-ci reste sous forme d'une poudre noire insoluble après que l'on a traité le métal par l'acide azotique; dans ce cas, on mélange la solution d'argent (d'après *Gay-Lussac*) avec 5 ou 6 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré: le sulfure d'argent entre alors immédiatement en solution; pour être plus sûr que la solution est complète, on maintient pendant quelques instants la liqueur azotique dans un bain d'eau bouillante.

b — La *coupeellation* est un procédé par les pesées, qui est surtout en usage dans la pratique métallurgique. Comme la coupeellation des alliages d'or, ce procédé est fondé sur la propriété que possèdent le cuivre et d'autres métaux non précieux de se transformer en oxydes, lorsqu'ils sont en contact avec de l'air et du plomb fondu, et de s'imbiber dans la substance de la coupelle (voyez chap. I, page 8) en même temps que le plomb, qui s'oxyde également, tandis que les métaux nobles forment un grain, qui n'est pas absorbé. On doit se régler sur la richesse en argent fin, pour savoir quelle quantité de plomb il faut ajouter, et c'est pour cette raison qu'il faut, lorsqu'on a affaire à des alliages, commencer par déterminer approximativement le titre de ceux-ci, à l'aide de la pierre de touche et des touchaux (voyez A, § 71, dans ce chapitre). En général, il faut d'autant plus de plomb que l'alliage est plus riche en cuivre. Toutefois, le poids du plomb que l'on doit prendre pour la coupeellation n'est pas proportionnel à la richesse en cuivre de l'alliage à essayer. Ainsi, pour les alliages riches en argent, il faut employer une quantité de plomb proportionnellement plus grande qu'une pour ceux qui sont plus pauvres en métal précieux, parce que grande proportion d'argent empêche jusqu'à un certain point l'oxydation du cuivre et la dissolution de l'oxyde formé par l'oxyde de plomb.

Les proportions suivantes ont été reconnues comme les plus convenables :

Titre de l'argent en millièmes.	Plomb nécessaire pour la coupellation de 1 gramme d'alliage.
1000	0 ^{gr} ,5
950	3
900	7
800	10
700	12
600	14
500	} 16 à 17
400	
300	
200	
100	
1	

La coupelle lentement desséchée est introduite dans le moufle, puis portée au rouge clair ; on y place alors le plomb, en ayant soin d'en conserver un morceau auquel on donne la forme d'une feuille mince dans laquelle on enveloppe la prise d'essai ; on chauffe fortement, jusqu'à ce que le plomb dégage des fumées, et soit animé d'un mouvement rapide. On introduit la prise d'essai, et l'on continue de chauffer fortement, jusqu'à ce que la masse en fusion jette un vif éclat. Lorsqu'on a atteint ce résultat, on attire la coupelle vers la partie antérieure du moufle, qui est moins chaude et l'on attend que l'*éclair* se produise (ce phénomène a lieu lorsqu'il n'existe plus à la surface de la masse en fusion qu'une pellicule d'oxyde de plomb fondu, laquelle s'amincit rapidement, en présentant la succession des couleurs de l'iris, et finit par disparaître tout à coup, en mettant à découvert la surface du métal, qui, à ce moment, jette une vive lumière — *éclair*). On laisse alors la coupelle se refroidir aussi *lentement* que possible, on en retire le bouton métallique, que l'on nettoie avec un gratte-bosse et que l'on pèse. Il n'est pas possible d'éviter la légère perte d'argent qui se produit par suite de la volatilisation et de l'absorption d'une certaine quantité de métal par la coupelle ; la température du fourneau exerce aussi une grande influence sur la quantité de métal précieux que l'on obtient ; ainsi, la perte est plus grande lorsque la température est plus élevée.

§ 74. **Séparation et dosage du plomb.**

a — Analyse par les pesées.

La solution des sels est mélangée avec un peu d'acide sulfurique pur et étendu, de manière à ce que la liqueur contienne un petit excès de celui-ci, on y ajoute ensuite deux fois son volume d'alcool, et, après un repos de quelques heures, on filtre, si le précipité s'est complètement séparé. On lave ce dernier avec de l'alcool, on le dessèche, on l'enlève du filtre et on l'introduit dans un creuset de platine; on brûle le filtre sur le couvercle du creuset, on ajoute la cendre dans le creuset et l'on chauffe doucement au rouge. Le précipité contient 73,56 0/0 d'oxyde de plomb.

Si la dissolution contenait de la baryte, de la strontiane ou de la chaux, on ne peut pas employer l'acide sulfurique pour opérer la précipitation et la séparation du plomb.

b — Par les liqueurs titrées.

Le procédé suivant est très-simple et suffisamment exact pour les usages techniques, lorsqu'on opère avec quelque attention. Il faut d'abord admettre que la liqueur ne renferme pas d'oxydes précipitables par l'acide oxalique. On verse la dissolution dans un ballon ayant une capacité de 300 centimètres cubes indiquée par un trait de repère. Après avoir mélangé le liquide avec quelques gouttes de teinture de tournesol, on en précipite le plomb au moyen de l'acide oxalique normal contenu dans une burette, on laisse couler celui-là jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de trouble. On ajoute ensuite un peu d'ammoniaque, de manière à colorer le tournesol en bleu et l'on remplit avec de l'eau jusqu'au trait de jauge. Au bout de quelque temps, l'oxalate de plomb s'est suffisamment déposé; on peut alors, au moyen d'une pipette, décanter environ 100 centimètres cubes de liquide clair, et y doser l'acide oxalique (c'est-à-dire celui qui n'est pas combiné avec l'oxyde de plomb) à l'aide du caméléon. On a eu le soin avant l'opération de déterminer le titre de la solution de caméléon par rapport à l'acide oxalique normal. Supposons que, par exemple, 9,5 centimètres cubes de caméléon soient égaux à 3 centimètres cubes d'acide oxalique. On réduit les centimètres cubes de caméléon employés à l'acide oxalique normal; si l'on a, par exemple, ajouté aux 100 centimètres cubes de liquide décanté 11 centimètres cubes de caméléon pour obtenir la teinte rosée persistante, cette

quantité correspond à $\frac{3 \times 11}{9,5} = 3,47$ centimètres cubes d'acide oxalique normal et pour les 300 centimètres cubes à 10,41 centimètres cubes du même acide normal. Admettons que pour la précipitation du plomb on ait versé 24 centimètres cubes. La quantité combinée avec le plomb s'élève, par conséquent, à 13,59 centimètres cubes ; mais chaque centimètre cube d'acide oxalique correspond à 0,103 de plomb ou à 0,11157 d'oxyde de plomb ; la quantité de ce dernier qui se trouvait dans la dissolution est donc égale à $13,59 \times 0,1117 = 1^{\text{er}},5172$.

§ 75. Séparation et dosage du mercure.

Lorsque le mercure se trouve *allié* avec des métaux qui ne sont pas volatils et qui ne s'oxydent pas lorsqu'on les chauffe au contact de l'oxygène, on peut l'expulser à l'aide de la chaleur et déterminer son poids d'après la perte qu'éprouve l'alliage préalablement pesé. Dans ce cas, l'opération se fait dans un creuset de porcelaine que l'on chauffe avec une lampe à alcool tirant bien, ou avec la flamme du gaz. Si la substance renferme des métaux susceptibles de s'oxyder, lorsqu'ils sont placés dans ces circonstances, on chauffe la masse pulvérisée et pesée dans une petite cornue, mais, après que le mercure est expulsé et tandis que la cornue est encore chaude, on ferme à la lampe le col de celle-ci.

On peut, des *combinaisons du mercure*, sels, sulfures, etc., expulser le mercure de la manière suivante, puis le recueillir et le doser sous forme de métal. (En dissolvant les alliages dans l'acide chlorhydrique ou l'eau régale, on peut les transformer en chlorures.) La meilleure manière de procéder est la suivante.

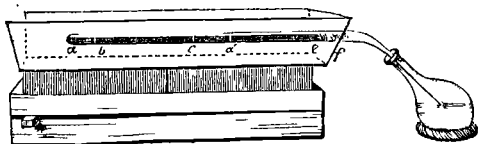


Fig. 46.

Dans un mortier, on mélange la combinaison pesée avec un peu de craie en poudre et de carbonate de soude. On prend un tube en verre difficilement fusible (*fig. 46*), fermé à un bout,

long de 45 centimètres et d'environ 1 centimètre de diamètre ; au fond de ce tube on introduit d'abord un mélange à parties égales de bicarbonate de soude et de craie en poudre sur une longueur de 3 ou 4 centimètres, puis le composé à analyser mêlé avec la craie en poudre et enfin une nouvelle quantité de craie ; cela fait, on étire l'extrémité ouverte du tube en une pointe de 7 à 8 centimètres et un peu recourbée. On place le tube sur un fourneau à combustion (comme celui qui est décrit chapitre XIX : *Analyse organique, élémentaire*) de manière à ce que la pointe dirigée en bas se trouve à la partie antérieure du fourneau et qu'elle plonge dans un petit ballon à col étroit ; ce dernier contient de l'eau, et l'on fait en sorte que l'extrémité étirée du tube affleure seulement la surface liquide. En frappant légèrement le tube sur une table, on forme le long de l'arête supérieure de celui-là et au-dessus de la poudre un petit canal destiné au passage des gaz. Maintenant, on commence à chauffer le tube en plaçant des charbons autour de sa partie antérieure ; lorsque la craie qui se trouve en avant est rouge, on ajoute de nouveaux charbons, et ainsi de suite, jusqu'à ce que tout le tube soit rouge. Les vapeurs de mercure viennent se condenser dans le récipient, où elles sont poussées par le dégagement de l'acide carbonique. On verse dans une petite capsule le mercure avec toute l'eau ou seulement une portion de celle-ci, on évapore l'eau à environ 100° centigrades (dans le bain d'air, page 48), et l'on pèse le mercure.

Si dans la dissolution ou dans les alliages, que l'on a dissous dans l'acide azotique, du plomb ou de l'argent se trouve à côté du mercure, il est convenable de séparer d'abord ces deux métaux, d'après les méthodes décrites dans les deux paragraphes précédents.

On peut, à l'aide de l'une des deux méthodes indiquées dans ce paragraphe, séparer le mercure des autres oxydes du groupe cuivre-argent, ainsi que de tous les autres métaux, oxydes métalliques ou sulfures non volatils.

S'il n'est pas accompagné par un métal précipitable de sa dissolution acide par l'hydrogène sulfuré, on peut le doser sous forme de sulfure. On rassemble le précipité sur un filtre desséché et pesé, on le dessèche dans le bain d'air à 100° centigrades jusqu'à ce qu'il n'éprouve plus de perte de poids et on le pèse ; il contient 86,21 0/0 de mercure.

Dosage séparé du bioxyde et du protoxyde de mercure. — Si l'on

a une dissolution contenant ces deux oxydes, on peut, en ajoutant de l'acide chlorhydrique dans le liquide étendu, précipiter le protoxyde à l'état de protochlorure, rassembler celui-ci sur un filtre pesé, le dessécher à 100° centigrades et en déterminer le poids. Le précipité contient 84,95 0/0 de mercure métallique.

§ 76. Séparation et dosage du cuivre.

Si le cuivre se trouve contenu dans un alliage ou dans une dissolution à côté de l'argent, du plomb, ou du mercure, on sépare ces trois métaux d'après les méthodes décrites dans les paragraphes précédents.

Si la dissolution qui renferme le cuivre, contient en outre de l'oxyde de cadmium ou de l'oxyde de bismuth, ou si ces deux oxydes s'y trouvent en même temps, on peut effectuer la séparation du cuivre en mélangeant la liqueur avec un excès de carbonate d'ammoniaque, qui dissout ce dernier métal, mais qui laisse dans le précipité les deux oxydes transformés en carbonates. Avant de filtrer, on chauffe le mélange et on l'abandonne quelque temps dans un vase ouvert; après avoir recueilli le précipité sur un filtre, on le lave avec de l'eau additionnée d'un peu de carbonate d'ammoniaque. Ce procédé ne donne pas des résultats tout à fait exacts (notamment pour la séparation du cadmium), mais ils sont suffisants pour la plupart des usages techniques. Cependant, on aura rarement à séparer ces métaux d'avec le cuivre.

Dosage du cuivre.

Si l'on a employé l'hydrogène sulfuré pour séparer le cuivre d'avec les métaux des autres groupes, celui-là se trouve, par conséquent, à l'état de sulfure: on rassemble le précipité sur un filtre, on le lave avec de l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré, on enlève le liquide filtré et l'eau de lavage, et l'on redissout le précipité dans l'acide azotique. Il se sépare du soufre; si la masse séparée est d'un jaune pur, on étend avec beaucoup d'eau et l'on filtre. Dans le liquide, on dose le cuivre d'après a ou b. !

a — La solution acide (chlorhydrique, sulfurique ou azotique), de même que la solution ammoniacale de l'oxyde de cuivre, contenue dans une capsule de porcelaine, est, après avoir été étendue convenablement, mélangée avec une solution de potasse caustique, puis soumise à l'ébullition pendant quel-

ques minutes. Lorsque le précipité noir s'est déposé, on verse le liquide sur un filtre et ensuite le précipité, on lave avec de l'eau bouillante, on dessèche le filtre et le précipité, on sépare celui-ci de celui-là, et, après avoir brûlé le filtre sur un couvercle de platine, on ajoute la cendre au précipité contenu dans un creuset de platine, on chauffe au rouge, on laisse refroidir sous l'exsiccateur en présence de chlorure de calcium, et l'on pèse rapidement. La masse chauffée au rouge contient 79,84 0/0 de cuivre.

b — La méthode suivante peut être employée même lorsqu'il s'agit de doser le cuivre en présence des autres métaux, notamment de ceux du groupe fer, ou bien dans les cas où l'on a à déterminer la richesse des *minerais de cuivre* ; elle doit, en outre, être surtout recommandée pour le dosage du cuivre dans le *laiton*, l'*argentan*, le *sulfate de cuivre*, les *solutions galvaniques* de cuivre ou les *produits des fonderies*.

Il faut d'abord mélanger la solution aqueuse avec un peu d'acide chlorhydrique, ou, si l'on a affaire à une combinaison solide, il faut la dissoudre dans l'acide chlorhydrique en ajoutant de l'acide azotique en quantité aussi petite que possible ; cette dernière opération est facile à exécuter avec le laiton et les autres alliages de cuivre. Les *minerais de cuivre* sont au contraire souvent difficiles à dissoudre. Pour opérer la dissolution des *minerais oxygénés*, on les chauffe avec de l'acide sulfurique, de l'eau et de l'acide azotique ; l'opération se fait dans une capsule de porcelaine de 10 centimètres de diamètre, et recouverte avec un grand verre de montre. On fait bouillir pendant quelque temps, puis on évapore à sec, on enlève le verre de montre aussitôt qu'il ne se produit plus de projection, on chauffe fortement, de manière à évaporer tout l'acide sulfurique libre, on laisse refroidir, on dissout dans l'eau distillée, on porte à l'ébullition, on filtre, on lave bien, et, avec du zinc, on précipite le cuivre, comme il est dit plus bas. Les *minerais sulfurés* sont encore plus difficilement solubles. On procède comme dans le cas précédent, mais à la fin, après que le verre de montre a été enlevé, on chauffe de manière à brûler le soufre, on laisse refroidir, on humecte de nouveau avec un peu d'acide azotique et d'acide sulfurique, on dessèche encore, on brûle le soufre et l'on recommence une troisième fois. On dissout alors dans l'eau et l'on précipite avec le zinc. Une petite capsule de platine convient très-bien pour faire cette opération : on la couvre avec

un verre de montre, afin que les gouttelettes projetées sur le couvercle par l'hydrogène qui se dégage puissent retomber dans le liquide. Lorsque le dégagement gazeux a cessé, on essaye une goutte du liquide avec de l'eau d'hydrogène sulfuré pour savoir s'il y a encore du cuivre en dissolution. S'il en est ainsi, ou si la liqueur n'est pas tout à fait incolore, on ajoute encore quelques petits morceaux de zinc et un peu d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la décomposition soit complète; il est également indispensable que tout le zinc soit dissous, et que, par conséquent, il ne se produise plus de dégagement d'hydrogène. Le cuivre s'est déposé au fond de la capsule; à l'aide d'une pipette, on aspire le liquide qui surnage, on verse de l'eau bouillante, on décante celle-ci, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le liquide ne rougisse plus le papier de tournesol. Au moyen de la pipette ou d'une feuille de papier buvard, on enlève l'eau aussi complètement que possible, on dessèche bien la capsule dans le bain d'air, jusqu'à ce qu'elle n'éprouve plus de perte de poids. En retranchant le poids de la capsule du poids total, on obtient celui du cuivre.

Si le cuivre ou sa dissolution contient des métaux qui sont précipités par le zinc, il faut commencer par les éliminer par un autre moyen.

Lorsqu'on dose le cuivre en procédant comme il vient d'être dit, il est indispensable d'employer du zinc qui soit complètement soluble et qui, par conséquent, ne laisse pas de résidu charbonneux, etc. Mais la préparation du zinc pur étant une opération un peu compliquée, *A. Classen* propose de remplacer ce métal par le cadmium, qui a l'avantage d'être plus pur et de se dissoudre dans les acides en produisant beaucoup moins d'effervescence que le zinc. On doit préférer le cadmium en barre au cadmium laminé, parce que ce dernier, surtout si la solution est fortement acide, se précipite facilement sous forme de petits fragments, et il est plus difficile à éliminer. Lorsqu'on emploie le cadmium pour la réduction du cuivre, celui-ci se sépare le plus ordinairement sous forme d'une masse spongieuse et souvent aussi à l'état cristallin, et il peut être facilement purifié par décantation. La précipitation est complète, lorsque l'ammoniaque ne colore plus la dissolution en bleu.

§ 77. Séparation et dosage de l'oxyde de bismuth.

La méthode de séparation du bismuth d'avec l'argent, le
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

plomb, le mercure, le cuivre, est indiquée dans les pages précédentes. Pour sa séparation d'avec le cadmium, voyez le paragraphe suivant.

Dosage du bismuth. Le bismuth peut être séparé de ses dissolutions à l'aide du carbonate d'ammoniaque (voyez dans le paragraphe précédent, séparation du cuivre); on laisse reposer dans un lieu chaud et l'on filtre; on lave le précipité avec de l'eau additionnée d'un peu de carbonate d'ammoniaque, on le dessèche, on l'enlève du filtre (on brûle celui-ci et on ajoute la cendre dans le creuset de porcelaine contenant le précipité) et on le chauffe. Il se colore en jaune, et on ne doit pas le chauffer de manière à le faire fondre. La richesse en bismuth s'élève à 89,87 p. 100.

§ 78. **Séparation et dosage du cadmium.**

Nous n'avons plus à nous occuper que de la séparation de ce métal d'avec le bismuth. Si l'on a ces deux métaux sous forme d'alliage, de sulfure ou de carbonate (provenant de la séparation du cuivre), il faut d'abord les dissoudre, ce qu'il est facile de faire en les traitant par de l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide azotique. On ajoute un excès de cyanure de potassium à la dissolution, et l'on chauffe. Le bismuth se précipite et le cadmium reste en dissolution à l'état de cyanure de potassium et de cadmium.

Dosage du cadmium. En ajoutant de l'acide chlorhydrique, portant à l'ébullition et mélangeant avec du carbonate de potasse, on peut précipiter le cadmium de la dissolution précédente. On rassemble le précipité, on le dessèche, on le sépare du filtre et on le chauffe dans un creuset de porcelaine (on brûle le filtre à part); il contient 87,45 p. 100 de cadmium.

Le bismuth se trouve dans le précipité. On dissout celui-ci dans l'acide azotique et, comme il est dit dans le paragraphe précédent, on dose le bismuth en le précipitant avec du carbonate d'ammoniaque.

Si le cadmium se trouve seul dans la dissolution ou bien à côté des bases qui ne sont pas précipitées par le carbonate de potasse, son dosage se fait aussi comme il vient d'être indiqué. S'il a été séparé à l'état de sulfure d'avec les métaux des autres groupes, au lieu de le doser directement sous cette forme, il est préférable de redissoudre le sulfure dans l'acide azotique, de séparer le soufre par filtration et de précipiter par le carbonate de potasse.

CHAPITRE XII.

LES MÉTAUX LOURDS DU GROUPE OR-ÉTAIN

A. Caractères de l'étain, de l'antimoine, de l'arsenic, de l'or et du platine. Recherche des substances qui peuvent altérer leur pureté et celle de leurs combinaisons. — Falsifications.

§ 79. **Étain et ses combinaisons.**

I. Étain métallique. L'étain des Indes orientales peut être considéré comme chimiquement pur; on trouve quelquefois dans l'étain d'Angleterre et dans celui de Saxe de l'*arsenic*, de l'*antimoine*, du *bismuth*, du *zinc*, du *plomb*, du *fer*, du *cuivre*.

Si l'on traite l'étain du commerce avec de l'acide azotique modérément étendu d'eau et si l'on chauffe, les métaux qui viennent d'être nommés, à l'exception de l'*antimoine*, entrent en dissolution. Si avant de décanter le liquide on a ajouté de l'eau, une portion du *bismuth* peut aussi rester dans la poudre blanche insoluble.

On essaye la solution azotique de la manière suivante.

On étend avec de l'eau : la liqueur se trouble et devient blanche — *bismuth*.

On ajoute de l'acide sulfurique étendu : la liqueur se trouble et devient blanche — *plomb*.

Jeannel recommande le procédé suivant pour découvrir le plomb : on fait bouillir 1/2 gramme de l'étain réduit en copeaux dans un excès d'acide azotique étendu avec 1/3 de son poids d'eau, on filtre la liqueur et l'on y ajoute une ou deux gouttes de solution d'iodure de potassium. Si le liquide contient seulement 1/10000 de plomb, il se forme un précipité jaune, ne disparaissant pas lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque. Ce procédé s'applique spécialement à l'essai de l'étain employé pour l'é-tamage.

On ajoute un excès d'ammoniaque : coloration bleuâtre — *cuivre*.

On ajoute une solution de cyanure de fer et de potassium : coloration ou précipité bleu, qui se produit à la température

ordinaire, et lorsqu'il n'y a pas un trop grand excès d'acide azotique — *fer*.

On évapore l'acide azotique libre, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis de l'hydrogène sulfuré, on verse une solution de potasse caustique, on chauffe, on filtre s'il s'est formé un précipité, et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution alcaline : précipité blanc — *zinc*.

A l'aide d'une lampe tirant bien, on chauffe une partie du métal réduit en poudre avec un mélange de carbonate et d'azotate de soude, jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille, on dissout dans de l'eau contenant de l'esprit-de-vin et l'on filtre. Après avoir évaporé et débarrassé de l'esprit-de-vin le liquide filtré, on l'essaie dans l'appareil de *Marsh* (voyez chap. VI. *Acide arsénique*) : il se dépose des taches métalliques au-dessus de la flamme refroidie, — *arsenic*.

Si lors de la recherche de l'arsenic, on obtient sur le filtre, après la fusion et le traitement par l'eau alcoolique, un résidu insoluble, on le reprend par l'acide chlorhydrique et on mélange la liqueur avec de l'hydrogène sulfuré ; si ce réactif donne naissance à un précipité orange, l'*antimoine* est présent.

II. L'**oxyde d'étain** que l'on rencontre dans le commerce sous le nom de *cendres d'étain* est employé comme substance pour polir ; il sert aussi dans la fabrication des émaux et des poteries.

Il contient ordinairement les impuretés qui se rencontrent dans l'étain métallique. Il est fréquemment mélangé avec de l'oxyde de plomb ; pour reconnaître et doser cette substance on peut traiter l'oxyde d'étain par l'acide azotique étendu, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien, puis rassembler, dessécher et peser le résidu, qui doit avoir le même poids que la quantité soumise à l'expérience. Lorsque l'oxyde essayé renferme du plomb, la solution azotique donne avec l'acide sulfurique un précipité blanc, et celui-ci mélangé avec du carbonate de soude, puis chauffé au chalumeau, fournit un grain de plomb. Si l'oxyde d'étain avait été mélangé avec de la craie, en le traitant, comme il vient d'être dit, par l'acide azotique, on obtiendrait une dissolution dans laquelle l'oxalate d'ammoniaque donnerait un précipité blanc. Les autres substances étrangères, comme le gypse, le spath pesant, peuvent être découvertes en faisant bouillir l'oxyde en question avec de la soude caustique, qui dissout l'étain et laisse ces corps sous forme de résidu.

III. Les **sulfates de protoxyde et de bioxyde d'étain** se rencontrent rarement dans le commerce; ils sont préparés par les industriels (teinturiers) qui les emploient. Le mordant de *Bancroft* contient toujours, outre le sulfate de protoxyde d'étain, du chlorure de la même base.

IV. **Protochlorure d'étain, sel d'étain.** Il est complètement soluble dans l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique ou de chlorhydrate d'ammoniaque. D'abord, il contient les impuretés qui proviennent de l'étain métallique et celles que renferme l'acide chlorhydrique. Parmi les premières, l'arsenic est la moins importante, parce que lorsqu'on dissout l'étain, la plus grande partie se sépare, soit à l'état gazeux, soit sous forme de résidu insoluble qui se dépose au fond du vase. Le fer, le cuivre, le plomb et le zinc sont plus importants. Pour isoler ces corps, on dissout le sel d'étain, on ajoute du sulfure d'ammonium et de l'hydrogène sulfuré libre; en abandonnant le liquide pendant longtemps dans un lieu chaud et en agitant fréquemment, le sulfure d'étain, qui s'est d'abord précipité, se redissout, tandis que les autres sulfures métalliques restent à l'état insoluble; on peut les séparer par filtration, les laver et en faire l'analyse qualitative. Dans ce but, on dissout le précipité encore humide dans l'acide azotique, et à une partie de la solution on ajoute de l'ammoniaque caustique: si ce réactif donne naissance à une coloration bleue, c'est l'indice de la présence du *cuivre*. On évapore une autre portion pour chasser l'acide azotique libre, on dissout dans l'eau et l'on ajoute de l'acide sulfurique: l'apparition d'un précipité blanc indique la présence du *plomb*. A une troisième portion, débarrassée par évaporation de la plus grande partie de l'acide azotique libre, on ajoute de l'hydrogène sulfuré, on filtre pour séparer le précipité et l'on mélange le liquide filtré avec de la soude caustique. Si cet alcali donne naissance à des flocons brun-rouge, cela indique la présence du *fer*, et si le liquide séparé de ces flocons produit un précipité blanchâtre, lorsqu'on y ajoute de l'hydrogène sulfuré, la présence du *zinc* est dénotée.

Le protochlorure d'étain est souvent falsifié avec le *sulfate de zinc*. Pour doser le zinc on dissout le sel dans de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, on précipite l'étain par un courant d'hydrogène sulfuré, on filtre, on chauffe, on mélange le liquide filtré avec de la soude caustique, en excès, on chauffe et l'on filtre, s'il se produit un précipité, enfin on fait passer un

courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le zinc à l'état de sulfure. On peut dissoudre celui-ci et précipiter le zinc de la dissolution, d'après la méthode indiquée chap. X. B. pour le dosage de ce métal. Si la recherche des matières étrangères a donné un résultat négatif, la meilleure manière de déterminer la valeur du chlorure d'étain consiste à doser la quantité d'étain qu'il renferme; voyez B. dans ce chapitre.

V. Le **bichlorure d'étain** se rencontre ordinairement dans le commerce sous forme liquide; à l'aide de l'aréomètre ou d'un autre appareil pour la détermination des poids spécifiques, on apprend si le liquide a la concentration désirée. La recherche des métaux qui accompagnent fréquemment l'étain s'exécute comme il a été dit pour le sel précédent. Pour ces corps, de même que pour les substances avec lesquelles ce produit peut être falsifié, la manière la plus directe d'arriver au but qu'on se propose consiste à effectuer le dosage de l'étain (voyez B. dans ce chapitre). Pour découvrir si le chlorure d'étain renferme de l'*acide azotique*, on introduit dans un verre quelques petits cristaux de sulfate de fer pur et on les arrose avec la dissolution: s'il se produit une coloration rouge autour des points de contact des deux matières, c'est l'indice de la présence de l'acide azotique. Il est moins important de savoir s'il contient du protochlorure d'étain, mais on peut être renseigné à ce sujet en ajoutant une solution de bichlorure de mercure, qui, dans le cas de la présence du *sel d'étain*, se transforme en protochlorure et se dépose sous forme d'une poudre blanche, ou bien qui passe à l'état de mercure métallique et donne naissance à une poudre grise insoluble. Du reste, en déterminant, à l'aide des liqueurs titrées, la richesse en étain, on peut aussi être renseigné à ce sujet (voyez plus bas B.).

VI. La **combinaison de bichlorure d'étain et de chlorure d'ammonium** (*Pink-Salt*), est essayée exactement de la même manière que les deux composés précédents. Il est important de doser l'étain qui s'y trouve contenu, soit par les pesées, soit par la méthode des volumes (voyez plus bas B.) parce que sa richesse en chlorure d'ammonium n'est pas toujours la même.

VII. **Stannate de soude**. Il doit être complètement soluble dans l'eau; le sel récemment préparé se dissout plus facilement que celui qui l'est depuis plus longtemps. Si l'on ajoute de l'acide azotique étendu à la dissolution, il doit se produire immédiatement

un précipité, mais il ne doit pas se manifester d'effervescence. Ce dernier phénomène indiquerait la présence du carbonate de soude, et la soude caustique serait dénotée, si le précipité ne prenait pas immédiatement naissance. Plus on peut ajouter d'acide avant qu'il se forme un précipité, plus la combinaison est pauvre en acide stannique. Pour doser la quantité de cet acide, on sursature avec de l'acide sulfurique, on laisse déposer, on décante, on lave le précipité avec de l'eau bouillante, on le rassemble sur un filtre, on le dessèche, on le chauffe au rouge après l'avoir enlevé du filtre et on le pèse. On peut aussi doser la proportion d'étain à l'aide des liqueurs titrées.

On peut rechercher d'autres substances étrangères en procédant comme pour les combinaisons IV et V. Pour découvrir le wolframate (tungstate) de soude, on sature avec de l'acide chlorhydrique et l'on plonge une lame de zinc dans la dissolution; celle-ci devient bleue s'il y a de l'acide wolframique (tungstique). (En Angleterre on prépare ce sel avec des minerais d'étain provenant de gisements qui renferment aussi du wolfram (tungstène), et l'on a essayé de l'introduire dans la fabrication des tissus imprimés.)

L'*arséniat de soude* se rencontre aussi fréquemment, notamment dans le sel préparé en Angleterre; on le découvre facilement à l'aide de l'appareil de *Marsh* (voyez chap. VI). Si l'on veut séparer ce corps, on fond le stannate de soude avec du soufre et du carbonate de soude, on dissout la masse fondue dans l'eau et l'on sépare par le filtre le résidu insoluble; on lave celui-ci, on le dessèche, on l'introduit dans un creuset de porcelaine couvert et l'on chauffe: le sulfure d'arsenic se volatilise, et, en grillant au contact de l'air le sulfure d'étain resté comme résidu, on le transforme en oxyde d'étain et on le pèse sous cette forme (voyez plus loin: dosage de l'étain).

VIII. L'**or mussif** ou *bisulfure d'étain* a un aspect tellement caractéristique qu'il en est rarement soumis à des falsifications.

Caractères des combinaisons de l'étain. Les combinaisons de l'étain sont suffisamment caractérisées par les réactions suivantes: chauffés avec de l'acide azotique, la plupart des composés stanniques donnent naissance à un précipité insoluble d'oxyde d'étain; les sels de protoxyde de même que les sels de peroxyde sont précipités de leurs solutions acides par l'hydrogène sulfuré et les précipités (bruns avec les premiers et jaunes avec les seconds) se redissolvent dans le sulfure

d'ammonium ; enfin, lorsqu'on chauffe sur le charbon une combinaison d'étain mélangée avec du carbonate de soude, elle donne un petit grain métallique malléable, mais il ne se forme pas d'enduit sur le charbon.

§ 80.

Antimoine.

I. L'*antimoine natif* contient quelquefois du *soufre* que l'on peut découvrir, comme dans le plomb et le zinc, en traitant le métal par l'acide azotique, filtrant la solution et ajoutant de l'azotate de baryte, qui donne un précipité de sulfate de baryte ; on y trouve en outre du *cuivre*, du *plomb*, du *fer*. Si l'on oxyde l'antimoine avec de l'acide azotique modérément étendu, ces métaux passent dans la dissolution, et celle-ci donne :

1° Lorsqu'on y ajoute de l'acide sulfurique, un précipité blanc—*plomb* (si du soufre et du plomb existent en même temps dans l'antimoine, il se forme un précipité blanc qui se trouve mélangé avec l'oxyde d'antimoine) ;

2° Lorsqu'on y verse un excès d'ammoniaque, une coloration bleue—*cuivre* ;

3° Lorsqu'on y ajoute du cyanure de fer et de potassium, une coloration et un précipité bleus—*fer*.

Mais l'*arsenic* est la substance étrangère la plus importante. On découvre ce corps en chauffant sur le charbon et à l'aide du chalumeau un petit fragment du métal : s'il se développe une odeur d'ail, c'est l'indice de la présence de l'arsenic. Cet essai est suffisant pour les usages techniques ; mais si l'antimoine doit être employé pour préparer des médicaments, il faut faire une expérience plus exacte, voyez à ce sujet chap. VI, *Acide arsenique*, appareil de *Marsh*, et la distinction de l'arsenic d'avec l'antimoine, dans le chap. III.

II. **Sulfure d'antimoine naturel**, *antimoine sulfuré*, *grauspiessglanz*, *stilbine*. Le minerai débarrassé par fusion de la gangue où il se trouvait contenu et duquel on extrait l'antimoine métallique aussi bien que les autres préparations antimoniques, se rencontre dans le commerce en morceaux entiers ou sous forme de poudre.

Il a une couleur gris-bleu et une structure cristalline rayonnée ; réduit en poudre fine, il est brun-rouge (ce qui le distingue du peroxyde de manganèse, avec lequel il peut être confondu), et est facilement fusible. (Le peroxyde de manganèse ne l'est pas.) Il se dissout complètement dans l'acide chlorhydrique con-

centré et *bouillant*; la dissolution ne doit pas se troubler par le refroidissement (*plomb*). Si on le pulvérise avec plusieurs fois son poids de salpêtre, si l'on introduit peu à peu le mélange dans un creuset chauffé au rouge et si l'on fond le tout, il doit se former une masse blanche (qui est jaune, lorsque le sulfure d'antimoine contient de l'*oxyde de plomb* ou de l'*oxyde de fer*). Sa pureté est fréquemment altérée par l'*arsenic*; on découvre celui-ci en broyant l'antimoine sulfuré avec du carbonate de soude et en fondant le mélange sur le charbon, à l'aide du chalumeau; une forte odeur d'ail révèle la présence de l'*arsenic*. Voyez, du reste, chap. III.

III. Le **perchlorure d'antimoine**, *beurre d'antimoine*, *huile d'antimoine*, en solution acide est employé à quelques usages industriels; il doit constituer une substance liquide, parfaitement transparente (souvent jaunâtre) et de consistance huileuse; lorsqu'on le mélange avec de l'eau, il donne naissance à un abondant précipité blanc (poudre d'Algaroth). Son poids spécifique varie entre 4,2 et 4,5.

IV. **Antimoniate de plomb**, *jaune de Naples*. C'est une poudre pesante, jaune et de composition variable; fondue avec du charbon et du carbonate de soude, elle donne un grain métallique. En solution dans l'acide chlorhydrique, l'antimoniate de plomb donne avec l'acide sulfurique un précipité blanc. Il contient souvent du zinc: pour découvrir ce métal, on dissout la masse dans l'acide chlorhydrique, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur, on filtre pour séparer le précipité, on fait bouillir le liquide filtré et on y ajoute du carbonate de soude, ou bien on le mélange avec un excès de potasse caustique et l'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Dans les deux cas, il se forme un précipité blanc.

Caractères de l'antimoine. Les combinaisons de l'antimoine mélangées avec du carbonate de soude, puis chauffées sur le charbon à l'aide du chalumeau donnent des grains métalliques durs, qui, chauffés dans la flamme extérieure, brûlent en répandant une épaisse fumée blanche. Les solutions des oxydes et des sels donnent avec l'hydrogène sulfuré des précipités de couleur orange, solubles dans le sulfure d'ammonium.

§ 81.

Combinaisons de l'arsenic.

En décrivant les acides (chap. VI), il a été fait mention des acides arsénieux et arsénique, de même à propos des composés

du cuivre, on a indiqué l'arsénite de cuivre. Les autres combinaisons arsenicales employées dans les arts sont les suivantes :

I. **L'arséniat de potasse** est très-vénéneux et très-soluble dans l'eau. Pour découvrir s'il renferme du salpêtre, on ajoute à la dissolution du sel une goutte de solution d'indigo, puis quelques gouttes d'acide sulfurique et l'on chauffe : la couleur bleue disparaît, s'il y avait de l'azotate de potasse. L'arséniat de potasse chauffé au rouge perd environ 10 0/0 d'eau. Mélangé avec un acide (l'acide chlorhydrique, ou l'acide azotique), il ne doit pas donner de précipité.

II. **L'arsénite de potasse** est le plus ordinairement préparé par les industriels qui en font usage ; c'est un sel facilement déliquescant que l'on rencontre peu fréquemment dans le commerce.

III. **Orpiment**, *auripigmentum*, *trisulfure d'arsenic*, *sulfure jaune d'arsenic*. On rencontre dans le commerce deux combinaisons différentes : l'une ne contient que du sulfure d'arsenic, l'autre est un mélange jaune pâle de sulfure d'arsenic et d'acide arsénieux. Ce dernier est désigné dans le commerce sous le nom de jaune royal. Pour savoir si l'on a affaire au premier ou au second de ces produits, on traite la substance avec de l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et l'on chauffe ; l'orpiment pur ne cède que très-peu de matière au dissolvant, mais une grande portion du jaune royal entre en dissolution. La solution donne un abondant précipité jaune avec l'hydrogène sulfuré. Le plus ordinairement on peut découvrir les autres substances étrangères en traitant un échantillon du corps jaune par une solution de soude caustique, dans laquelle le sulfure d'arsenic ainsi que l'acide arsénieux entrent en dissolution, tandis que le sable, l'argile, la craie, etc., restent sous forme de résidu insoluble. Cependant, ce corps dangereux, auquel on substitue tous les jours des couleurs jaunes plus nouvelles et plus vives, sera rarement soumis à des falsifications.

IV. **Réalgar**, *bisulfure d'arsenic*, *sulfure rouge d'arsenic*. Cette substance, à cause de sa couleur caractéristique et de ses propriétés physiques, ne peut pas être soumise à beaucoup de fabrications. Chauffée avec précaution dans un tube de verre fermé par un bout, elle doit se volatiliser complètement.

Caractères de l'arsenic. Toutes les combinaisons de l'arsenic sont volatiles, et mélangées avec du charbon, elles répandent une odeur analogue à celle de l'ail (les vapeurs qui se dégagent sont vénéneuses).

Les solutions acidifiées des acides arsénieux et arsénique sont précipitées en jaune par le gaz hydrogène sulfuré (avec les premières le précipité se forme lentement); le précipité se dissout facilement dans le sulfure d'ammonium et il se volatilise, lorsqu'on le chauffe.

§ 82.

L'or et ses combinaisons.

I. Or métallique. Il faut surtout faire attention à l'argent et au cuivre : on reconnaît le premier au précipité blanc de chlorure d'argent qui se forme, lorsqu'on traite l'or par l'eau régale ; pour découvrir le second on précipite l'or de sa dissolution avec du sulfate de fer et l'on mélange le liquide filtré avec un excès d'ammoniaque : le réactif colore la liqueur en bleu, si le cuivre est présent.

Les alliages d'or et d'argent contiennent quelquefois du *platine*, que l'on y introduit avec intention à la place de l'or. Si la proportion du platine s'élève à 1 p. 100, ou plus, une petite quantité de platine se dissout dans l'acide azotique ; dans ce cas la solution ne paraît pas incolore, mais jaunâtre, et si l'argent en a été séparé par l'acide chlorhydrique, le platine est encore en dissolution, et l'on peut le découvrir dans la liqueur concentrée en ajoutant à celle-ci du chlorure d'ammonium et de l'esprit-de-vin (voyez chap. III).

On trouve aussi fréquemment du platine dans l'or de la Californie : après avoir précipité l'or de la dissolution à l'aide du sulfate de fer, on peut le reconnaître en évaporant le liquide et en mélangeant celui-ci avec du chlorure d'ammonium et de l'esprit-de-vin (voyez chap. III).

II. Chlorure d'or. Le sel cristallisé a une couleur jaune clair, il est déliquescent à l'air humide, il se dissout facilement dans l'eau, ainsi que dans l'éther et l'esprit-de-vin ; la solution colore la peau en rouge. L'or en est précipité par une dissolution de sulfate de fer ; ce réactif sert aussi pour déterminer la proportion d'or contenue dans le chlorure, en employant pour l'expérience une quantité pesée de cette combinaison. (Afin de reconnaître si le sel renferme un chlorure alcalin fixe, c'est-à-dire pour savoir si c'est, par exemple, du chlorure d'or et de sodium, on soumet le chlorure à essayer à l'action de la chaleur : le chlore et l'eau se dégagent, l'or reste comme résidu et l'on traite celui-ci par l'eau distillée.)

III. Pourpre de Cassius (*stannate de protoxyde d'or*). Pour savoir 1° si le pourpre de Cassius ne renferme pas d'autres élé-

ments que ceux qui doivent entrer dans sa composition, et 2° dans quelle proportion ces éléments s'y trouvent contenus, on prend une quantité pesée de la combinaison et on la chauffe au rouge avec trois fois son poids de carbonate de soude; on dissout dans l'eau la masse refroidie, et la partie insoluble lavée avec un peu d'acide chlorhydrique est constituée par de l'or. L'étain est dans la dissolution à l'état de stannate de soude, et on peut l'en séparer en ajoutant à la liqueur de l'acide chlorhydrique et y faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré. Pour la manière de doser l'étain contenu dans ce précipité, voyez B. à la fin de ce chapitre.

La quantité d'eau et de chloro (déterminée par la perte de poids éprouvée par la combinaison soumise à l'action de la chaleur), trouvée dans les pourpres de Cassius analysés jusqu'à présent, est tout au plus égale à 8 p. 100, de sorte que l'acide stannique et l'or métallique réunis s'élèveraient à au moins 92 p. 100. Mais la proportion de l'or est très-variable, et en effet on en a trouvé depuis 24 jusqu'à 79,5 0/0.

IV. *Les liquides les plus employés pour la dorure* sont les suivants : dissolutions de chlorure d'or *a* — dans le bicarbonate de potasse, *b* — dans le phosphate de soude, *c* — dans l'hypo-sulfite de soude, *d* — dans le cyanure de potassium, *e* — dans le prussiate de potasse.

On peut arriver à connaître d'une manière suffisamment exacte la *quantité d'or* renfermée dans une solution de ce genre, en procédant de la manière suivante : on évapore à sec une quantité pesée (ou mesurée) de l'un de ces liquides, on pèse le résidu, on le mélange avec son poids de chlorhydrate d'ammoniaque en poudre, on chauffe dans un creuset de porcelaine, jusqu'à ce que toute l'ammoniaque soit expulsée, on dissout le résidu dans l'eau bouillante et un peu d'acide chlorhydrique, et l'on rassemble sur un filtre la partie non dissoute. Celle-ci ne contient que de l'or sous forme d'une masse spongieuse peu cohérente, et l'on peut, après avoir lavé ce métal pour enlever complètement la partie saline, la dessécher et en déterminer le poids, ou bien elle renferme, indépendamment de l'or, de l'oxyde de fer (provenant du prussiate de potasse); dans ce cas, on introduit le contenu du filtre dans une capsule, on dissout l'or avec de l'eau régale, on mélange la solution avec du sulfate de fer et on rassemble le précipité sur un filtre; on dessèche, et après avoir brûlé le filtre, on pèse

On reconnaît le *dissolvant a* à l'effervescence qui se manifeste lorsqu'on mélange la solution avec un acide. On a affaire au dissolvant *b*, si la partie redissoute de la masse chauffée au rouge, comme il a été dit précédemment, donne un précipité blanc, quand on y verse de l'acide chlorhydrique, du sulfate de magnésie et un peu d'ammoniaque; *c* mélangé avec un acide dégage une odeur d'acide sulfureux; *d* et *e* chauffés avec un acide dégagent l'odeur de l'acide cyanhydrique; en traitant *e* comme il est dit plus haut, on trouve de l'oxyde de fer dans le résidu.

Caractères de l'or. Les combinaisons de l'or fondues sur le charbon avec du carbonate de soude ou du borax et à l'aide du chalumeau, donnent un corps métallique jaune, brillant et malléable, ou bien une petite paillette. Une solution de protochlorure d'étain contenant un peu de bichlorure du même métal donne dans la plupart des dissolutions d'or un précipité brun-rouge, le sulfate de fer y produit un précipité d'or métallique.

De quelques moyens empiriques pour distinguer l'or véritable des alliages métalliques qui ressemblent à l'or.

§ 83. Dans les cas où l'on ne peut pas employer les moyens ordinaires (eau régale), *Altmütter* recommande, notamment pour l'essai des *feuilles d'or*, des *papiers dorés*, des *dorures sur bois*, etc., l'emploi simultanément du mercure métallique et de l'azotate de protoxyde de mercure. Si à l'aide du doigt (qu'il est bon de recouvrir avec un gant) on frotte une gouttelette de mercure métallique sur la surface à examiner, il se produit aussitôt une *tache blanche semblable à de l'argent*, lorsque le métal est de l'*or véritable*, mais si l'on a affaire à de l'*or faux*, il ne se manifeste aucun changement de couleur. Si maintenant on fait tomber une goutte de solution d'azotate de mercure sur la surface métallique, l'*or véritable n'est pas modifié*, tandis qu'avec l'*or faux* (alliage contenant du cuivre et du zinc) on voit apparaître instantanément une *tache blanche* sur la partie humide. La moindre couche d'or appliquée sur un objet métallique quelconque fournit la réaction du mercure métallique, tandis que souvent la présence de l'or ne peut pas être reconnue à l'aide de l'acide azotique, parce que celui-ci, malgré la couche d'or qui recouvre l'objet, dissout le cuivre qui se trouve au-dessous de celle-là.

Avant l'expérience, il faut avoir soin d'enlever les vernis avec un peu d'esprit-de-vin.

Une autre méthode, qui peut aussi s'appliquer à un grand nombre de cas, a été indiquée par *Rössler*. D'après cet auteur, on choisit une pierre de touche un peu dure, on frotte sur cette pierre l'objet à essayer, de manière à y laisser des traces, et l'on mouille celles-ci avec de l'acide azotique. Si les traces disparaissent, la matière qui les a fournies ne contient pas d'or, mais si elles restent en entier, ou seulement en partie sous forme de paillettes ténues, on est certain de la présence de l'or. Pour déterminer approximativement la richesse de l'alliage, on peut avoir préparées d'avance une série de petites lames contenant des quantités différentes et exactement connues d'or et de cuivre, comme celles dont se servent les orfèvres ; on frotte ces lames ou *touchaux* sur la pierre, on traite les traces qu'elles fournissent par l'acide azotique et, en comparant les couches d'or laissées par les différentes traces placées les unes à côté des autres, il est possible de se former une opinion sur la richesse de l'alliage essayé. A l'aide de ce procédé assez connu on doit pouvoir arriver à connaître la proportion de métal précieux à 2 ou 3 karats près.

Manière de distinguer la dorure au feu d'avec la dorure galvanique. D'après *Barral*, on traite l'objet à essayer avec de l'acide azotique pas trop concentré ; celui-ci dissout le métal qui se trouve au-dessous de la couche d'or et, si l'action de l'acide n'a pas été trop vive, l'or se sépare sous forme de petites lamelles peu épaisses. *Si l'objet métallique a été doré à l'aide de la pile, ou si d'une manière générale l'opération a été faite par la voie humide, ces lamelles offrent des deux côtés et avec une égale intensité la couleur de l'or.* Au contraire, si la dorure a été faite au feu, le côté des lamelles qui se trouvait en contact avec le métal a une coloration bruniâtre terne. Les lamelles de la dorure galvanique ne laissent pas passer la lumière, lorsqu'on les regarde par transparence, tandis que celles qui proviennent de la dorure au feu paraissent criblées de petits trous.

§ 84. **Combinaisons du platine.**

Chlorure de platine. On le trouve ordinairement en dissolution sous forme d'un liquide jaune-brun foncé, donnant par l'évaporation une masse brun-rouge soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et qui forme avec les sels de potasse et les sels

ammoniacaux des combinaisons jaunes, difficilement solubles dans l'eau et insolubles dans l'esprit-de-vin. Si l'on mélange la solution alcoolique du chlorure de platine avec du chlorhydrate d'ammoniaque, si l'on filtre et si on lave avec de l'esprit-de-vin, le liquide filtré ne doit pas laisser de résidu salin après qu'on l'a évaporé et qu'on a volatilisé par calcination le chlorhydrate d'ammoniaque ajouté en excès.

Caractère du platine. La solution du platine dans l'eau régale est nettement caractérisée par la propriété qu'elle possède d'être précipitée par le chlorure de potassium ou le chlorhydrate d'ammoniaque; les précipités fournis par ces deux réactifs sont presque insolubles dans l'alcool; chauffés au rouge, ils deviennent gris et ils contiennent du platine spongieux.

B. Dosage et séparation des oxydes du groupe or-étain les uns des autres et des autres bases.

§ 85. On a dit au commencement du chapitre XII que les oxydes de ce groupe sont précipités de leur dissolution acide par l'hydrogène sulfuré, mais que les précipités formés se redissolvent dans le sulfure d'ammonium. Si l'analyse qualitative avait indiqué la présence du cuivre à côté des oxydes de ce groupe, on emploie le sulfure de potassium de préférence au sulfure d'ammonium, mais s'il y a en même temps du mercure, il faut éviter le sulfure de potassium. Si le mélange des sulfures métalliques contient du protosulfure d'étain, on doit pour éliminer ce corps ajouter un peu de soufre au sulfure d'ammonium. Si dans le mélange des sulfures métalliques il se trouve en même temps de l'arsenic et du cuivre, le sulfure d'ammonium ne suffit pas pour effectuer la séparation complète de ce dernier; il faut dans ce cas éliminer l'arsenic en le transformant en arséniate de soude (voyez plus loin : arsenic).

Plusieurs métaux de ce groupe donnent avec quelques autres corps des réactions tout à fait caractéristiques; comme ces réactions sont spéciales à chacun d'eux, on peut les séparer d'avec les autres métaux ou de leurs dissolutions, que celles-ci contiennent seulement les métaux de ce groupe ou bien en même temps des métaux des autres groupes, sans être obligé de commencer par employer le moyen général de séparation, l'hydrogène sulfuré ou le sulfure d'ammonium.

§ 86. **Séparation et dosage du platine.**

Lorsque le platine se trouve dans des alliages avec d'autres métaux, il est souvent un obstacle à la dissolution de ceux-ci par les acides dans lesquels ils sont solubles par eux-mêmes : par exemple, l'argent et le platine ne peuvent pas être séparés par l'acide azotique. Dans ce cas ou dans d'autres circonstances analogues on a recours à l'acide sulfurique, et l'on chauffe dans une capsule de platine, ou bien on fond l'alliage avec du bisulfate de potasse, — dans ces deux cas le platine reste non dissous, — ou bien encore on emploie l'eau régale qui dissout la plupart des métaux (l'argent donne du chlorure d'argent insoluble).

Si l'on a une dissolution contenant du platine, la méthode la plus sûre pour séparer ce métal, et que l'on peut employer dans presque tous les cas, est basée sur l'insolubilité à peu près complète du chlorure de platine et de potassium ou d'ammonium dans l'alcool.

On concentre un peu la dissolution, on sature l'acide libre avec un peu de potasse caustique, puis on y ajoute une solution de chlorure d'ammonium en quantité suffisante pour que l'on soit certain que la précipitation du platine est complète, enfin on verse de l'alcool. Après environ 12 heures de repos, on filtre et on lave bien avec de l'alcool concentré. On dessèche le filtre avec son contenu, puis on l'introduit dans un creuset de porcelaine au fond duquel on a placé quelques petits cristaux d'acide oxalique; on chauffe d'abord doucement, et le creuset étant couvert, à la fin plus fortement et après avoir enlevé le couvercle. Le résidu est du platine métallique.

§ 87. **Séparation et dosage de l'or.**

Comme les sels d'or sont facilement réductibles, on peut séparer ce métal d'avec le plus grand nombre des autres métaux en ajoutant de l'acide oxalique ou du sulfate de fer à la solution acidifiée par de l'acide chlorhydrique, mais débarrassée d'acide azotique. Dans les deux cas on laisse reposer quelque temps le mélange dans un lieu chaud, jusqu'à ce que l'or soit complètement réduit et séparé, on filtre, on lave, on dessèche et l'on pèse, après avoir chauffé au rouge et brûlé le filtre. Nous ferons observer au sujet de cette méthode de séparation que lorsque la solution contient du plomb, de l'argent ou du platine, il est convenable de commencer par séparer ces métaux : le

plomb avec l'acide sulfurique (page 306), l'argent avec l'acide chlorhydrique ou le chlorure de sodium (page 295), (ou bien de séparer par filtration le chlorure d'argent qui s'est formé en opérant la dissolution de la substance) et le platine par le chlorure d'ammonium (voyez § précédent), si l'on a employé l'acide oxalique pour la réduction de l'or. Nous ferons encore remarquer que l'on doit préférer l'acide oxalique au sulfate de fer, si l'on a à précipiter de la dissolution d'autres métaux dont la séparation est rendue difficile par la présence du fer ajouté en grande quantité.

La séparation de l'or d'avec l'argent mérite une mention spéciale, parce qu'elle se rencontre très-fréquemment. Dans ce cas, on se sert du moyen général de séparation des deux groupes auxquels ces métaux appartiennent seulement lorsqu'on y est obligé par la présence d'autres métaux, autrement on emploie toujours un moyen plus direct.

On doit d'abord faire la *dissolution* d'une manière convenable.

1° *Un alliage d'or et d'argent contenant moins de 15 p. 100 d'argent* peut être dissous dans l'eau régale, et la dissolution peut être faite de telle sorte qu'il ne reste que du chlorure d'argent et que tout l'or se dissolve. Les alliages riches en argent donnent une quantité de chlorure d'argent tellement grande, que celui-ci enveloppe l'or et le préserve de l'action du dissolvant. Par conséquent, si l'on connaît la composition approximative de l'alliage, on met cette connaissance à profit pour choisir le dissolvant; mais, si cette composition est tout à fait inconnue, on doit, pour résoudre cette question préliminaire, commencer par exécuter une expérience en petit.

2° *Un alliage d'or et d'argent contenant au moins 75 p. 100 d'argent* peut être réduit en une lame mince, puis dissous dans l'acide azotique pur, l'or reste sous forme de poudre et quelquefois sous forme de particules ressemblant à des débris d'un réseau très-ténu. On favorise la dissolution à l'aide de la chaleur; lorsqu'elle est complète, on étend, on filtre, et l'on pèse l'or après l'avoir desséché. Si l'on veut s'assurer que ce dernier ne contient pas d'argent, on le dissout dans l'eau régale; il ne doit pas se former de chlorure d'argent. Si au contraire il s'en forme, il faut filtrer et l'ajouter à celui qui a déjà été séparé par l'acide azotique.

3° *Les alliages d'or et d'argent, qui contiennent entre 15 et 75 p. 100 d'argent* ne peuvent être traités ni par l'une ni par l'autre.

tre de ces méthodes. On pourrait les dissoudre dans une capsule de platine avec de l'acide sulfurique anglais; mais on n'emploie pas ce procédé, à cause des vapeurs incommodes qui se dégagent et de la perte qui se produit par projection pendant que la masse est en ébullition. On se sert du procédé suivant qui est d'une exécution plus facile. On fond l'alliage dans un petit creuset de porcelaine avec trois fois son poids de plomb mou et pur. La masse fondue traitée par l'acide azotique pur se dissout en laissant de l'or pur pour résidu. On pèse et l'on essaye ce dernier comme dans le cas précédent. On peut effectuer la séparation du plomb et de l'argent, en ajoutant goutte à goutte dans la solution étendue de l'acide chlorhydrique étendu de telle manière qu'il ne puisse plus précipiter le plomb, ce dont on se sera assuré par un essai préliminaire. Il faut éviter de verser ce réactif en excès. On lave le chlorure d'argent et on peut, après l'avoir enlevé du filtre, le fondre dans un creuset de porcelaine et en déterminer le poids. Il contient 75,28 p. 100 d'argent.

4° *La séparation par l'inquartation* a quelque ressemblance avec la dernière méthode (3°), et elle est encore très-employée dans les arts et dans l'industrie; cependant les résultats qu'elle fournit ne sont pas du tout exacts. On commence par déterminer approximativement la composition de l'alliage, puis on le fond avec de l'argent pur; il faut que la quantité de ce dernier métal soit au moins trois fois aussi grande que celle de l'or. Afin de pouvoir opérer la fusion à une température plus basse, on ajoute aussi du plomb et l'on chauffe sur la coupelle, dans laquelle le plomb s'est imbibé lorsque la fusion est achevée. Dans cette opération il se produit toujours une petite perte d'or. A l'aide d'un laminoir on réduit le bouton métallique en une lame mince que l'on plie en forme de rouleau et que l'on dissout dans l'acide azotique pur; l'or reste non dissous sous forme d'un réseau très-ténu.

Ordinairement il contient encore de l'argent.

Les alliages de l'or avec l'argent et le cuivre peuvent, comme les alliages d'or et d'argent, être essayés par les méthodes qui viennent d'être décrites. Dans la première méthode le cuivre reste en dissolution à côté de l'or, dans la seconde et dans la troisième à côté de l'argent, et ces métaux peuvent en être séparés comme il a déjà été dit; mais le cuivre peut être dosé d'après le procédé indiqué page 309. En opérant par l'inquartation

le cuivre passe avec le plomb dans la substance de la coupelle (voyez dosage de l'argent par la coupellation, dans le chapitre précédent).

§ 88. Séparation et dosage de l'étain.

L'étain peut aussi être séparé d'un assez grand nombre de métaux des autres groupes, sans que l'on soit obligé d'avoir recours au moyen général de séparation.

L'étain et les alliages d'étain réduits en limaille, en lames très-minces, etc., puis traités par l'acide azotique (exempt d'acide chlorhydrique) pur d'une densité de 1,3, laissent de l'oxyde d'étain (acide stannique SnO_2), de couleur blanche et insoluble, tandis que tous les autres métaux, qui sont attaqués par l'acide azotique, donnent, excepté l'antimoine, des combinaisons solubles. S'il y a du bismuth à côté de l'étain, ce qui arrive souvent dans les alliages, il faut avoir soin avant la filtration d'étendre la liqueur, non pas avec de l'eau pure, mais avec de l'eau rendue faiblement acide par de l'acide azotique, parce que sans cela il se précipite de l'azotate basique de bismuth : on rassemble l'oxyde d'étain sur un filtre, on le dessèche, après l'avoir lavé, on le sépare du filtre et on l'introduit dans un petit creuset de porcelaine; on brûle le filtre seul sur un couvercle, et, après avoir ajouté la cendre dans le creuset avec l'oxyde d'étain, on chauffe le tout et l'on pèse. Le contenu du filtre renferme 78,62 p. 100 d'étain.

Lorsqu'on a à analyser de l'étain à l'état métallique, il n'est pas possible de le séparer de l'antimoine en procédant comme il vient d'être dit. La séparation des deux métaux l'un de l'autre et d'avec l'arsenic, est indiquée au sujet de l'antimoine. Si le platine et l'or se rencontrent avec l'étain, on ne peut pas non plus effectuer la séparation de ce dernier d'avec ces deux corps en employant l'acide azotique : dans ce cas, on dissout l'alliage dans l'eau régale, on isole l'or et le platine comme il a été déjà dit, et l'on précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré.

Dans les dissolutions des sels d'étain à l'état de protoxyde de même qu'à l'état de bioxyde, l'étain peut, à l'aide de l'hydrogène sulfuré, être complètement précipité sous forme de sulfure, si les liqueurs ont été préalablement acidifiées. Si la dissolution ne contient pas d'autre métal que l'étain, ou si à côté de lui elle ne renferme que des métaux du groupe fer, ou des terres alcalines (voyez page 325), ou des alcalis, ou enfin si les

autres métaux ont déjà été séparés, on peut doser l'étain en le précipitant de la dissolution comme il vient d'être dit. Dans les solutions de l'*oxyde d'étain dans les alcalis* (stannate de soude ou de potasse), préalablement mélangées avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide faible, l'étain peut être précipité à l'état de sulfure, à l'aide de l'hydrogène sulfuré. On fait passer dans la dissolution un courant d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que la liqueur dégage une forte odeur de ce gaz et qu'on ne s'aperçoive plus que le précipité augmente de volume ; on couvre le vase et on laisse reposer, jusqu'à ce que l'odeur d'hydrogène sulfuré ait disparu ; on porte le précipité sur un filtre, on lave, on laisse sécher incomplètement et l'on introduit le filtre humide avec son contenu dans un creuset de porcelaine, on chauffe très-doucement sans couvrir le vase, jusqu'à ce que le soufre s'enflamme, on évite de chauffer trop fort avant que le soufre soit complètement brûlé ; c'est seulement à ce moment que l'on soumet le contenu du creuset à une forte chaleur et toujours au contact de l'air. La masse chauffée (grillée) est de l'oxyde d'étain contenant 78,62 p. 100 d'étain.

Pour doser le *protoxyde d'étain* contenu dans une dissolution à côté du *bioxyde du même métal*, on peut procéder comme il suit : on verse dans un flacon le liquide à analyser débarrassé de l'acide sulfurique qu'il pouvait contenir en excès, on ajoute un morceau d'étain métallique pesé, on remplit complètement le vase et, après l'avoir bien bouché, on abandonne le tout pendant quelque temps. Si l'on a du protochlorure d'étain et du bichlorure d'étain, ce dernier absorbe de l'étain et passe à l'état de protochlorure. On enlève le morceau d'étain, on le lave bien, on le dessèche et on le pèse de nouveau ; la perte de poids correspond à l'étain dissous par le bichlorure (un équivalent de bichlorure d'étain SnCl_2 absorbe un équivalent d'étain pour se transformer en protochlorure SnCl). Par conséquent, la perte de poids qu'éprouve le morceau d'étain fait connaître directement la quantité d'étain qui se trouve dans la dissolution sous forme de bichlorure. Si la quantité totale de l'étain avait été déterminée dans un autre volume du même liquide, on peut en réduisant le résultat obtenu au volume employé pour la dernière détermination, et retranchant le bichlorure d'étain de l'étain trouvé dans la première opération, arriver à connaître la quantité de protochlorure. Cette méthode n'est pas suffisamment exacte pour les recherches scientifiques, mais à cause de

sa simplicité elle doit être recommandée pour les usages techniques.

§ 89. Séparation et dosage de l'antimoine.

L'antimoine métallique se comporte avec l'acide azotique de la même manière que l'étain. Si l'on veut, à l'aide de ce réactif, le séparer des métaux avec lesquels il est allié, l'alliage ne doit pas renfermer d'étain, ou bien, si celui-ci s'y trouve contenu, le résidu laissé par l'acide azotique ne doit pas être considéré comme entièrement formé d'oxyde d'antimoine, et il faut dans ce cas séparer l'oxyde d'étain d'avec ce dernier. La séparation de l'antimoine avec l'acide azotique est moins exacte que celle de l'étain à l'aide du même réactif, cependant cette méthode peut être recommandée pour les usages techniques comme étant d'une exécution rapide et d'une précision suffisante. Le résidu chauffé dans un creuset de porcelaine est de l'acide antimoneux contenant 80,13 p. 100 d'antimoine métallique.

Si l'antimoine se trouve dans une dissolution, on acidifie celle-ci, on l'étend, après y avoir ajouté un peu d'acide tartrique, et l'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, qui précipite du sulfure d'antimoine; avec celui-ci on détermine l'antimoine et en procédant comme il est dit plus bas au sujet de la séparation de l'étain d'avec l'antimoine.

L'antimoine et l'étain peuvent être séparés très-complètement à l'aide de la méthode suivante.

Les alliages de ces métaux sont réduits en petits copeaux, puis arrosés avec de l'acide azotique d'une densité de 1,4; lorsque l'oxydation est terminée, on chauffe le mélange des oxydes pour le débarrasser de l'excès d'acide azotique, et ensuite on lui fait subir une légère calcination. La dissolution, la dessiccation et le chauffage au rouge se font dans un grand creuset de porcelaine. On introduit la masse calcinée dans un creuset d'argent avec environ 8 fois son poids d'hydrate de soude; avec une lessive de soude on enlève ce qui adhère aux parois du creuset de porcelaine; on dessèche au bain-marie le contenu du creuset d'argent, puis on fait fondre le tout. Lorsque la masse est refroidie, on la ramollit avec de l'eau bouillante, on étend la solution laiteuse avec de l'eau et l'on ajoute une quantité d'alcool d'une densité de 0,83 égale au tiers du volume de l'eau. On recouvre le tout et on laisse reposer pendant quelque temps; on verse sur un filtre et on lave avec de l'alcool à 0,83 étendu avec

son volume d'eau, mais à la fin on emploie de l'alcool un peu plus concentré; on continue le lavage, jusqu'à ce que la dernière goutte du liquide qui s'écoule mélangée avec un peu d'acide sulfurique ne soit plus troublée par l'hydrogène sulfuré. Le liquide filtré contient le stannate de soude et ce qui reste sur le filtre est de l'antimoniade de soude.

Dans la dissolution acidifiée par l'acide chlorhydrique ou sulfurique, on précipite l'étain à l'aide d'un courant d'hydrogène sulfuré, et l'on traite le précipité comme il est indiqué § 88.

Avec un mélange d'acide tartrique et d'acide chlorhydrique, on arrose le précipité d'antimoniade de soude, qui se trouve sur le filtre, et on lave celui-ci avec le même liquide étendu, jusqu'à ce que la dernière goutte du liquide acide ne soit plus rougie par l'hydrogène sulfuré, on fait ensuite passer dans la solution un courant de ce gaz qui précipite l'antimoine. Dans le bain d'air (voyez page 18), on dessèche à 100° C. le précipité de persulfure d'antimoine (contenant peut-être un excès de soufre) et on le pèse; on introduit dans un gobelet de verre ce qui peut être facilement séparé du filtre, on pèse le filtre avec ce qui y reste adhérent, et l'on connaît exactement le poids du contenu du gobelet de verre, on verse dans le vase de l'acide azotique concentré exempt d'acide sulfurique et, aussitôt que la masse a perdu sa couleur jaune-orange et qu'on y aperçoit encore des particules jaune-soufre, on ajoute de l'acide tartrique, on étend et l'on filtre. Ce qui reste sur le filtre est constitué par du soufre : on le lave, on le dessèche à 100° C. et on le pèse. Dans le liquide mélangé avec l'acide tartrique, il y a à côté de l'acide antimonique de l'acide sulfurique, que l'on précipite par le chlorure de baryum et que l'on dose d'après la méthode indiquée chap. VI, au sujet de l'acide sulfurique. Du poids du sulfate de baryte on déduit par le calcul la proportion de soufre, on ajoute celui-ci au soufre pesé directement, on retranche la somme du poids du sulfure d'antimoine traité par l'acide azotique et l'on trouve ainsi la quantité d'antimoine contenue dans cette portion; à l'aide de cette donnée, il est maintenant facile de calculer combien il y a d'antimoine dans le précipité tout entier.

Il peut arriver qu'en traitant le sulfure d'antimoine comme il vient d'être dit, l'acide azotique transforme tout le soufre en acide sulfurique, sans laisser de soufre non oxydé; dans ce cas on a seulement à déterminer le soufre en précipitant l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

Si l'on a affaire à de l'étain et à de l'antimoine sous forme d'oxydes, la méthode de séparation reste la même, seulement il est évident que le traitement par l'acide azotique nécessaire pour les métaux, devient dans ce cas inutile.

Les sulfures métalliques peuvent également être oxydés par l'acide azotique et être ensuite séparés comme il vient d'être dit.

§ 90.

Séparation de l'arsenic.

Pour séparer l'arsenic d'avec l'antimoine, que les métaux soient sous forme d'alliage, ou bien que leurs oxydes ou leurs sulfures soient mélangés ensemble, on procède entièrement de la même manière que pour effectuer la séparation de l'étain d'avec l'antimoine. On a les oxydes, ou bien on les a produits par l'action de l'acide azotique concentré : on les dessèche (mais il ne faut pas les chauffer au rouge), on les fond avec de la soude caustique dans un creuset d'argent, on ramollit la masse, on dissout avec de l'eau et de l'alcool, comme il est dit dans le paragraphe précédent et, à l'aide d'un sel de magnésie et d'un sel ammoniacal, on précipite l'acide arsénique de la solution d'arséniate de soude, en suivant les indications données chap. VI, au sujet de l'acide arsénieux.

Si l'étain et l'arsenic se trouvent dans un alliage, ou si les oxydes sont mélangés ensemble, on opère la séparation de la manière suivante : on fond la substance (l'alliage réduit en copeaux très-minces) dans un creuset de porcelaine, avec 5 fois son poids de carbonate de soude sec et autant de soufre, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence et que la masse se soit transformée en un liquide peu épais. On dissout dans l'eau avec le secours de la chaleur et l'on filtre. On mélange le liquide avec de l'acide chlorhydrique et l'on rassemble sur un filtre le précipité qui prend naissance; on le lave, on le dessèche à 100° C. jusqu'à ce qu'il n'éprouve plus de perte de poids et on le pèse. On en chauffe une quantité déterminée dans l'appareil à boule, au milieu d'un courant d'hydrogène sulfuré, comme il est dit dans le chap. VI, au sujet du dosage des acides arsénieux et arsénique; la détermination s'effectue d'après les indications données dans ce même chapitre (voyez page 131).

CHAPITRE XIII.

ADDITION AUX MÉTHODES DE SÉPARATION ET DE DOSAGE DES MÉTAUX.

Wolfram (Tungstène).

§ 91. La manière de reconnaître et de rechercher l'acide wolframique (tungstique) est indiquée dans le chap. III, au sujet de la recherche des acides (voyez pages 75 et 85).

Le dosage du wolfram a acquis une importance technique depuis qu'on le fond avec le fer pour fabriquer l'acier de wolfram¹. La séparation et le dosage de ce métal peuvent être effectués de la manière suivante.

On dissout une quantité pesée de l'alliage dans de l'acide azotique, auquel on a ajouté un peu d'acide chlorhydrique, et l'on évapore à sec au bain-marie. On traite le résidu avec de l'eau acidifiée, avec une petite quantité d'acide chlorhydrique, et, après avoir porté le résidu sur un filtre, on le lave avec de l'esprit-de-vin fort. Ce résidu contient l'acide wolframique. Lorsqu'on a complètement desséché, puis chauffé au rouge la masse jaune-pâle ou jaune-verdâtre (une couleur jaune de rouille dénoterait que du fer est resté dans le précipité), on l'arrose avec de l'ammoniaque et on la laisse digérer pendant longtemps avec cet alcali, qui dissout l'acide wolframique. Si la combinaison renfermait de la silice, celle-ci reste sous forme d'acide silicique. On évapore au bain-marie la solution ammoniacale de l'acide wolframique, et enfin on chauffe au rouge dans un creuset de platine; l'ammoniaque se dégage et l'acide wolframique reste comme résidu, il contient 80,05 p. 100 de wolfram métallique.

¹ On a découvert que le wolfram (tungstène), ajouté à l'acier, augmente dans une proportion considérable la dureté et la ténacité de ce dernier. Le wolfram métallique est un des corps les plus durs de la nature et il communique cette propriété à l'acier quand on le mêle avec l'acier fondu dans la proportion de 2 à 5 p. 100. (*Note du traducteur.*)

CHAPITRE XIV

COMPOSITION DES ALLIAGES MÉTALLIQUES CONNUS ET EMPLOYÉS DANS LES ARTS, POUR SERVIR DE GUIDE DANS LES ANALYSES DES MÉLANGES MÉTALLIQUES ET POUR EN FACILITER L'EXÉCUTION.

A. Alliages contenant du cuivre¹.

I. Laiton.

a. — Laiton rouge.

	Cuivre.	Zinc.	Arsenic.
1. Pinchbeck.	93,6	6,4	
Coussinets d'axes, d'Autriche.	92,5	7,5	
2. Oréide française.	90,0	10,0	
ou.	85,5	14,5	
Alliage de <i>Tournay</i> pour bijoux.	82,54	17,46	
Objets coulés très-déli-cats, feuilles moulées, d'Angle-terre.	86,38	13,61	
L'alliage imité, d'après <i>Halberland</i>	87,0	13,0	
Similor ou or de Mannheim, outre 0,62 0/0 d'étain. . . .	89,44	9,93	
Métal pour boutons, de <i>Tissier</i>	97,0	2,0	1,0
3. Tombac en général.	71,5-91	28,5-9	
Objets dorés, d'après d' <i>Arcet</i> .	82,3	17,7	
Tombac de l' <i>Oker</i> , près Goslar.	85,0	15,0	
Bijoux de Paris, tombac d' <i>Hegermühle</i>	85,3	14,7	
Objets dorés de Hanovre. . .	86,0	14,0	
Tombac rouge de Paris et d' <i>Iserlohn</i>	92,0	8,0	
Tombac rouge de Vienne. . .	97,8	2,2	

¹ Pour la classification des alliages contenant du cuivre, nous nous sommes surtout servi du livre de *C. Bischoff*: Das Kupfer und seine Legirungen (Le cuivre et ses alliages), Berlin, 1865.

	Cuivre.	Zinc.
Tombac en feuilles pour boutons, de Lüdenscheld :		
<i>a</i> — de 3 <i>loths</i> ¹	99,15	0,85
<i>b</i> — de 6 <i>loths</i> ¹	84,21	15,79
4. Poudre de bronze pour lithographes.....	83,99	17,1
Feuilles d'or.....	84,6	15,4
Or en feuilles de Vienne; or commun des bijoutiers; laitton de 9 <i>loths</i> ² , de Lüdenscheld.....	77,9	22,1

b. — Laiton jaune.

5. Laiton propre à être laminé et convenable pour les ouvrages au marteau, Iserlohn et Romilly.....	70,1	29,9	
Laiton de 12 <i>loths</i> ³ , de Lüdenscheld.....	72,73	27,27	
Chryсорin.....	72,0	28,0	
Laiton ordinaire; laitton de 16 <i>loths</i> ⁴ , de Lüdenscheld.	66,6	33,4	
Laitton de <i>Bobierre</i> , pour le doublage des vaisseaux, métal de <i>Muntz</i>	74,62	25,38	
Laitton de mauvaise qualité pour le doublage des vaisseaux.....	59,5	40,5	
Alliage de <i>Gedge</i> , pour le doublage des navires, métal d' <i>Aich</i>	60,0	38,2	Fer. 1,8
Fil de laitton de bonne qualité.....	65,4	34,6	
Fil de laitton mauvais et cassant.....	65,5	32,4	Plomb. 2,1
Fil de laitton mauvais et cassant, de <i>Jemmapes</i>	64,2	33,1	Étain et Plomb. 2,7

¹ Ces désignations indiquent que pour préparer ces alliages on prend, pour

a — 32 *loths* (= 500gr) Cu et 3 *loths* (= 46gr,86) Zn;

b — " " " " et 6 *loths* (= 93gr,72) Zn.

(*Note du traducteur.*)

² C'est-à-dire que l'on prend 32 *loths* Cu et 9 *loths* (= 140gr,58) Zn.

(*Note du traducteur*)

³ C'est-à-dire composé de 32 *loths* Cu et de 12 *loths* Zn. (*Note du traducteur.*)

⁴ C'est-à-dire composé de 32 *loths* Cu et de 16 *loths* Zn. (*Note du traducteur.*)

	Cuivre.	Zinc.
Laiton très-ductile, d'après <i>Storer</i>	54,0	46,0
ou.....	54,9	45,1
6. Laiton propre à être forgé, d'après <i>Mechts</i>	65,0	34,76
ou.....	60,16	39,71
imitations de cet alliage....	60,0	40,0
ou.....	63,5	36,5
ou.....	66,0	34,0
ou, d'après <i>Kessler</i>	58,33	41,77
ou.....	67,54	38,46
7. Chryсорin, d'après <i>Rauchen-</i> <i>berger</i>	66,7	33,3
Métal du prince Robert, ou métal de Bristol.....	75,7	24,3
ou.....	67,2	32,8
ou.....	60,8	39,2
Or mosaïque.....	65,3	34,7
8. Soudure forte de laiton....	33,34	66,66
ou.....	61,25	38,75

c. — Laiton blanc.

1. Métal de Bath.....	55,0	45,0
Platine.....	43,0	57,0
2. Métal pour boutons, de <i>Lüt-</i> <i>denscheid</i>	20,0	80,0
Laiton de <i>Mallet</i> , qui a la propriété de préserver le fer contre la rouille.....	25,4	74,6

III. Laiton ressemblant au bronze.

a. — Alliages analogues au tombac.

	Cuivre.	Zinc.	étain.
1. Tombac français.....	80,0	17,0	3,0
2. Bronze ressemblant à l'or...	89,97	9,96	0,07
3. Bronze ressemblant à l'or, pour bijoux.....	82,0	17,5	0,5

b. — Bronze des statues, bronze moderne.

a. *D'Allemagne* (Analyses faites sous les auspices de la Société prussienne pour favoriser les progrès de l'industrie.)

Statues analysées.

1. Le berger au bord de l'étang dans le nou-

	Cuivre.	Zinc.	Étain.	Plomb.	Fer.	Nickel.	Antim.
veau palais de Potsdam, del'année 1825:							
<i>a</i> , d'après <i>Ziurek</i> .	88,68	1,28	9,20	0,77			
<i>b</i> , d'après <i>Reimann</i>	89,20	1,12	8,86	0,51	0,18		
2. Bacchus, dans le jardin sicilien, à Potsdam, 1830 :							
<i>a</i> , d'après <i>Ziurek</i> .	89,34	1,63	7,50	1,21	0,18		
<i>b</i> , d'après <i>Olshausen</i>	88,23	2,25	7,09	1,63	0,31	0,08	trace.
3. Germanicus, dans la cour de Charlotte, à Potsdam, coulé en 1820 par <i>Hopfgarten</i> :							
<i>a</i> , d'après <i>Tieftrunk</i>	89,78	2,35	6,16	1,33	—	0,27	
<i>b</i> , d'après <i>Reimann</i>	89,30	2,44	6,96	0,62	0,08		
4. Le grand électeur à Berlin, de l'année 1703 :							
<i>a</i> , d'après <i>Finke-ner</i>	89,09	1,64	5,82	2,62	0,13	0,11	0,60
<i>b</i> , d'après <i>Weber</i> .	87,91	1,38	7,45	2,65	—	0,20	trace.
5. Statue de l'esclave, au-dessous du grand électeur :							
<i>a</i> , d'après <i>Rammelsberg</i>	90,55	—	7,50	0,73	0,25	0,40	
<i>b</i> , d'après <i>Finke-ner</i>	88,92	0,48	7,54	1,10	0,06	0,21	0,13
6. Bronze d'Augsbourg, du seizième siècle :							
<i>a</i> , d'après <i>Rammelsberg</i>	89,43	—	8,17	1,05	0,34	0,19	—
<i>b</i> , d'après <i>Hampe</i> .	90,37	—	6,90	2,55	trace.	trace.	0,08
7. Bronze d'anciens tombeaux, aux environs d'Augsbourg, d'après <i>Weber</i>	94,74	0,54	1,64	0,24	—	0,71	0,84
8. Diane, dans le jardin de la cour, à Munich :							
<i>a</i> , d'après <i>Tieftrunk</i>	77,03	19,12	0,91	2,29	0,12	0,43	—
<i>b</i> , d'après <i>Hampe</i> .	76,90	19,69	2,64	2,68	0,17	0,10	—

Statues analysées.	Cuivre.	Zinc.	Étain.	Plomb.	Fer.	Nickel.
9. Figure dans le palais de la cour, à Munich, de l'année 1600:						
<i>a</i> , d'après <i>Sonnenschein</i>	92,88	0,44	4,18	2,31	0,15	—
<i>b</i> , d'après <i>Hampe</i>	91,84	—	5,64	2,46	0,08	0,12
10. Groupe de Mars et Vénus, à Munich, de l'année 1585, d'après <i>Weber</i>	94,12	0,30	4,77	0,67	—	0,48
	β. De France.					
11. Statue équestre de Louis XIV, par <i>Keller</i> , de l'année 1699; haut. 7 mètres, coulée en un seul morceau et du poids de 26311 kilogr. 500.	91,40	5,53	1,70	1,37		
12. Trois autres statues de <i>Keller</i> , à Versailles, contiennent :						
La première.	91,22	5,57	1,78	1,43		
La seconde.	91,30	6,09	1,00	1,61		
La troisième.	91,68	4,93	2,32	1,07		
13. Statue équestre de Louis XV, par <i>Gor</i> , haute de 5 ^m ,5 et du poids de 30000 kil.	82,45	10,30	4,10	3,15		
14. Statue de Henri IV sur le Pont-Neuf, à Paris.	89,62	4,20	5,70	0,48		
15. Statue de Minerve, à Paris.	83,00	14,00	2,00	1,00		
16. Statue de Napoléon, à Paris.	75,00	20,00	3,00	2,00		
17. Bronze de la colonne Vendôme, fait avec des canons pris sur l'ennemi.	89,20	0,50	10,20	0,10		

c. — Compositions pour de petits objets, qui doivent être dorés, d'après d'Arcet.

	Cuivre.	Zinc.	Étain.	Plomb.
1	63,70	33,55	2,50	0,25
2	64,45	32,44	0,25	2,86

	Cuivre.	Zinc.	Étain.	Plomb.
3	77,50	18,00	3,00	1,50
4	78,47	17,23	2,87	1,43
5	78,84	17,30	0,96	2,90
6	78,00	18,00	2,00	2,00
7	70,90	24,05	2,00	3,05
8	72,43	22,75	1,87	2,97

d. — *Fil de laiton et laiton en feuilles.*

Fil d'Angleterre.....	70,29	29,36	0,28	0,17
Fil d'Augsbourg.....	71,89	27,63	—	0,85
Fil d'Hegermühle.....	70,16	27,45	0,20	0,79
Laiton en feuilles, de Jemmapes.....	64,60	33,70	1,40	0,20
Laiton en feuilles, de Stolberg, près d'Aix-la-Chapelle.....	64,80	32,80	2,00	0,40
e. — Métal blanc pour boutons, de Bristol.	57,9	36,8	5,3	
<i>Idem.</i>	61,12	36,11	2,77	
Métal en feuilles de Jackson.....	63,88	30,55	5,55	
<i>Idem.</i>	63,01	35,61	1,39	
f. — Bidery.....	48,50	33,32	6,06	12,12
g. — <i>Nouvel or</i>	58,71	33,03	5,50	2,75

h. — *Potin.*

1. Potin, d'après Berthier.....	71,9	24,9	1,2	2,0
2. Objets coulés, puis tournés, d'Iserlohn.	64,2	34,6	0,2	2,0
ou.....	61,6	35,3	0,6	2,5
3. Objets coulés et dorés, d'Iserlohn....	63,7	33,5	2,5	0,3
ou.....	64,5	32,4	0,2	2,9
4. Roues d'horloges de la Forêt-Noire, d'après Faisst :				
a.....	60,66	36,88	1,35	0,74
b.....	66,06	31,46	1,43	0,88
5. Métal employé comme oréide, d'un poids spécifique de 8,79, d'après Bruns.....	68,21	31,52	0,48	0,24
6. Laiton de l'Oker, dans le Harz, d'après Strenz.....	64,24	37,27	0,59	0,12
			Étain.	Plomb.
i. — <i>Clous pour le doublage des navires.</i>	63,60	25,00	2,60	8,80

k. — *Soudure forte.*

1. Jaune, difficilement fusible.....	53,30	43,10	1,30	0,30
2. Demi-blanche, facilement fusible....	44,00	49,90	3,30	1,20
3. Blanche, très-facilement fusible.....	57,44	27,98	14,58	—

III. Métaux pour pièces de frottement et alliages pour objets coulés, parties de machines, etc.

a. — Alliages de cuivre, de zinc et d'étain.

	Cuivre.	Zinc.	Étain.
1. Alliages pour différentes pièces de locomotives et autres machines à vapeur :			
Pièce qui unit la tige des tiroirs avec l'excentrique dans une locomotive hollandaise.	85,25	2,00	12,75
Métal de frottement pour piston de locomotive, de Seraing.....	89,00	9,00	2,00
Coussinets des essieux des locomotives du chemin de fer du Nord français.....	82,00	8,00	10,00
Métal pour pièces de frottement pour locomotives, d'après <i>Calvert</i> et <i>Johnson</i> , extrêmement dur.....	87,05	5,07	7,88
Coussinets de wagons... ..	78,00	2,00	20,00
<i>Idem</i> , d'un usage presque tout aussi bon, un peu poreux dans la cassure.....	97,20	2,50	—
<i>Lafond</i> , directeur d'une fonderie à Aubin, recommande, après les avoir essayés, les alliages suivants pour locomotives et autres machines :			
Coussinets pour roues motrices, blancs, à grain fin, très-durs, se tournant et se limant bien; cet alliage peut aussi servir pour faire des sifflets de machines à vapeur, lesquels donnent un son très-clair.	80,00	2,00	18,00
Sifflets de machines à vapeur, ayant un son un peu plus obscur.....	81,00	2,00	17,00
Coussinets de bielles, rougeâtres, denses, très-durs; il est nécessaire d'ajouter une plus grande quantité de cuivre, afin de rendre le métal moins cassant, parce que, sans cela, les coussinets se brisent par la pression des bielles.....	82,00	2,00	16,00
Cylindres de pompes, robinets, boîtes pour les valves, de couleur rouge pâle, faciles à limer et à polir.....	88,00	2,00	10,00
Colliers d'excentriques.....	84,00	2,00	14,00
Boîtes à étoupes pour tiges de pistons d'une locomotive belge.....	90,20	6,30	3,50
Pièces de machines, qui sont soumises à des secousses; pistons de cylindres, supports, tiges de pompes.....	74,10	22,20	3,70
Pièces qui doivent être unies au fer par fusion, et y être fixées solidement.....	78,70	15,00	6,30

	Cuivre.	Zinc.	Étain.
Coussinets d'essieux, coussinets de tourillons, colliers d'excentriques.....	83,70	2,10	14,20
	85,50	2,10	12,80
	83,70	7,50	8,80
	67,60	4,40	28,00
Piston à vapeur pour locomotives.....	88,50	8,90	2,60
Boîtes de roues de voitures.....	87,70	2,60	9,70
Écrou d'une vis forte.....	86,20	2,40	11,40
2. <i>Racle</i> , ou couteau servant à enlever l'excès de couleur des rouleaux des machines à imprimer le coton, en France et en Angleterre, d'après <i>Berthier</i>	80,50	10,50	8,00
<i>Idem</i> , de Dresde, très-élastique, peu attaqué par les couleurs, jaune de laiton; blanc et très-cassant après avoir été fondu une seconde fois.....	85,80	9,80	4,90
3. Pelles moulées.....	50,00	33,60	16,40
4. Métal de <i>Jackson</i> , pour feuilles, qui doivent être découpées et estampées, et qui, par conséquent, doivent être très-malléables. ou.....	71,10 71,10	24,40 27,70	4,50 1,20
5. Roues dentées.....	88,80	2,70	8,50
6. Poids de précision, étuis de mathématiques, fléaux de balances.....	90,00	2,00	8,00
7. Alliage pour mesures et autres instruments de mathématiques, proposé par la commission anglaise pour la fixation du nouveau <i>standard-yard</i> , parce qu'il est moins influencé que les autres métaux par les différences de température.....	82,10	5,10	12,80
8. Alliages pour objets coulés plus délicats et articles de luxe, connu sous le nom d'or de <i>Mannheim</i> , d'un jaune très-vif.....	79,10	7,80	13,10
ou : <i>similor</i> , d'un beau jaune-rouge, d'après <i>Prechtl</i>	83,70	9,30	7,00
Or commun des bijoutiers.....	77,20	7,00	15,80
S'il doit acquérir un beau poli, on remplace l'étain par un mélange de plomb et d'antimoine, dont la proportion n'est pas indiquée.			
Alliage considéré comme tombac.....	89,00	5,50	5,50
9. Petite monnaie, en France depuis 1852, en Suède depuis 1855.....	95,00	1,00	4,00
En Danemark, depuis 1856.....	90,00	5,00	5,00
Bronze des médailles.....	97,00	2,00	1,00
Dans quelques cas, le zinc manque complètement, et il est remplacé par du plomb ou de l'antimoine.			

	Cuivre.	Plomb.	Étain.
10. Pièces de machines, coussinets : On fond le cuivre, puis on ajoute l'étain, et enfin le plomb.....	66,70	18,70	14,60
11. Boules de soupapes et autres pièces sur les- quelles on a à faire des soudures avec la soudure forte; malléable, rouge, à grains fins, d'après <i>Lafond</i>	87,00	1,00	12,00
12. Sifflets de machines à vapeur.....	30,00	2,00	18,00
Enfin, l'alliage suivant devrait être placé ici à cause de sa composition quantitative; cependant il ne contient ni zinc ni étain, mais ces métaux sont remplacés par du plomb et de l'antimoine :			
13. Métal pour miroirs.....	80,84	8,43	9,04

b. — Alliages de cuivre, de zinc, d'étain et de plomb.

	Cuivre.	Zinc.	Étain.	Plomb.
14. Différentes pièces de machines, coussinets, colliers d'excentriques.....	74,50	8,90	9,50	7,10
Métal pour pièces de frottement, de <i>Stephenson</i> , pour locomotives.....	79,00	5,00	8,00	8,00
Piston à vapeur de locomotives.....	84,00	8,40	2,90	4,70
Appareils d'échappement; entretoises de la porte de la boîte à feu.....	90,50	5,40	2,70	1,40
Objets qui ont à supporter une forte élévation de température, d'après des expériences faites en Belgique.	90,70	5,30	2,70	1,30
Pièces diverses, employées dans la construction des machines.....	74,00	1,00	10,00	15,00
<i>Idem</i> , d'une belle couleur d'or, d'un très-bon usage.....	74,00	10,00	1,00	15,00
<i>Idem</i> , un peu plus dures, qui promettent d'être d'un excellent usage...	70,00	10,00	10,00	10,00
Objets qui ont à supporter des secousses et un frottement très-énergique, d'après <i>Lafond</i>	83,00	1,50	15,00	0,50
15. Clous pour le doublage des navires, qui résistent à l'influence de l'eau, d'après <i>Percy</i>	63,60	24,60	2,60	8,70
Au contraire, ceux qui sont composés, de.....	52,70	41,20	—	4,70
sont fortement attaqués par l'eau de mer.				
16. Polissoirs de Genève, qui servent pour appliquer le rouge d'Angleterre sur les petits objets métalliques que l'on veut polir et qui sont de couleur blanc d'argent, d'après <i>Vogel</i> .	64,40	80,00	17,60	8,60

	Cuivre.	Zinc.	Étain.	Plomb.
<i>Vogel</i> a imité cet alliage en employant des proportions différentes des mêmes métaux ; il fit fondre ceux-ci sous une couche de borax, et les coula en forme de lingots. Les alliages qu'il désigne comme les plus convenables pour faire des polissoirs sont blanc-jaunâtre, très-cassants et tellement durs qu'ils rayent l'acier fondu doux. Il recommande notamment :	57,10	7,10	28,60	7,10
	61,50	7,70	30,80	—
	61,50	—	30,80	7,70
	72,70	—	18,20	9,10
17. Bidery, de vases des Indes orientales.....	48,50	32,80	6,60	12,10
18. Métal de cloches de <i>Thompson</i>	80,00	5,60	10,10	4,30
19. Bronze chinois pour garnitures, blanc comme du nouvel argent, susceptible d'acquérir un beau poli ; il est très-durable et se moule bien..	72,50	14,30	4,70	18,50
20. L'alliage suivant, pour coussinets d'essieux, colliers d'excentriques, boîtes, valves de tiroirs, etc., dans lequel le zinc est remplacé par l'antimoine, a été éprouvé par l'usage qui en a été fait pour les locomotives belges.....	80 00	2,00	16,00	2,00

Antimoine.

c. — Alliage contenant du fer.

	Cuivre.	Plomb.	Anti- moine.	Nickel et Fer.
21. Les garnitures des pilons du moulin à poudre de Lauterthal, faites avec un alliage de la fonderie d'Altonau, avec addition de cuivre micacé (de là le nickel qui s'y trouve contenu), n'avaient pas une dureté égale dans toutes leurs parties, et il est possible que ce soit par suite de cette dernière circonstance qu'elles ont donné lieu à des explosions fréquentes, qui du moins ne se sont pas reproduites depuis que l'on a remplacé cet alliage par du bronze. On y trouve.....	64,90	11,10	19,30	5,50
22. Métal pour coussinets d'axes moteurs, dans des locomotives anglaises et belges.....	89,00	Zinc. 7,80	Étain. 2,40	Fer. 0,80
23. Métal pour coussinets de tourillons,				

	Cuivre.	Zinc.	Plomb.	Fer.	
de Rothchütte, dans le Harz, d'après <i>Blaud</i>	81,17	15,20	14,60	0,90	
	Cuivre.	Zinc.	Étain.	Plomb.	Fer.
24. Coussinets d'essieux d'une locomotive anglaise, qu'une expérience de plusieurs années a signalés comme étant d'une excellente durée....	73,50	9,50	9,50	7,50	0,50
25. Cercles de pistons pour locomotives, de <i>Stephenson</i> ... On doit d'abord (d'après <i>Miltentzwei</i>) fondre ensemble les trois métaux facilement fusibles, puis y ajouter le cuivre fondu avec le fer; en opérant ainsi on obtient un métal très-dense, à structure homogène et finement granuleuse; si au contraire on ajoute les métaux au cuivre les uns après les autres, ils (notamment le plomb) se combinent mal avec ce dernier.	84,00	8,30	2,90	4,30	0,40
26 Coussinets de tourillons, d'après <i>Stolber</i> , très-vantés...	72,40	20,90	4,70	1,50	0,50

IV. Alliages dans lesquels le cuivre et l'étain dominent.

a. — Métaux des cloches et analogues.

	Cuivre.	Étain.				
Métal de cloches, le meilleur mélange.....	78-80	22-20				
Autre mélange.....	60,00	40,00				
Timbres d'horloge de Suisse, extrêmement sonores, très-cassants, presque blancs.....	75,20	24,80				
Grosses cloches, sonnettes d'appartements, cymbales, d'Iserlohn.....	80,00	20,00				
Cloche de Reichenhall, datant de 300 ans, densité 8,7..						
Métal de cloches, blanc, ayant le timbre de l'argent....	40,00	60,00				
Cloches de clocher, tam-tams, cymbales d'Allemagne....	78,00	22,00				
Une grosse cloche d'un clocher de Reichenhall, datant de 600 ans, d'un poids spécifique de 9,1.....	76,20	23,80				
Timbres d'horloges d'Iserlohn.....	75-73	25-27				
	Cuivre.	Étain.	Plomb.	Zinc.	Fer.	Argent.
Cymbales turques, d'après <i>Fleck</i> , poids spécifique, 8,94.....	78,55	20,28	0,54	—	0,18	—

	Cuivre.	Étain.	Plomb.	Zinc.	Fer.	Argent.
Petites cloches d'Iserlohn.	60,00	35,00	—	5,00	—	—
Deux cloches du douzième siècle, de Rouen, qui devraient contenir de l'argent.	76,10 71,00	22,30 26,00	— —	1,60 3,00	1,60 3,00	—
Sonnettes d'appartements d'Iserlohn.	71,43	26,40	—	2,17	—	—
Ancienne cloche, d'après Reichart, l'argent ne s'y trouve que par hasard..	71,48	23,59	4,04	—	—	0,13
Deux cloches du carillon de Darmstadt, coulées en 1670 par Peter Enomy.	73,94 72,52	21,67 21,06	1,19 2,14	Nickel. 2,11 2,66	0,17 0,15	Arsenic. trace. trace.

b. — Métaux des canons.

	Cuivre.	Étain.	Zinc.	Plomb.	Fer.
Bronze des bouches à feu en général.	89,30 91,70	10,70 8,70	— —	— —	— —
Métal des canons français.	90,10	9,90	—	—	—
Bouches à feu de Prusse.	90,90	9,10	—	—	—
Pièces de huit.	91,66	8,33	—	—	—
Formule anglaise.	91,74	8,26	—	—	—
Canons analysés par Reichelt.	75,76 89,23 89,26 90,73	3,14 10,77 5,50 9,27	17,49 — 1,35 —	3,60 — 3,89 —	— — — —
Canons des frères Keller, en France, aussitôt après la guerre de Trente ans.	91,50	7,80	0,70	} Indépendamment de petites quantités de bismuth, d'arsenic, de plomb et de fer.	}
Idem, d'un autre fondeur du même temps.	86,00	11,10	2,90		
Tous les deux ajoutaient en outre un flux qui contenait un peu de bismuth, d'arsenic et de plomb.					
Mortiers de Cochinchine, d'après Roux; alliage très-tenace, rouge-jaune, ressemblant à l'or mat.	88,10	3,20	7,10	—	1,60
Canons chinois, d'après Roux.	71,20	—	27,40	—	1,40
Canons de Cochinchine (traces d'arsenic).	77,20	3,40	5,00	13,20	1,20
Coulevrine de Cochinchine (traces d'arsenic).	93,20	5,40	—	—	1,40

c. — Métaux des miroirs.

	Cuivre.	Étain.	Zinc.	Arsenic.	Platine.
Métal de miroir, d'après la formule Cu^4Sn	68,21	31,70	—	—	—
Miroir de télescope, de <i>Mudge</i> ...	68,82	31,18	—	—	—
Excellent miroir concave, d'après <i>Ladwig</i>	69,00	28,70	—	trace.	—
Miroir, d'un bel éclat, faiblement jaunâtre.....	50,00	28,60	21,40	—	—
Métal de miroir de <i>Little</i>	65,00	30,80	2,20	1,90	—
Métal de miroir.....	66,20	33,10	—	0,70	—
ou, d'après <i>Edwards</i>	64,00	32,00	—	4,00	—
<i>Idem</i> , imité, très-blanc et très-éclatant.....	63,30	32,10	—	1,60	—
ou.....	69,80	25,10	2,60	2,40	—
Métal de miroir de <i>Cooper</i> (le prix élevé du platine pourrait s'opposer à l'emploi général de cet alliage).....	57,80	27,30	3,60	1,20	10,80
Métal de <i>Richardson</i> , pour réflecteurs.....	65,30	30,00	0,70	2,00	Argent. 2,00
Métal de miroir de <i>Sollit</i> , réfléchissant bien la lumière; en ajoutant de l'arsenic pendant la fusion on peut empêcher l'oxydation de l'étain.....	64,60	31,30	Nickel. 4,10	traces.	—
Métal de miroirs de Chine, d'après <i>Elsner</i>	80,80	—	Plomb. 9,10	Antimoine. 8,40	—

d. — Bronze des médailles.

	Cuivre.	Étain.
Les proportions les plus convenables sont, d'après <i>Dumas</i> , entre.....	93,50	6,50
et.....	90,10	9,90
en moyenne.....	92,00	8,00

e. — Bronzes pour pièces de machines.

Appareils d'échappement, marteaux de monteur pour locomotives, d'après <i>Lafond</i> ; ils peuvent être forgés comme le cuivre pur; l'addition de l'étain empêche qu'il ne se forme des boursouffures lorsqu'on coule cet alliage.....	98,04	1,96
<i>Eisler</i> recommande l'alliage suivant à la place du laiton pour la confection des différentes pièces des machines et comme soudure forte pour le cuivre.....	94,10	5,90

	Cuivre.	Étain.
Cet alliage est jaune d'or, plus élastique que le laiton ou le cuivre, presque aussi dur que le fer forgé; il fond plus facilement et donne un liquide moins consistant que le laiton.		
Roues dentées.....	91,30	8,70
Pelles moulées et coussinets d'essieux pour wagons de voyageurs, recommandés par <i>Köchlin</i> , de Mulhouse..	90,00	10,00
Coussinets d'essieux pour wagons de voyageurs et locomotives, à Seraing, d'après <i>Schmidt</i>	86,00	14,00
Boîtes de roues de voitures.....	84,00	16,00
Étampes pour bijoutiers, donnant des contours très-nets.	83,30	16,70
Un coussinet de tourillon de Rothehütte, dans le Harz, contenait, d'après <i>Blauel</i>	81,74	15,24
	Plomb.	Fer.
en outre.....	1,46	0,88

V. — Nouvel argent (Neusilber) et analogues.

a. — Cuivre et nickel.

	Cuivre.	Nickel.
Monnaies américaines.....	82-85	18-15
Monnaies belges.....	75,00	25,00

b. — Nouvel argent proprement dit.

	Cuivre.	Zinc.	Nickel.
Formule générale pour le nouvel argent.....	55,00	25,00	20,00
ou, d'après <i>R. Wagner</i>	50,66	19,31	13,18
Nouvel argent de Chine, d'après <i>Keferstein</i>	26,30	36,80	36,80
<i>Idem</i> , de Chine, d'après <i>Fyfe</i> , moins bon.....	43,80	40,60	15,60
Toutenague chinois, très-bon pour le moulage, très-fusible, mais dur, difficile à laminier; sa couleur ressemble à celle de l'ambre.....	45,70	39,90	17,40
A Sheffield, on prépare quatre sortes de nouvel argent pour lesquels on prend :			
1° Articles ordinaires, fils; assez jaune.....	59,30	25,90	14,80
2° Blanc comme l'argent à 75 $\frac{0}{10}$, d'un bel aspect; pour passementiers.....	55,20	24,10	20,70
3° Électrum, reflet bleuâtre, ressemble à l'argent poli; il se ternit moins que celui-ci; il est aussi bon que le meilleur nouvel argent de Chine; 8 Cu., 3 $\frac{1}{2}$ Zn., 4 Ni.....	51,60	22,60	25,80
4° Composition difficilement fusible, la plus riche en nickel, qui peut être travaillée à froid; d'un bel aspect; 8 Cu., 3 $\frac{1}{2}$ Zn., 6 Ni.....	45,70	20,00	34,30
Toutenague, facilement fusible, dur, difficile à laminier, pour objets moulés, ordinaire; 8 Cu., 6 $\frac{1}{2}$ Zn., 3 Ni.....	45,70	37,20	17,10

	Cuivre.	Zinc.	Nickel.
A Berlin on emploie, d'après <i>Schubarth</i> :			
<i>Prima</i>	52,00	26,00	22,00
<i>Secunda</i>	59,00	30,00	11,00
<i>Tertia</i>	63,00	31,00	6,00
Le nouvel argent français contient, d'après d' <i>Ar-</i> <i>cet</i>	50,00	31,30	18,70
ou, d'après le même.....	50,00	30,00	20,00
Pour préparer le nouvel argent français, il faut, d'après de <i>Chaval</i> , 3 1/2 Cu, 1 1/2 Zn chinois, 1 Ni.....	58,30	25,00	16,70
Nouvel argent de Vienne, d'après <i>Gersdorff</i> :			
Pour cuillères et fourchettes, se prépare avec 2 Cu, 1 Zn, 1 Ni ; il n'est pas très-blanc, mais il est dur et ne se ternit pas.....	50,00	25,00	25,00
Pour garnitures de couteaux et de fourchettes, mouchettes, ressemble à l'argent à 75 0/0 :			
5 Cu, 2 Zn, 2 Ni.....	55,60	22,20	22,20
Pour objets laminés, facile à travailler, a la plus grande analogie avec l'argent : 3Cu, 1Zn, 1Ni.	60,00	20,00	20,00
ou, également convenable pour être laminé :			
60 Cu, 25 Zn, 20 Ni... ..	57,10	23,80	19,10
Espèces allemandes.....	54,00	28,00	18,00
ou.....	54,40	29,10	16,50
Les alliages préparées par <i>Fricke</i> exigent :			
1. 10 Cu, 7 Zn, 7 Ni, blanc-jaune, peu ductile.	55,50	39,00	5,50
2. 10 Cu, 5 Zn, 7 Ni, jaune pâle, mais ductile.	62,50	31,20	6,30
3. 8 Cu, 5 Zn, 3 Ni, semblable à l'argent, dur, très-tenace et malléable, se ramollissant par la trempe.....	50,00	18,80	31,20
4. Ayant la couleur et l'éclat de l'argent à 75 0/0, plus dur que ce dernier ; il a les caractères du précédent.....	53,40	29,10	17,50
Alfénide.....	59,00	30,00	10,00

c. — Cuivre, étain et nickel.

	Cuivre.	Étain.	Nickel.
Pour objets coulés.....	52,50	28,80	17,70
Pour coussinets de tourillons.....	50,00	25,00	25,00

d. — Autres mélanges dont les éléments principaux sont constitués par les métaux du nouvel argent.

Packfong de Chine, la meilleure espèce,
vendu en Chine pour 1/4 de son poids
d'argent. Exportation défendue ; poids

	Cuivre.	Zinc.	Nickel.	Fer.			
spécifique, 8,432; il prend un beau poli; il contient, d'après <i>Fyfe</i>	40,40	25,40	31,60	2,60			
Blanc, mais dur et assez cassant; d'après <i>Gersdorff</i> il faut, pour le préparer, 20 Cu, 10 Zn, 10 Ni, 1 Fe.....	48,80	24,40	24,40	2,40			
Pour objets qui doivent être soudés, blanc, cassant et dur; il faut, pour le préparer, d'après <i>Dumas</i>	53,00	23,00	22,00	2,00			
Maillechort de Paris, densité, 7,18, contient, d'après <i>Henri</i>	65,40	13,40	16,80	3,40			
ou, contenant aussi un peu de fer.....	66,60	13,60	9,30	trace.			
Alfénide, d'après <i>Rochet</i> , mauvais, pour services de table.....	59,10	30,20	9,70	1,00			
Nouvel argent de Sheffield, très-élastique.....	58,20	25,50	13,30	3,00			
Alliage qui doit ressembler au nouvel argent : 2 Cu, 1/4 Zn, 1 Ni, 1 Fe.....	47,10	5,90	23,50	23,50			
Cela n'est pas du tout vraisemblable, parce que l'alliage serait très-peu fusible et cassant; il est aussi très-probable que cette grande quantité de fer ne s'allierait pas avec le nouvel argent.							
Nouvel argent anglais, un peu plus jaune que l'allemand; il contient, d'après <i>Smith</i>	60,00	17,80	18,80	3,40	Cobalt.		
Nouvel argent anglais très-élastique, d'après <i>Elsner</i>	57,00	25,00	15,00	3,00			
Cuivre blanc de Suhl, pour garnitures d'armes, d'après <i>Keferstein</i>	40,40	25,40	31,60	2,60	Étain.		
Objets coulés, chandeliers, éperons, etc. : 2 Cu, 1 Zn, 1 Ni, 0,12 Pb.....	48,50	24,30	24,30	2,90	Plomb.		
ou, 5 Cu, 2 Zn, 2 Ni, 0,18 Pb.....	54,50	21,80	21,80	1,90			
Objets coulés qui doivent être soudés, d'après <i>Gersdorff</i>	57,00	20,00	20,00	3,00			
Nouvel argent, ressemblant beaucoup à l'argent.....	57,80	27,10	14,30	0,80			
Objets coulés, d'après <i>Karmarsch</i> , préparés avec : 60 Cu, 20 Zn, 20 Ni, 3 Pb.....	58,30	19,40	19,40	2,90			
	Cuivre.	Zinc.	Nickel.	Fer.	Plomb.	Étain.	Antim.
Un nouvel argent de Sheffield.....	57,10	19,00	19,00	3,00	1,90	—	—
Alliage ressemblant à l'argent.....	55,00	17,00	23,00	3,00	—	2,00	—
Nouvel argent de <i>Toucas</i> , à Paris.....	35,70	7,10	28,60	7,20	7,10	7,20	7,10

VI. Alliages du cuivre avec les métaux nobles.

1. Cuivre et argent, monnaies d'argent, argent employé pour la vaisselle, l'argenterie et la bijouterie, soudure d'argent, etc.

a. — Monnaies d'argent allemandes.

	Quantité d'argent fin contenue dans 100 parties.
Florin, de la convention de Munich de 1837, pour l'Allemagne du Sud.....	90 0/0
Petite monnaie de la convention de Munich, de 1837, pour l'Allemagne du Sud.....	33,5 0/0
Convention générale allemande de 1838. Pièce de 2 thalers.....	90 0/0
<i>Idem.</i> Pièce de 1 thaler.....	95
Pièces de 2 marcs, Hambourg.....	75
1/6 de thaler.....	52,09
1/3 de thaler, Saxe.....	52,09
1/6 de thaler et 1/2 thaler, Hesse, Hanovre, Saxe.....	52,09 0/0
Petite monnaie 1 et 1/2 groschen, Prusse.....	22,2
— — Saxe.....	22,9
— — Hesse-élector.....	31,25
— — Allemagne du Sud.....	33,33
Thaler de Hanovre, de 1839.....	99,3
Speciesthaler, Brême.....	84,39
1/3 de thaler, Oldenbourg.....	62,51
1/12 de thaler, Oldenbourg, Birkenfeld.....	37,50
4 schellings, Hanovre.....	50,00
Monnaies d'Autriche, speciesthaler.....	83,34
Pièces de 30 kreutzers.....	62,51
— 20 — 	58,34
— 10 — 	54,17
— 10 — de 1848.....	50,00
<i>b. — Monnaies d'argent françaises et belges.....</i>	90,00
<i>c. — Monnaies d'argent suisses.....</i>	90,00
Pièces de 1 franc et de 2 francs, nouvelles....	80,00
<i>d. — Monnaies d'argent anglaises.....</i>	92,50
<i>e. — Roubles de Russie.....</i>	88,70
<i>f. — Monnaies nationales d'argent de Hollande....</i>	89,30
Ruyter d'argent de Hollande.....	93,69
<i>g. — Titre légal de l'argent employé pour la vaisselle, l'argenterie et la bijouterie.</i>	
Prusse, Saxe, Hanovre.....	75,00
Autriche, Bavière, Danemark.....	81,25
Suède.....	82,81

		Quantité d'argent fin contenue dans 100 parties.			
France et Belgique.	1. Vaisselle et argenterie.....	95,00			
	2. Bijouterie.....	80,00			
Angleterre.....		92,50			
		Argent.	Cuivre.	Zinc.	Étain.
h. — Soudure d'argent, ferme	1.....	57,10	28,60	14,30	—
	— 2.....	66,70	23,30	10,00	—
	— 3.....	66,30	25,70	11,00	—
	— 4.....	50,00	33,40	16,60	—
	— molle 1.....	68,80	23,00	8,20	—
	— 2.....	67,10	22,40	10,50	—
— 3.....	48,30	32,30	16,10	3,30	
i. — <i>Alliages de Ruolz, comme succédanés de l'argent :</i>		Argent.	Cuivre.	Nickel.	
		1....	28,20	44,50	27,30
		2....	25,80	40,80	33,40
		3....	20,00	50,00	30,00
k. — <i>Alliages d'Abel pour filigrane et plaqué.</i>		Argent.	Cuivre.	Cadmium.	
1	980	15	5	
2	950	15	35	
3	900	18	82	
4	800	20	180	
5	666	—	334	
6	666	25	309	
7	666	50	284	
8	500	50	450	

2. Cuivre et or.

a. — Monnaies d'or allemandes.

	Quantité d'or fin dans 1000 parties.
Souverains d'or d'Autriche.....	916,66
Frédéric d'or de Prusse, de 1764 à 1821.....	906,25
— — depuis 1821.....	902,77
Augustes d'or de Saxe.....	902,77
Pièces de 10 et de 5 florins de Bade.....	902,77
La plupart des autres monnaies d'or allemandes.....	890-900
Ducats de Hambourg.....	937,50
Ducats d'or de Bade, et la plupart des monnaies d'or de Bavière.....	937,50
Florins d'or de Bavière, de 1803.....	777,77
Nouvelles couronnes d'or de 1857.....	900,00
b. — <i>Ducats de Hongrie</i>	989,58
Ducats de Hongrie, de 1765 et de 1806.....	886,11
c. — <i>Ducats de Hollande</i>	937,50

Quantité d'or fin dans
1000 parties :

d. — Monnaies d'or anglaises.....	916,66		
e. — Monnaies d'or russes, la plupart.....	916,66		
Specieducats de 1700, de Russie.....	968,75		
Ducats de Saint-André, de 1718, de Russie...	781,25		
Ducats impériaux de 1797, de Russie.....	986,11		
f. — Monnaies d'or françaises, pièces de 20 et 40 fr.	900,00		
Monnaies d'or belges, pièces de 20 et 40 francs..	900,00		
g. — Monnaies d'or américaines.....	899,22		
h. — Or pour bijoux et ustensiles d'or.			
Autriche. 1.....	326,00		
— 2.....	546,00		
— 3.....	767,00		
— or à 6 karats pour petits ouvrages.....	275,00		
Angleterre.....	917,00		
France, Belgique. 1.....	920,00		
— 2.....	840,00		
— 3.....	750,00		
Prusse. 1.....	333,00		
— 2.....	583,00		
— 3.....	750,00		
Or dit de Nuremberg (55 argent, 889 cuivre).....	55,00		
i. — Soudures d'or.			
Pour ouvrages fabriqués avec de l'or à 14 karats (= or à 583,33 millièmes) et à un titre plus élevé.			
	Cuivre.	Argent.	Or.
8 parties de cuivre, 9 d'argent, 16 d'or.....	24,20	27,30	48,50
1/2 partie de cuivre, 1/2 d'argent, 2 d'or à 18 karats (= or, à 750 millièmes).....	33,40	16,60	50,00
3 parties d'or à 14 karats et 1 partie d'argent à 75 0/0.....	37,50	18,75	43,75
2 parties d'or à 14 karats et 1 partie d'argent à 75 0/0.....	26,10	25,00	38,90
9 parties d'or à 18 karats et 2 parties d'argent fin, 1 de cuivre.....	27,10	16,70	56,20
12 parties d'or à 18 karats et 7 parties d'argent fin, 3 de cuivre.....	27,20	31,80	40,90
3 parties d'or à 18 karats et 2 parties d'argent fin, 1 de cuivre.....	29,20	33,30	37,50
Pour ouvrages d'or de moindre valeur :			
2 parties de cuivre, 1 d'or.....	67,70	—	33,30
2 parties d'argent, 1 d'or.....	—	67,70	33,30
Parties égales d'or à 14 karats et d'argent à 75 0/0.	33,30	37,50	29,20
1 partie d'or à 18 karats, 2 d'argent, 1 de cuivre.	31,30	50,00	18,70
Soudure très-difficilement fusible pour les ouvra- ges qui doivent être émaillés.....	25,00	7,00	68,00
ou, 16 parties or à 18 karats, 3 d'argent, 1 de cuivre.....	25,00	15,00	60,00

3. Cuivre et platine.

		Platine.	Cuivre.	Zinc.
Alliages ressemblant beaucoup à l'or.	1.....	57,69	38,46	3,85
	2.....	66,66	29,16	4,16
	3.....	29,16	66,66	4,16
	4.....	18,75	81,25	—

4. Cuivre, argent et platine.

		Platine.	Cuivre.	Argent.
Pour plumes à écrire.....		50,00	12,50	37,50
Pour bijoux (contient en outre 6,06 de zinc et 9,09 de nickel).....		18,18	57,57	9,09

		Mercure.	Cuivre.
5. Cuivre et mercure.....		70	30

VII. Alliages dans lesquels le cuivre n'est qu'en quantité peu importante.

1. Métaux blancs pour pièces de frottement.

a₀ — Alliages dans lesquels l'étain prédomine.

		Cuivre.	Étain.	Antimoine.
Alliages employés dans les chemins de fer prussiens : dans le chemin de fer de Westphalie...		7,00	82,00	11,00
<i>Idem</i> , de Magdebourg à Halberstadt.....		11,00	74,00	15,00
Chemins de fer de Sarrebruck, de Berlin à Anhalt-Dessau, de la Haute-Silésie, de la Basse-Silésie.		5,00	85,00	10,00
Chemin de Dusseldorf à Aix-la-Chapelle.....		7,00	76,00	17,00
Pour tous les wagons, ainsi que les locomotives.				
Chemin de fer de Brieg à la Neisse.....		6,00	83,00	11,00
Chemin de fer du Rhin.....		6,00	82,00	12,00
Chemin de fer de Leipzig à Magdebourg.....		3,00	91,00	6,00
Dans le chemin de fer du Hanovre.....		5,57	86,81	7,62

Karmarsch recommande les alliages suivants pour pièces de frottement :

1	3,70	88,89	7,41
2	5,00	80,00	15,00
3	6,25	81,25	12,50
4	9,00	73,00	18,00
5	9,76	70,73	19,51
6	7,69	76,92	15,39
7	21,44	71,42	7,14

Métal anglais pour pièces de frottement :

1	9,75	70,73	19,52
2	7,80	76,70	15,50
3	2,00	72,00	26,00

	Cuivre.	Étain.	Antimoine.
Métal des coussinets des chemins de fer de l'État de Bavière, de bonne durée, plus léger, s'échauffant moins.....	2,00	90,00	8,00
<i>b. — Alliages dans lesquels le zinc prédomine..</i>	Cuivre.	Étain.	Zinc.
Robinet de pompe, qui ne se recouvrent pas de vert-de-gris.....	7,00	21,00	72,00
Rouleaux pour presses à imprimer le coton, d'après <i>Reidel</i>	5,60	15,80	78,30
Coussinets de tourillons, faits avec 2 Cu, 14 Sn, 32 Zn.....	4,20	29,30	66,50
Métal pour pièces de frottement, de <i>Fenton</i> .	Cuivre.	Étain.	Zinc. Antimoine.
1.....	5,50	14,50	80,00 —
2.....	5,50	—	80,00 14,50
Coussinets de tourillons d'un fabricant de Manchester, patentés.....	5,69	17,47	76,14 —
Métal pour pièces de frottement, d'Angleterre.....	7,40	14,90	67,70 —
Métal de <i>Hooges</i> , à Chemnitz, pour pièces de frottement.....	5,00	—	8,50 10,00
<i>c. — Alliages dans lesquels le fer prédomine</i>	Cuivre.	Étain.	Antimoine. Fer.
Métal de <i>Hartshone</i>	8,35	1,38	1,38 88,89
Métal français pour pièces de frottement.	25,00	5,00	— 70,00
<i>d. — Alliages dans lesquels le plomb prédomine</i>	Cuivre.	Plomb.	Antimoine.
Coussinets de machines du chemin de fer de Magdebourg à Wittemberg....	8,00	80,00	12,00
<i>e. — Alliage dans lequel le zinc et le plomb prédominent</i>	Cuivre.	Étain.	Zinc. Plomb.
	3,00	15,00	40,00 42,00
<i>f. — Alliage dans lequel l'étain et l'antimoine prédominent</i>	Cuivre.	Étain.	Antimoine.
	22,00	33,30	44,50

2. Britannia-metal.

a. — Alliages dans lesquels l'étain prédomine.

Alliage de <i>Léonhard Tournay</i> , ressemblant à l'argent, pour services de table.....	9,00	91,00	—
Britannia, pour cuillères moulées, d'après <i>Baumgärtel</i>	1,80	81,90	16,30
Britannia de <i>Lüdenscheidt</i>	4,00	72,00	24,00
Britannia en feuilles de Birmingham, d'après <i>Faisst</i>	1,50	90,60	7,80
ou.....	1,40	91,50	7,00
<i>Idem</i> , moulé, de Birmingham, d'après <i>Heeren</i> , contient en outre des traces de plomb et de fer.	0,09	90,71	9,20

			Cuivre.	Étain.	Antimoine.
Britannia en feuilles de Birmingham, d'après Heeren.....			0,03	90,57	9,40
Ces derniers alliages sont évidemment composés de 9 d'étain et de 1 d'antimoine, et on ne doit regarder le fer, le plomb et le cuivre que comme des substances étrangères.					
Métal patenté d'Asberry, coulé, d'après Baumgärtel.....			2,80	77,80	19,40
	Antimoine.	Cuivre.	Étain.	Zinc.	Bismuth.
Spiauter dur.....	7,50	1,90	90,60	—	—
Métal d'Alger, blanc, donnant un son clair, facilement fusible, employé pour sonnettes de table.....	1,00	5,00	94,00	—	—
Bronze bleu de Bechmann.....	2,91	0,16	93,93	—	—
Métal d'Alger, très-blanc, susceptible d'être poli, dur, inaltérable à l'air, très-sonore, employé pour sonnettes de table. 1.....			2,10	97,30	— 0,60
2.....			2,40	97,00	— 0,60
Métal blanc (white metal).....			9,00	67,70	24,30 —
Alliage propre pour l'étamage du fer....			5,10	76,90	10,30 7,70
					Plomb.
Spiauter commun.....			4,40	82,30	1,50 11,80
Pewter, pour appareils à café.....			5,70	81,20	1,60 11,50
					Antimoine.
Britannia, d'après Karmarsch.....			3,10	90,10	0,50 6,30
Britannia en feuilles, d'après Köller.....			1,00	85,70	2,90 10,40
Tutania en feuilles, anglais.....			2,70	80,00	1,30 16,00
Tutania d'Allemagne.....			0,70	91,40	0,30 7,60
					Bismuth.
Pewter en feuilles.....			1,80	89,30	1,80 7,60
ou.....			6,80	84,70	6,80 1,70
Tutania d'Engstrom, ou métal de la reine.....			3,50	88,50	0,90 7,10
Métal de Pholin, ressemblant à l'argent, patenté en Belgique.....			3,84	76,93	Mercur. trace. 19,23
Alliage de Chaventré pour garnitures de couteaux.....			1,50	91,00	Nickel. 0,50 7,00
			Cuivre.	Étain.	Antimoine.
Britannia de Karmarsch.....	3,60	85,00	5,00	1,40	5,00
Britannia, très-beau et ressemblant à l'argent, d'après Wagner; le seul cas avec de l'arsenic.....	0,81	85,64	9,66	3,06	0,83
Pewter, fréquemment composé de.	1,60	83,30	6,60	6,60	1,60

b. — Alliages où le zinc prédomine.

	Cuivre.	Étain.	Zinc.	Plomb.
D'après <i>Hamilton</i>	3,50	—	93,40	3,10
En tenant compte d'une perte de zinc égale à 3 0/0.....	3,60	—	93,20	3,20
D'après <i>Heine</i>	11,40	1,40	84,30	2,90
En tenant compte d'une perte de zinc égale à 3 0/0.....	11,80	1,50	83,80	2,90

c. — Alliages où l'étain et le zinc prédominent.

	Cuivre.	Étain.	Zinc.	Fer.
1	2,25	64,00	33,50	1,25
2	3,00	48,00	48,00	1,00

d. — Alliage où l'antimoine prédomine.

	Cuivre.	Étain.	Zinc.	Antimoine.
Métal blanc, très-cassant, pour objets coulés et boutons.....	10,00	20,00	6,00	64,00

3. Métaux pour caractères d'imprimerie.

Le meilleur mélange est le suivant.....	Cuivre.	Plomb.	Antimoine.	Étain.	Nickel.	Cobalt.	Bismuth
	4,62	57,80	17,34	11,56	4,62	2,90	1,16
D'après <i>Erhardt</i> .	1.....	89,00	4,00	3,00	4,00		
	2.....	93,00	3,00	3,00	2,00		

APPENDICE AUX ALLIAGES DU CUIVRE.

Alliages antiques.

a. — Alliages dans lesquels le cuivre et l'étain prédominent.

I. Bronzes provenant pour la plupart des habitations lacustres de la Suisse et de la Savoie (*Pfahlbauten*), d'après *Fellenberg*.

1. — ARMES.

	Cuivre.	Étain.	Plomb.	Nickel et Cobalt.
Haches.....	88,25	9,26	—	1,85
	90,15	9,14	—	0,65
	88,97	8,05	—	2,21
	88,48	10,53	0,27	0,47
	83,19	16,06	—	0,67
Épées.....	89,42	8,49	0,85	0,98
	87,30	6,71	0,28	0,52
	89,89	9,35	0,16	0,46

	Cuivre.	Étain.	Plomb.	Nickel et Cobalt.
Pointe de lance.....	87,10	9,99	—	1,00
Couteaux.....	87,97	8,66	—	1,85
	88,54	9,29	0,34	1,51
Lame de couteau.....	88,38	9,50	—	0,72
2. — OBJETS DE PARURE.				
	89,98	7,26	1,22	1,43
	85,21	6,09	4,53	4,17
	87,39	8,67	3,25	0,55
Bracelets.....	90,45	7,34	1,05	0,83
	82,07	14,47	2,29	0,15
	82,21	16,05	1,18	0,48
	85,63	9,38	4,64	0,28
Chaînes.....	83,15	8,20	5,88	0,68
	75,38	11,52	12,64	—
	81,65	12,42	5,06	0,65
Boucles.....	88,86	8,15	1,85	0,73
Pendant d'oreilles.....	89,23	8,93	0,87	0,65
Collier.....	74,66	8,34	16,62	0,28
	89,31	9,57	—	—
	83,02	16,54	—	—
	85,43	13,48	—	0,51
3. — VASES DIVERS.....	83,45	14,85	—	0,60
	88,67	9,80	1,23	0,18
	76,40	21,29	1,18	1,08

Indépendamment du cuivre, de l'étain, du plomb, du nickel et du cobalt, ces alliages contiennent presque tous de petites quantités de *fer* et d'*argent*; la proportion du premier s'élève en moyenne à 0,43 0/0, et celle du second à 0,15 0/0. La présence de l'*antimoine* a été observée dans deux cas.

II. Bronzes grecs.

	Cuivre.	Étain.	Plomb.	Fer.
Monnaie d'Hieron de Syracuse, 478 av. J.-C., d'après <i>Philips</i>	94,20	5,50	—	0,30
Monnaie d'Alexandre le Grand, <i>Philips</i>	86,80	13,00	—	—
Bronze de l'ancienne Attique, <i>Mitscherlich</i>	88,50	10,00	1,50	—
Monnaie d'un roi de Macédoine, <i>Monse</i>	88,00	11,40	—	—
Monnaie d'Alexandre le Grand, <i>Schmidt</i>	96,00	3,30	0,70	—
— — — <i>Wagner</i>	86,80	10,20	2,30	—
— de l'ancienne Attique, <i>Ulrich</i>	87,70	11,60	—	0,30
— de l'Attique, <i>Marchand</i>	88,80	9,60	—	1,20
Fibule de Sicile, <i>Klaproth</i>	78,90	11,00	—	—
Casque de Corfou, <i>Davy</i>	31,50	18,10	—	—

III. Bronzes romains.

Six monnaies du temps de César, <i>Girardin</i>	85-89	11,5-8	0,8-4,6
Bronze antique du temps de César.....	87,60	6,10	6,10

	Cuivre.	Étain.	Plomb.	Fer.	Soufre.
Anneau élastique du Rhin, <i>Klaproth</i>	91,90	9,00			
Clou du Rhin, <i>Klaproth</i>	97,70	2,30			
Coupe du Rhin, <i>Klaproth</i>	86,00	14,00			
Épée de France, d' <i>Arcet</i>	90,00	10,00			
Bronzes mérovingiens, <i>Girardin</i> ..	37,20	18,80	44,00		
	45,10	14,00	40,90		
	69,30	28,80	9,90		
	72,00	—	28,00		
Bronzes gallo-romains, du qua- trième siècle, d'après <i>Salvetat</i> . {	75,50	23,50	0,50		
	79,90	17,70	3,50		
Bronzes gaulois et étrusques, d'a- près <i>Girardin</i> {	78,50	21,50			
	85,90	14,10			

IV. Bronzes celtiques et germaniques.

Épées celtiques, d'après d' <i>Arcet</i> ..	84,50	15,50			
Épée celtique de Rugen, <i>Hünefeld</i> et <i>Picht</i>	88,00	12,00			
Épée, poignard, hache d'armes celtiques de Rugen, <i>Hünefeld</i> et <i>Picht</i>	84,80	15,20			
Épée celtique, d'après d' <i>Arcet</i> , et couteau, d'après <i>Klaproth</i>	85,00	15,00			
Urne de Rugen, <i>Hünefeld</i> et <i>Picht</i>	90,30	90,70			
Anneau de Rugen, <i>Hünefeld</i> et <i>Picht</i>	90,00	10,00			
<i>Idem</i>	92,00	8,00			
Statuettes celtiques, Oldenbourg, d'après <i>Erdmann</i> : ébauchée..	92,60	6,30	—	1,00	
D'un beau travail.....	85,40	12,10	1,10	0,60	
Arme celtique en forme de ciseau, Brême, <i>Erdmann</i>	91,90	6,90	—	0,40	
Pointe de lance celtique, Brême, <i>Erdmann</i>	90,60	8,20	—	0,30	
Hache celtique de Duba, en Bo- hême, d'après <i>Hawranek</i>	92,40	5,20	—	1,40	0,30
Anneau celtique de bronze de Stockau, en Bohême, <i>Hawra- neck</i>	87,10	11,60	—	0,20	0,30
Épée celtique de Giessen, <i>Frésé- nius</i>	91,90	6,70	0,70	0,30	0,30
Haches, près de Landshut, d'après <i>Wimmer</i> :					
Cassure rouge de cuivre....	100,00	trace.			
Cassure jaune-rouge.....	83,30	16,70	trace.		
Cassure jaune-blanc....	75,00	25,00	trace.		

	Cuivre.	Étain.	Plomb.	Fer.	Soufre.
Objet de parure de l'ancienne Bretagne, de Davris en Angleterre, <i>Donavan</i>	85,20	13,10	1,10		
Pointe de flèche de Davris, <i>Donavan</i>	90,90	9,10	—		
Anneau massif, objet de parure, de Rugen, d'après <i>Hünefeld</i> et <i>Picht</i>	65,00	35,00	—	Argent.	

V. Bronzes égyptiens.

	Cuivre.	Étain.	Fer.
Pointe de flèche d'un tombeau égyptien.....	76,60	22,20	
Ciseau de Thèbes.....	94,00	5,90	0,10
Clou de l'ancienne Egypte.....	100,00	—	trace.

b. — *Alliages dans lesquels le cuivre et le zinc prédominent (aurichalcum (1) des anciens).*

	Cuivre.	Zinc.	Étain.	Plomb	Fer.
Monnaie : Tibérius Claudius César, d'après Gobel.....	72,20	27,70			
» Tête de Claudius <i>Klaproth</i> .	77,80	22,00			
» de Néron. »	80,10	19,90			
» César-Auguste, Germanicus, <i>Klaproth</i>	79,30	20,70			
» Du temps de César, <i>Girardin</i>	81,40	18,60			
Bracelet romain de Nauenbourg..	83,10	15,40	1,50		
Fibule élastique, romaine, de Königsberg.....	82,50	16,00	1,50		
Monnaie de Néron, <i>Philips</i>	81,10	17,80	1,10		
Fragment de boucle, <i>Fellenberg</i> ..	75,40	17,60	2,90	2,70	1,30
Boucle d'oreille romaine, <i>Fellenberg</i>	87,10	10,90	0,90	0,70	0,40
Monnaie d'Adrien, <i>Pöpplein</i>	86,90	10,90	0,60	1,10	1,20
Monnaie de Trajan.....	88,60	7,60	1,80	2,20	0,30

B. Alliages métalliques ne contenant pas de cuivre.

a. — *Alliages binaires.*

	ÉTAIN ET ZINC.	
	Étain.	Zinc.
Argent en feuilles, faux.....	100	11
Métal dur pour caractères d'imprimerie, de <i>Johnson</i>	59	33

(1) Les anciens préparaient l'*aurichalcum* en fondant des minerais de cuivre avec de la *cadmie* (calamine, zinc carbonaté). La *cadmie* étant considérée comme une espèce de terre, l'*aurichalcum* n'était pas regardé comme un alliage, mais comme une espèce de cuivre de couleur jaune d'or, ayant une valeur particulière et qui était surtout estimé à cause de sa grande malléabilité. (Note du traducteur.)

ETAÏN ET PLOMB.		Étain.	Plomb.
Soudure fondante.....		1	1
» faible.....		2	1
» forte.....		1	2
Espèce de soudure de ferblantier.....		63	37
ETAÏN ET ANTIMOÏNE.		Étain.	Antimoine.
Britannia-metal.....		9	1
Métal pour pièces de frottement, d'après <i>Karmarsch</i>		3-7	1
Métal pour caractères d'imprimerie, de <i>Johnson</i>		75	25
ETAÏN ET MERCURE.		Étain.	Mercure.
Amalgame pour miroirs.....		70	30
» miroirs courbes.....		4	1
PLOMB ET ANTIMOÏNE.		Plomb.	Antimoine
Métal pour fondeurs de caractères.....		16	1
ou.....		4	1
PLOMB ET ARSENIC.		Plomb.	Arsenic.
Plomb de chasse.....		100	0,4-3,0
ZINC ET ARGENT.		Zinc.	Argent.
Métal pour miroirs, de <i>Doppler</i>		1	4
ARGENT ET OR.		Argent	Or.
Or vert.....		1	2-3
Or jaune de laiton.....		2	1
Soudure pour les objets qui doivent être émaillés.....		9	37
BISMUTH ET MERCURE.		Bismuth.	Mercure
Amalgame pour étamer les globes de verre.....		80	20
OR ET ACIER.		Or.	Fer.
		4-5	1

b. — Alliages ternaires.

ETAÏN, PLOMB ET BISMUTH.		Étain.	Plomb.	Bismuth.
Mélange métallique facilement fusible, de <i>Newton</i> ...		3	5	8
» » » de <i>Rose</i>		1	1	2
Soudure de bismuth.....		1-4	1-4	1
Pour rouleaux à imprimer les tissus.....		3	2	1
Métal pour clichés des rouleaux à la Perrotine.....		1	1	1
ANTIMOÏNE, PLOMB ET ZINC.		Antimoine.	Plomb.	Zinc.
Métal gris pour coussinets de tourillons, de <i>Lafond</i> ..		50	30	20

	ÉTAIN, ZINC, MERCURE.			Étain. Zinc. Mercure.		
Amalgame pour machines électriques, de <i>Kienmeyer</i> .	1	1	2			
id. d'après <i>Singer</i> .	1	2	3,5-6			
	ARGENT, PLATINE ET OR.			Argent. Platine. Or.		
Or pour dentistes.....	1	8	3			
	ARGENT, OR, ACIER.			Argent. Or. Acier.		
Or gris.....	2	30	2			

c. — Alliages quaternaires.

	ÉTAIN, PLOMB, BISMUTH ET MERCURE.				Étain. Plomb. Bismuth. Mercure.			
Amalgame pour miroirs courbes.....	1	1	1	9				
Pour injecter les préparations anatomiques.	7	4	12	20				
	ÉTAIN, PLOMB, BISMUTH, ANTIMOINE.							
Métal de la reine.....	9	1	1	1				
Métal pour clichés de rouleaux à la Perrotine.	48	32,5	9	10,5				

CHAPITRE XV.

POUVRE A CANON, ALLUMETTES ET MÉLANGES PYROTECHNIQUES.

§ 93. **La poudre à canon** (mélange de soufre, de charbon de bois et de salpêtre), qui ordinairement a attiré de l'humidité, est analysée de la manière suivante :

a — On la dessèche en la plaçant pendant quelques jours sous une cloche de verre en présence d'une capsule contenant de l'acide sulfurique concentré; on la pèse, et la perte de poids indique l'humidité. (En pesant une seconde fois la poudre, après l'avoir replacée sous la cloche, on apprend s'il se produit encore une diminution de poids). On peut aussi, pour perdre moins de temps, se servir de l'étuve à eau ou du bain d'air (chap. I) pour opérer la dessiccation, mais il faut bien faire attention à ce que la température ne s'élève pas au-dessus de 60° C. ;

b — On place sur un filtre pesé et desséché une quantité pesée de la poudre, et on l'arrose avec de l'eau distillée chaude, jusqu'à ce que la dernière goutte écoulee ne donne plus de résidu

lorsqu'on la chauffe sur une lame de platine. Dans une capsule de platine, on évapore lentement à sec le liquide filtré, on chauffe le résidu, jusqu'à ce qu'il commence à entrer en fusion, et on le pèse. Le résultat obtenu donne le *salpêtre*;

c — On mélange 1 ou 2 grammes de la poudre avec une égale quantité de carbonate de soude pur et sec et autant de salpêtre, puis avec 4 fois son poids de sel marin; on chauffe la masse dans un creuset de platine jusqu'à ce qu'elle soit devenue blanche. Dans cette opération le charbon se transforme en carbonate de potasse, et le soufre en sulfate de la même base. Par la quantité de ce dernier sel on peut déterminer la *proportion du soufre*, opération que l'on exécute au moyen de l'une des méthodes indiquées dans le chapitre VI. La différence qui existe entre la quantité totale de poudre employée et la somme de l'eau, du soufre et du salpêtre trouvés par l'analyse, fait connaître la *proportion du charbon*.

S'il était nécessaire de pousser plus loin la recherche, afin de connaître la nature du charbon (qui peut être complètement ou incomplètement cuit, etc.), notion qui est importante pour être renseigné d'une manière complète sur quelques propriétés de la poudre à canon, la séparation du soufre et du charbon doit être exécutée par une autre méthode : on peut, par exemple, traiter pendant longtemps le mélange par une solution de sulfure de carbone dans l'alcool absolu; ce liquide dissout le soufre et laisse le charbon comme résidu, qu'il est alors possible de soumettre à un examen plus détaillé. La marche à suivre pour la détermination du carbone et de l'hydrogène contenus dans le charbon est indiquée dans le chapitre XIX, qui traite de l'analyse organique élémentaire.

d — Il peut aussi être nécessaire de doser le sable et les matières étrangères analogues introduites mécaniquement, et c'est ce que l'on peut faire en procédant comme il suit : on enlève le salpêtre en épuisant la substance avec de l'eau, on brûle le résidu, et dans la cendre ainsi obtenue on trouve, indépendamment des matières étrangères, les parties non combustibles du soufre et du charbon; on rassemble le tout et on en détermine le poids.

§ 94. Indications sur la marche générale de l'analyse des mélanges pyrotechniques.

On peut dans tous les mélanges de ce genre distinguer trois sortes d'éléments, eu égard au mode d'action de ceux-ci :

1° Ceux qui fournissent l'oxygène pour hâter la combustion. Ce sont ordinairement de l'azotate de potasse, de l'azotate de soude et du chlorate de potasse ;

2° Ceux qui doivent brûler. Ce sont du charbon, du soufre, du sulfure d'antimoine, des matières organiques très-inflammables, colophane, résines, etc. ;

3° Ceux qui sont employés dans l'intention de donner à la flamme une coloration déterminée ou bien pour produire des étincelles. Ce sont le zinc et le fer (tous deux sous forme de limaille, ou le zinc sous forme d'amalgame), quelques sels : azotate de baryte (pour les flammes vertes), azotate de strontiane, (pour les flammes rouges), azotate de soude (pour les flammes jaunes), sulfate de cuivre ammoniacal (pour les flammes bleues).

(Les masses fulminantes, qui contiennent du fulminate de mercure, ne renferment pas d'autres substances).

Parmi ces matières tous les azotates que l'on vient de nommer sont solubles dans l'eau, il en est de même pour le chlorate de potasse et le sulfate de cuivre ammoniacal.

a — On arrose quelques grammes du mélange avec de l'eau distillée et l'on essaye la solution filtrée.

On découvre le chlorate de potasse en évaporant la liqueur et en chauffant au rouge le résidu : il reste du chlorure de potassium (que l'on reconnaît à la réaction de l'argent. — De petites traces de chlore pourraient provenir de ce que les autres sels employés étaient impurs). On reconnaît et on dose l'acide sulfurique, la baryte, la strontiane, l'oxyde de cuivre et l'ammoniaque, d'après les méthodes indiquées dans les chapitres qui traitent de l'essai des acides, des terres alcaline, des sels de cuivre et des combinaisons ammoniacales ; on suivra pour la recherche de ces substances la marche systématique de l'analyse qualitative décrite dans le chapitre III.

b — On dessèche la partie insoluble et on l'arrose avec de l'alcool concentré ; les résines entrent en dissolution, et en ajoutant de l'eau à la liqueur elles se précipitent à l'état de flocons blancs, et après l'évaporation elles restent sous forme de masses solides se ramollissant au-dessous de 100° C. On peut déterminer leur quantité en traitant pendant longtemps le résidu avec de l'alcool bouillant, jusqu'à ce que celui-ci ne dissolve plus rien, évaporant et pesant.

c — A l'aide de la loupe, on s'assurera s'il se trouve des paillettes métalliques dans la partie non dissoute, et, si on en dé-

couvre et s'il est possible de les séparer par lévigation, on peut en faire séparément l'analyse qualitative en les dissolvant dans l'acide chlorhydrique ; on recherchera notamment le fer, le zinc et l'antimoine (voyez chap. III). Mais on peut aussi épuiser le résidu tout entier avec de l'acide chlorhydrique concentré, filtrer et examiner le liquide filtré. Le charbon, le soufre, la sciure de bois et les matières organiques analogues restent comme résidu.

§ 95.

Allumettes chimiques.

Les substances employées pour la fabrication de la pâte des allumettes, quel que soit le nom que celles-ci puissent avoir, peuvent être groupées de la manière suivante, eu égard à leur mode d'action :

1° *Substances qui fournissent de l'oxygène* ; on trouve parmi celles-ci : le chlorate de potasse, le salpêtre, le peroxyde de plomb, le peroxyde de manganèse ; l'azotate de plomb, le minium, le chromate de potasse, le chromate de plomb.

2° *Substances facilement inflammables qui commencent l'élévation de la température ou la combustion* ; ce sont : le phosphore et le sulfure d'antimoine, le cyanure de plomb, le prussiate de potasse, l'hyposulfite de plomb.

3° *Celles qui alimentent la combustion* : soufre, cire, acide stéarique, résines, poudre de charbon ; paraffine.

4° *Celles qui ne peuvent servir que comme matières colorantes* : ocre, outremer, smalt (le sulfure d'antimoine, le minium, le peroxyde de plomb, le peroxyde de manganèse agissent également de la même manière).

5° *Celles qui doivent augmenter le frottement* : sable bien lavé, poudre de verre.

6° *Substances collantes* : mucilage de gomme, solution de gélatine, très-rarement dextrine et blanc d'œuf.

On distingue les pâtes qui s'enflamment sans bruit et celles qui s'enflamment avec explosion. Les dernières contiennent du chlorate de potasse, mais, à cause du danger qui résulterait de leur inflammabilité plus facile si elles renfermaient en même temps du phosphore, ce corps ne fait pas partie de leur composition.

On distinguera aussi celles qui contiennent du soufre et celles qui en sont exemptes. Dans ces dernières on trouve pour alimenter la combustion de la cire, des résines, de l'acide stéari-

que; enfin, on distinguera les pâtes qui ne renferment pas de phosphore et celles qui en renferment.

Pour rechercher ces éléments, on peut procéder de la manière suivante :

a — On ramollit l'allumette dans de l'eau distillée tiède (dont la température ne doit pas s'élever au-dessus de 20° C.), et l'on enlève mécaniquement la pâte gonflée ou bien imprégnée d'humidité. L'opération se fait dans une capsule de porcelaine. On écrase avec un pilon la masse ainsi détachée du petit morceau de bois, on la laisse digérer pendant longtemps, en ayant soin d'agiter souvent et on la porte sur un filtre.

(Si les allumettes contiennent du phosphore, elles sont lumineuses dans l'obscurité, et lorsqu'elles sont humectées, elles dégagent l'odeur caractéristique du phosphore. Si ces indices de la présence du phosphore font défaut, on peut faire bouillir le liquide avant de le filtrer).

b — Le liquide filtré peut contenir du chlorate de potasse, du salpêtre, de l'azotate de plomb, du chromate de potasse, du prussiate de potasse, de la gomme, de la gélatine, de la dextrine, du blanc d'œuf. On recherche d'abord l'oxyde de plomb en traitant une partie de la dissolution par l'hydrogène sulfuré ou l'acide sulfurique ; dans une autre portion on recherche le chlorate de potasse de la manière suivante : on évapore à sec, on chauffe avec précaution une petite quantité du résidu (qui peut donner lieu à une explosion), on dissout, on filtre et l'on mélange le liquide filtré avec de l'acide azotique et de l'azotate d'argent. On évapore une troisième portion du liquide et l'on chauffe au rouge le résidu de l'évaporation, celui-là a une réaction alcaline si le salpêtre était présent. On reconnaît le prussiate de potasse dans la solution aqueuse au précipité qu'il fournit avec les sels de peroxyde de fer. Pour savoir si la gélatine, le blanc d'œuf ou la gomme ont été employés comme substances agglutinatives, on mélange avec de la soude caustique une portion un peu considérable du liquide filtré, on évapore à sec et l'on chauffe le résidu dans un petit tube de verre. Si la gélatine, ou le blanc d'œuf, a été mise en usage, les vapeurs qui se dégagent exhalent l'odeur de l'ammoniaque, brunissent le papier de curcuma et donnent naissance à un nuage autour d'une baguette de verre humectée avec de l'acide chlorhydrique et maintenue à l'orifice du tube. Si de la dextrine est dans la dissolution, elle colore une goutte d'iode en bleu-rougâtre pâle.

c — Dans la partie restée sur le filtre on peut, en faisant digérer la masse dans l'alcool concentré, rechercher la paraffine et les résines, ainsi que la cire, dans le cas où la pâte ne renferme pas de phosphore, lequel s'oppose à ce qu'on puisse porter le mélange à l'ébullition. On verse la masse sur un filtre et l'on évapore le liquide filtré : d'après la consistance, la fusibilité, etc., du résidu, on peut juger de la nature des substances enlevées par le dissolvant. Voyez du reste chapitre XXII : *Essai de la cire*.

d — Si la masse renferme du phosphore, il est convenable avant de la mettre en digestion dans l'alcool, de la traiter par l'acide azotique, qui transforme le phosphore en acide phosphorique.

Bien que ce métalloïde puisse être reconnu à d'autres caractères, si ceux-ci se produisent d'une manière par trop incertaine, il faut dans la masse traitée par l'acide azotique rechercher la présence de l'acide phosphorique (voyez chap. III et VI).

e — Dans la masse solide, qui est restée non dissoute après le traitement par l'eau et la filtration, on doit rechercher quels sont les oxydes métalliques contenus dans le mélange inflammable en en faisant bouillir une partie avec de l'acide chlorhydrique et filtrant la dissolution. On cherchera par conséquent à produire les réactions indiquées dans le chapitre III, au sujet du plomb, du manganèse, du fer et de l'antimoine. Dans le traitement par l'acide chlorhydrique, le peroxyde de plomb, le minium et le peroxyde de manganèse donnent lieu à un dégagement de chlore ; l'hyposulfite de plomb développe une odeur d'acide sulfureux. Les deux premiers peuvent être très-facilement distingués par la couleur que présente la pâte de l'allumette. La plus grande partie de l'ocre peut rester non dissoute en présence de l'acide chlorhydrique ; le smalt reste tout entier. La couleur de ces deux substances et un essai au chalumeau sont suffisants pour les faire reconnaître. Par l'action de l'acide chlorhydrique l'outremer se décolore en dégageant l'odeur de l'hydrogène sulfuré.

Le charbon, le sable fin et la poudre de verre restent également dans la partie qui n'a pas été dissoute par l'acide chlorhydrique, aussi on peut facilement les reconnaître, et surtout à l'aide d'une loupe. Le soufre fait aussi partie de ce résidu, et en chauffant celui-ci, il brûlera en répandant son odeur caractéristique ; du reste il n'est pas difficile de découvrir la présence de ce corps dans les allumettes elles-mêmes.

CHAPITRE XVI.

MATIÈRES PROPRES AU BLANCHIMENT — CHLOROMÉTRIE

§ 96. Les liquides employés dans l'industrie comme matières propres au blanchiment sont : l'eau de chlore, ou les dissolutions des hypochlorites alcalins (eau de *Javel* ou liqueur de *Labarraque*), les dissolutions de chlorure de chaux et quelquefois d'hypochlorite de magnésie. Le chlorure de chaux est de beaucoup la substance que l'on emploie le plus fréquemment et qui se prépare en plus grande quantité.

Le chlorure de chaux est constitué par de l'hypochlorite de chaux CaO, ClO , du chlorure de calcium CaCl , une quantité variable d'hydrate de chaux et de l'eau. Il peut en outre contenir des substances étrangères, provenant des pierres calcaires, qui ont servi pour préparer l'hydrate de chaux. La véritable substance active est l'hypochlorite de chaux ou plutôt l'acide hypochloreux. D'après des expériences concordantes 1 équivalent de cet acide, ClO , agit sur les réactifs employés en chlorométrie exactement avec la même énergie que 2 équivalents de chlore, et comme matière propre au blanchiment 1 équivalent de cet acide représente aussi 2 équivalents de chlore. L'action du chlore libre et celle de l'acide hypochloreux lorsqu'on emploie ces corps pour le blanchiment sont également dans le rapport indiqué et elles doivent être considérées comme des actions oxydantes.

Le but de la chlorométrie est de déterminer la richesse en chlore actif des liquides dont il vient d'être question. Parmi les corps indiqués il n'y a que le chlorure de chaux qui soit un objet de commerce, et l'on doit donner une méthode à l'aide de laquelle on puisse juger de sa valeur. On part de deux principes tout à fait différents.

Gay-Lussac, qui le premier a indiqué des méthodes chlorométriques convenables, représente en degrés la richesse des liquides propres au blanchiment. Il dit qu'un liquide de ce genre est à 100 degrés, lorsqu'il contient dans un litre exactement un litre de chlore gazeux (à la température 0°C . et à la pression de 760^{mm}). Il préparait un liquide de cette sorte en faisant arriver

un courant de chlore gazeux au fond d'un flacon d'un litre maintenu ouvert, il fermait le flacon aussitôt qu'il pouvait supposer qu'il était aussi plein que possible de chlore et que l'air en était chassé. Il ouvrait ensuite le flacon sous un lait de chaux étendu; il laissait entrer un peu de liquide dans le vase, il le bouchait solidement et l'agitait, il l'ouvrait de nouveau sous le lait de chaux et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'il ne se produisit plus de diminution dans le volume du gaz contenu dans le flacon. Il pouvait être resté de l'air dans le flacon, — celui-là n'est pas absorbé par le lait de chaux, — et dans tous les cas on avait produit de cette manière un liquide qui renfermait dans un volume un volume de chlore. Maintenant il était nécessaire de réduire le volume du chlore à la température et à la pression auxquelles l'expérience avait été exécutée. Dans un litre de liquide il y aura moins de 1000 centimètres cubes de chlore, parce qu'une température élevée et une pression plus faible agiraient toutes les deux en augmentant le volume du gaz. Supposons que l'on ait trouvé, par exemple, 950 centimètres cubes de chlore gazeux. Dans ce cas la solution normale avec laquelle les liquides destinés au blanchiment doivent être mesurés est faite de telle sorte que 95 centimètres cubes correspondent exactement à 100 centimètres cubes de la solution de chlorure de chaux.

On dit qu'un liquide propre au blanchiment est à 100 degrés, lorsque 100 centimètres cubes exigent 100 centimètres cubes de liqueur normale, qu'il est à 80 degrés s'il en faut 125 centimètres cubes pour produire le même effet avec 100 centimètres cubes de solution normale, et qu'il est à 1000 degrés lorsqu'il ne faut en employer que 10 centimètres cubes. Cette manière d'indiquer la richesse des chlorures décolorants est encore fréquemment employée dans le commerce, c'est pourquoi nous avons dû ne pas la passer sous silence.

Elle exprime par conséquent combien de volumes de chlore sont contenus dans un volume déterminé de liquide. Ce mode de désignation est défectueux, parce que très fréquemment il est d'une grande importance de connaître *en poids* combien de chlore se trouve renfermé dans un liquide de ce genre, tandis que la connaissance du volume est sans aucune importance pratique.

On pourra à l'aide des remarques suivantes, le volume du chlore étant donné, en opérer la réduction en poids : un litre

de chlore pèse 3^{er},1689 (*Gay-Lussac* admettait 3,18); un chlorure de chaux à 100 degrés est tel que 10 grammes dissous de manière à former un litre de liquide exigent exactement 1000 centimètres cubes, c'est-à-dire un litre de solution normale (ou la dixième partie de ce litre de solution 100 centimètres cubes de liqueur normale), et il contient par conséquent dans 10 grammes 3^{er},1689 de chlore, ou dans un kilogramme 316^{er},89 de chlore ou 31,689 p. 100. Ce mode de désignation est remplacé par un autre qui indique en poids la quantité de chlore actif contenue dans 100 parties.

Le chlorure de chaux le plus riche qui, d'après la théorie, puisse être préparé, est celui qui contient la combinaison $\text{CaO}, \text{ClO} + \text{CaCl} + \text{HO}$. Son équivalent serait 135,92. Mais un équivalent contient 43,46 ClO dont l'action est égale à celle de 2 équivalents de chlore, c'est-à-dire $= 2 \times 35,46 = 70,92$. Par conséquent, dans 135,92 parties de ce chlorure de chaux il peut y avoir au maximum 70,92 parties de chlore actif, et cela correspond à 52,16 p. 100. Les degrés de *Gay-Lussac*, qui sont encore très-employés dans le commerce pour indiquer la force du chlorure de chaux, peuvent être facilement transformés de manière à faire connaître la richesse centésimale de la substance. (*Gay-Lussac* admettait que le chlorure de chaux à 100 degrés contenait 31,8 p. 100 de chlore et non 31,689). Par conséquent, si l'on multiplie les degrés de *Gay-Lussac* par 0,318, on obtient la richesse centésimale, et si l'on divise le nombre ainsi obtenu par 0,318, on connaît les degrés de *Gay-Lussac*.

Une méthode chlorométrique qui doit être préférée à toutes les autres est celle de *Penot*, perfectionnée par *F. Mohr*. Elle repose sur la propriété que possède le chlorure de chaux, d'oxyder la solution normale d'acide arsénieux en transformant celui-ci en acide arsénique; il agit par conséquent exactement de la même manière que la solution d'iode. Si à une dissolution de chlorure de chaux on ajoute un excès de liqueur normale (décime) d'acide arsénieux, puis si l'on y verse un peu d'empois d'amidon, et enfin si l'on titre avec la solution d'iode, c'est-à-dire si l'on ajoute de celle-ci jusqu'à l'apparition de la coloration bleue, on a, en supposant que l'on connaisse le titre de la solution d'iode, la mesure de la richesse du chlorure de chaux. Un exemple fera comprendre d'une manière plus précise les réactions et leur signification, ainsi que la manière de procéder.

On pèse 1 gramme du chlorure de chaux à essayer, on le verse

dans un mortier de porcelaine, on le broie d'abord avec un peu d'eau et ensuite avec une plus grande quantité, jusqu'à ce que tout soit transformé en un liquide laiteux et qu'il ne reste plus de granulations. On verse ce liquide dans un flacon et l'on y ajoute un excès de la dissolution normale décime d'acide arsénieux indiquée dans le chapitre II (page 55). Pour savoir si l'on en a ajouté une quantité suffisante, on fait tomber une goutte du mélange sur du papier enduit d'empois d'amidon et d'iode de potassium : le papier ne doit pas bleuir, s'il y a assez d'acide arsénieux. Supposons que l'on ait versé 80 centimètres cubes de la solution normale d'acide arsénieux. On délaye un peu d'empois d'amidon dans le mélange. Admettons que l'on fasse usage de la liqueur normale centime d'iode (page 57), mais qu'étant préparée depuis longtemps, le titre ait changé de telle sorte que 11 centimètres cubes correspondent à 1 centimètre cube de solution normale décime d'acide arsénieux. Supposons qu'il ait fallu 20 centimètres cubes de cette solution d'iode pour faire apparaître la coloration bleue. Il faut, par conséquent, des 80 centimètres cubes ajoutés primitivement, retrancher $\frac{20}{11}$ cent. c.

$= 1,81$ centimètre cube de solution d'acide arsénieux; il reste donc encore 78,19 centimètres cubes de cette liqueur, qui ont été transformés en solution d'acide arsénique par l'action du chlorure de chaux. Mais chaque centimètre cube de la solution normale d'acide arsénieux correspond à 0,003546 de chlore, de telle sorte que 1 gramme du chlorure de chaux contient $0,003546 \times 78,19 = 0^{\text{gr}},2772567$ de chlore (ou dans 100 parties en poids 27,72567). On opère avec plus de certitude en procédant comme il suit : on pèse 3 grammes du chlorure à essayer, on les boie et on étend de manière à faire 300 centimètres cubes de liquide; on prend pour l'essai 100 centimètres cubes et, si l'on a quelques doutes sur l'exactitude de l'analyse que l'on vient de faire, on répète l'opération avec 100 autres centimètres cubes.

Le même procédé peut être employé pour l'eau de chlore, la solution de chlorure de soude et tous les liquides destinés au blanchiment; seulement, pour la première il est bon de s'assurer si la solution d'acide arsénieux renferme une quantité suffisante d'alcali, ou bien d'ajouter à l'eau de chlore un petit excès de carbonate de soude pur, avant de verser l'empois d'amidon et la solution d'iode. Le chlore gazeux, par exemple, tel

qu'il est dégagé de l'acide chlorhydrique par l'action du peroxyde de manganèse, peut être dosé par la solution d'iodure de potassium; le chlore en présence de ce liquide met en liberté une quantité équivalente d'iode. La marche à suivre dans ce dernier cas est indiquée chapitre V, iode, et chapitre X, analyse du peroxyde de manganèse.

De très-nombreuses méthodes ont été proposées pour l'essai des liquides contenant du chlore, mais comme la plupart, les anciennes comme les nouvelles, ne sont ni plus simples ni plus précises, nous pouvons les passer sous silence.

CHAPITRE XVII.

TERRE ARABLE.

§ 97. Si en faisant l'essai du sol on veut examiner attentivement toutes les circonstances qui sont la condition de sa valeur agronomique, l'analyse de la terre arable devient un travail long et difficile. Abstraction faite de ce qu'une grande partie de la fertilité d'une terre dépend de ses propriétés physiques, — légèreté ou compacité, division plus ou moins grande de ses parties constituantes, quantité moyenne d'humidité qu'elle renferme, etc., — et que l'examen de ces propriétés peut être exécuté à l'aide de méthodes diverses et en partant de points de vue différents, l'analyse chimique proprement dite est un travail très-compiqué. Elle le serait déjà s'il s'agissait de déterminer l'espèce et la proportion de toutes les parties constituantes de la terre arable, car les matières organiques et minérales contenues dans le sol sont extrêmement nombreuses et la quantité de chacune de ces substances en particulier est très-petite et difficile à déterminer. Mais l'opération devient encore plus compliquée si l'on veut en outre savoir quels sont, parmi tous les éléments qui préexistent dans le sol, ceux qui sont la condition de sa fertilité pour la première culture que l'on veut y établir. Évidemment les parties constituantes du sol ne s'introduisent dans les végétaux que lorsqu'elles sont à l'état de

dissolution ; toutefois, on se tromperait complètement, si l'on voulait considérer la fertilité comme proportionnelle à l'espèce et à la quantité des substances qui sont solubles dans l'eau et qui, en même temps, sont reconnues comme nécessaires à la nutrition des plantes, car l'eau n'est pas dans le sol le dissolvant actif, mais c'est ce même liquide tenant en dissolution des proportions variables d'acide carbonique, de matières organiques, de sels, etc., qui tous ensemble exercent leur influence sur le pouvoir dissolvant de l'eau. En présence de la connaissance imparfaite des circonstances qui sont la cause du passage des éléments du sol dans les racines, on comprend que les chimistes ne soient pas d'accord au sujet des méthodes à employer pour effectuer l'analyse de la terre arable et arriver à des résultats aussi conformes que possible au but qu'on se propose.

Dans les pages suivantes on trouve les indications nécessaires pour déterminer les propriétés physiques les plus importantes du sol et pour arriver à connaître 1° la somme totale des parties essentielles qui le constituent, ainsi que 2° les substances reconnues comme très-efficaces pour la végétation, mais qui se rencontrent toujours en plus petite quantité. Pour d'autres analyses du sol plus ou moins étendues, on consultera, notamment : *E. Wolf*, Entwurf zur Bodenanalyse, (*Fresenius*, Zeitschrift für analytische Chemie. T. III, p. 85); en outre : *F. Mohr*, Traité d'analyse chimique à l'aide des liqueurs titrées (traduit par *C. Forthomme*. Paris et Nancy, 1857), et *Fresenius*, Traité d'analyse chimique quantitative (traduit par *C. Forthomme*. Paris, 1867).

Essai préliminaire des terres arables.

Les échantillons de la terre nécessaires pour l'expérience sont prélevés dans différents endroits du champ, mélangés aussi intimement que possible, puis soumis d'abord à l'essai suivant :

A. Détermination du poids spécifique apparent de la terre. On effectue cette détermination parce que souvent il est important, une fois l'analyse achevée, de connaître quelle quantité d'un certain élément se trouve répartie dans un volume de terre ayant une surface et une profondeur déterminées, et en outre parce que l'on peut, de cette manière, être fixé sur le degré d'imperméabilité de la terre.

On a un tube de fer-blanc de 80 centimètres de long et d'environ 4 centimètres de large ; comme les perce-bouchons em-

ployés dans les laboratoires, il est muni d'une poignée à sa partie supérieure, afin de pouvoir le tourner plus facilement, et à l'extérieur il est divisé de bas en haut en décimètres. On enfonce ce tube dans le sol jusqu'à une certaine profondeur, et, en le retirant, on enlève un morceau cylindrique de terre ayant une hauteur et une largeur déterminées; on place ce cylindre sur la balance et on en détermine le poids. On répète l'expérience encore 5 ou 6 fois, et en additionnant les résultats, puis divisant la somme par 5 ou par 6, on obtient la moyenne. On connaît le volume d'une section du tube ayant 1 décimètre de haut, ou bien on peut le calculer au moyen de la hauteur et du diamètre, et l'on arrive ainsi à savoir quel est le poids que possède un volume déterminé de la terre, par exemple 1 litre ou 1 décimètre cube.

B. On détermine le **poids spécifique réel de la terre** à l'aide d'un petit flacon dont on connaît le poids m , à l'état vide, et en outre le poids n , lorsqu'il est rempli avec de l'eau distillée jusqu'à un trait de repère. Par conséquent, on apprend le poids o de l'eau qu'il renferme en retranchant le poids m du flacon vide de celui n du même vase contenant de l'eau. On introduit dans ce flacon une quantité p pesée de la terre pulvérisée et desséchée, et l'on verse de l'eau jusqu'au trait de repère. Avant d'introduire la terre dans le flacon, on a eu soin de la faire bouillir avec un peu d'eau, afin de chasser les bulles d'air qui y étaient adhérentes. On pèse de nouveau et l'on retranche le poids m du flacon vide du poids total q ; soit z le résultat ainsi obtenu; par le calcul suivant, on apprend à combien s'élève la quantité d'eau, qui, dans le flacon, a été remplacée par la terre: on ajoute le poids o de l'eau au poids p de la terre, et on retranche z du résultat, la différence qui existe entre $o + p$ et z correspond au poids s de l'eau déplacée. L'expression qui représente le poids de la terre comparé à celui de l'eau déplacée par elle, ce dernier supposé = 1, ou, en d'autres termes, le poids spécifique de la terre est $s : p = 1 : z$, c'est-à-dire qu'on le trouve en divisant par le poids s de l'eau déplacée le poids p de la terre prise pour l'expérience.

C. Pour déterminer la **quantité d'humidité contenue dans la terre séchée au contact de l'air**, on pèse environ 100 grammes de la terre qui a été ainsi desséchée (c'est-à-dire pulvérisée et abandonnée pendant longtemps à l'air sec), on la chauffe immédiatement dans un vase de tôle que l'on peut cou-

vrir à une température de 120° centigrades (le mieux est de se servir du bain d'air), et l'on pèse de nouveau le vase, en ayant soin de le couvrir en le retirant du bain d'air (parce que la terre attire facilement l'humidité), jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de diminution de poids.

D. Pour arriver à connaître la **force avec laquelle la terre retient l'eau**, en rapportant cette force à un poids déterminé, on place environ 200 grammes de la terre dans un entonnoir de verre dont l'orifice supérieur du tube est fermé avec un tampon de coton peu serré; on verse de l'eau par-dessus, de manière à ce que la terre puisse s'humecter complètement, on couvre l'entonnoir avec une plaque de verre, et, lorsqu'il ne s'écoule plus d'eau, on porte quelques cuillerées de la terre sur la balance, on pèse, puis, comme il est dit en C, on dessèche et l'on pèse de nouveau.

On peut facilement à l'aide de cette expérience et de l'expérience A calculer quelle quantité d'eau peut retenir un volume déterminé de terre.

E. **Décomposition mécanique de la terre en ses parties constituantes.** On comprend que la proportion des gros fragments de roches, que renferme une terre, comparée à celle des particules plus fines, telles que l'argile, le sable, etc., exerce une grande influence sur ses autres propriétés. C'est pourquoi on fait une expérience dans le but d'arriver à déterminer cette proportion aussi exactement que possible et en même temps pour apprendre quel est le rapport qui existe entre les débris végétaux et les matières minérales. A l'aide du tamisage et de la lévigation, on cherche à séparer la terre en 1° gravier, 2° sable grossier, 3° sable fin, 4° sable argileux et 5° particules les plus fines. Dans ce but, on a un tamis dont les trous ont 0^m,003 de diamètre, au moyen duquel on sépare le *gravier* d'un certain poids de terre séchée à l'air; en frottant le gravier et en le lavant avec de l'eau, on le débarrasse du sable qui y était adhérent, on le dessèche et, après avoir trié les particules de bois et de racines, on le pèse. On place sur un autre tamis dont les mailles ont 0^m,75 de diamètre, la portion qui a traversé le premier, on la traite comme il vient d'être dit, et on en détermine le poids. On n'enlève pas les débris organiques qui cette fois sont restés sur le tamis, mais on en fixe la proportion par la perte qui se produit lorsqu'on calcine la partie qui les renferme, laquelle n'est autre chose que le *sable grossier*. Dans un

vase cylindrique muni d'un ajutage latéral tout près de son bord supérieur, on introduit la portion qui a passé à travers le tamis, on l'arrose avec de l'eau et on remue le tout, en ayant soin de laisser toujours couler de l'eau; on continue ainsi jusqu'à ce qu'il ne s'écoule plus que de l'eau presque claire.

On rassemble l'eau qui s'écoule en entraînant du sable; lorsque celui-ci s'est complètement séparé, on l'introduit avec de l'eau dans un vase à parois élevées, on agite, on laisse reposer quelques minutes, puis on décante pour séparer du dépôt les particules les plus fines qui sont encore suspendues dans le liquide, et l'on abandonne au repos dans un autre vase l'eau qui les renferme. On continue ainsi jusqu'à ce que, après avoir laissé reposer pendant quelques minutes la masse de sable mélangée avec l'eau par l'agitation, le liquide qui surnage le dépôt soit presque complètement clair. On a ainsi séparé, par lévigation trois produits dont la finesse n'est pas la même : le *sable fin*, le *sable argileux* et les *parties les plus fines*. Maintenant on détermine le poids de ces corps, après les avoir desséchés à 100° C., et enfin on chauffe au rouge chaque partie (ou une portion pesée de celle-ci), et l'on compte la perte de poids qui en résulte comme matière organique.

Tous les résultats de cette séparation mécanique doivent être rapportés à 100 parties.

Il faut avoir soin d'examiner avec attention la nature minéralogique des éléments les plus gros, pour savoir s'ils sont constitués par du granit, du quartz, du feldspath, du spath calcaire, des fragments de gypse, etc., et en même temps on détermine la proportion approximative de chacune de ces roches.

F. Détermination de l'état actuel de fertilité d'une terre. On peut désigner ainsi la somme des *éléments solubles dans l'eau* que renferme un terrain; pour d'autres auteurs, cet état est représenté par la quantité totale des corps qui se dissolvent dans l'eau chargée d'acide carbonique et mélangée avec un peu de chlorhydrate d'ammoniaque.

Pour préparer l'extrait aqueux d'une terre, on en introduit 4 kilogrammes (séchés à l'air) dans un flacon, et l'on verse par-dessus 8 litres d'eau distillée ou d'eau de pluie filtrée, on abandonne le tout en contact pendant plusieurs jours, en ayant soin d'agiter fréquemment, et au bout de ce temps on laisse le dépôt s'effectuer et le liquide se clarifier. La clarification et le dépôt étant complets, on décante à l'aide d'un siphon exacte-

ment 4 litres de liquide, on les verse dans une capsule de porcelaine et l'on évapore au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'environ $\frac{1}{8}$ de litre. Ce liquide ainsi réduit de volume contient la partie soluble dans l'eau de 2 kilogrammes de terre; on le verse dans une capsule de platine ou d'argent, en ayant soin de bien laver la capsule de porcelaine, et on continue l'évaporation jusqu'à sec; on expose la capsule contenant le résidu dans le bain d'air à 120° C., jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de perte de poids, et l'on pèse. Le poids du résidu divisé par 2 indique la proportion des éléments solubles dans l'eau contenus dans 1000 parties de la terre. La solution peut servir pour une analyse qualitative ou quantitative, comme il est indiqué dans les pages suivantes.

En épuisant complètement la terre on trouverait naturellement une richesse plus grande en substances solubles qu'en se bornant à un seul traitement; mais ce travail est interminable, par exemple, pour les terres qui renferment du gypse. D'ailleurs le procédé indiqué ici éclaire au moins tout autant sur la nature du sol que celui qui consiste à épuiser complètement la terre soumise à l'expérience.

§ 98. **L'analyse chimique** comprend les opérations suivantes :

I. Détermination de la perte qu'éprouve la terre par calcination. Pour déterminer les matières fixes, on pèse 20 ou 30 grammes de la terre desséchée à 100° centigrades. (celle qui est passée à travers le deuxième tamis, voyez plus haut E), et on la chauffe dans une capsule de platine au-dessus de la flamme du gaz ou de l'esprit-de-vin, jusqu'à ce que toutes les parties charbonneuses soient brûlées; au commencement on met le couvercle sur le creuset, on l'enlève ensuite, et, en remuant la masse avec précaution à l'aide d'un gros fil de platine, on favorise la combustion du charbon.

La diminution de poids, qui doit être indiquée dans la représentation du résultat de l'analyse sous le nom de perte par calcination, provient presque tout entière des matières organiques détruites par combustion, ainsi que de la vaporisation d'une certaine quantité d'eau fortement combinée (par exemple, si la terre renferme du gypse) et peut-être aussi du dégagement d'un peu d'acide carbonique (expulsé du carbonate de chaux ou du carbonate de magnésie). Si l'on n'a pas chauffé trop fortement, la proportion de ce dernier peut toutefois ne pas être très-con-

sidérable; afin de remplacer ce qui s'est dégagé, on peut humecter la masse calcinée avec quelques gouttes d'une solution de carbonate d'ammoniaque, et chauffer de nouveau doucement.

II. Détermination plus précise de l'humus. Cette substance que les agronomes regardent comme constituée par tous les débris végétaux en décomposition dans le sol, est au point de vue chimique une masse formée de combinaisons extrêmement variées. On doit distinguer l'humus acide, lequel est un mélange de substances organiques peu connues qui ont une réaction acide. Si un sol contient une grande quantité de cette dernière matière, on le reconnaît à la couleur rouge que prend une bande de papier de tournesol bleu sur laquelle on écrase un petit fragment de la terre préalablement humectée.

D'autres distinctions basées sur la détermination de la partie soluble dans les alcalis étendus, de celle qui se dissout dans l'alcool et dans l'éther, etc., ne sont d'aucune utilité pour apprécier la fertilité d'un terrain, et doivent pour cette raison être passées sous silence.

Mais il est important d'être renseigné sur la quantité totale de l'humus à l'aide d'un procédé un peu plus exact que celui qui consiste à déterminer la perte par calcination (voyez I), et l'on y parvient de la manière la plus sûre en dosant le *carbone des éléments organiques* contenus dans le sol. Le procédé est le même que celui qui sert pour l'analyse organique élémentaire, c'est-à-dire que l'on opère une combustion et que l'on absorbe le produit qui en résulte — l'acide carbonique. Cette opération est décrite avec détails dans le chapitre XIX, au sujet de l'analyse du charbon et des corps qui en renferment. Mais nous devons faire remarquer qu'en soumettant la substance à l'action de la chaleur, comme cela est nécessaire pour cette opération, il peut aussi se dégager de l'acide carbonique des carbonates de chaux et de magnésie chauffés au rouge; cet acide, en s'ajoutant à celui qui provient de la matière organique, peut par conséquent rendre le résultat inexact. C'est pourquoi il est nécessaire d'éliminer d'abord ces carbonates terreux. Sur une quantité pesée de terre (quelques grammes) desséchée à 100° centigrades, on verse de l'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à ce qu'il ne produise plus d'effervescence, on filtre, on lave, on dessèche le résidu à 100° centigrades, et l'on se sert de celui-ci pour l'analyse. Pour le choix de la quantité à employer, on se base

sur le résultat fourni par la calcination (opération I). On prend une proportion plus grande de matières pour les terres qui sont pauvres en substances organiques que pour celles qui en renferment des quantités plus considérables, et l'on fait en sorte que l'échantillon soumis à l'analyse contienne environ 1/2 gramme de matière organique. La manière d'exécuter la pesée, le mélange avec le corps qui doit céder de l'oxygène, la combustion, le calcul, etc., se trouve décrite dans le chapitre indiqué plus haut; nous ferons seulement remarquer, que bien qu'on ne doive pas tenir compte de l'hydrogène, il faut néanmoins le recueillir avec soin dans le tube à chlorure de calcium, afin qu'il ne vienne pas s'ajouter à l'acide carbonique et qu'il ne soit pas compté comme tel dans le calcul de l'analyse. Comme on évalue à environ 60 p. 100 de la matière organique totale la quantité du carbone contenu dans les substances végétales du sol, l'opération qui vient d'être indiquée fournit le moyen d'apprécier d'une manière suffisamment exacte la proportion de l'humus.

III. Dosage de l'acide carbonique combiné aux bases. Ce dosage peut être effectué entièrement, comme il est indiqué dans le chapitre VI, au sujet de l'acide carbonique.

IV. Dosage du chlore. Les combinaisons du chlore contenues dans la terre ne peuvent pas être enlevées par l'eau d'une manière suffisamment complète, mais en procédant comme il suit, on obtient une solution claire renfermant tout le chlore. On prend 10 grammes de la terre qui a passé à travers le deuxième tamis, après les avoir desséchés, puis mélangés avec quelques grammes de carbonate de soude anhydre, on les introduit dans un creuset de platine, on humecte la masse avec une dissolution concentrée de salpêtre pur, on la dessèche aussi lentement que possible, et enfin on la chauffe au rouge. On place sur un filtre le produit ainsi obtenu et on le lave avec de l'eau bouillante jusqu'à ce qu'une goutte de l'eau de lavage ne fournisse plus la réaction du chlore. On verse toutes les eaux de lavage dans une éprouvette à mélanges et on les partage en deux moitiés parfaitement égales; une moitié est employée pour le dosage du chlore. Cette opération s'effectue comme il est dit chapitre VI, pour le dosage de l'acide chlorhydrique, et l'on double le résultat obtenu, afin de le rapporter à 10 grammes de terre.

V. Dosage de l'acide sulfurique. — On procède avec

l'autre moitié de la terre suivant les indications données chapitre VI pour le dosage de l'acide sulfurique ; on double également le résultat obtenu, s'il doit être rapporté à 10 grammes de substance.

VI. Dosage de l'ammoniaque. On dose l'ammoniaque qui se trouve *toute formée* en procédant comme il est dit chapitre VII. On emploie également pour cela environ 10 grammes de terre. Pour éviter la formation de la mousse et l'élévation de celle-ci dans le ballon, inconvénient qui est dû à la présence des substances humiques, *F. Mohr* recommande d'ajouter un petit morceau de cire jaune ; celle-ci entre en fusion et détruit facilement les grosses bulles.

Mais l'humus contient aussi de l'azote, qui se transformera peu à peu en combinaisons ammoniacales : c'est pourquoi il est important de doser aussi ce corps, et c'est ce que l'on peut faire à l'aide de la méthode de *Varentrapp* et *Will*, décrite chap. XIX, au sujet de l'analyse organique élémentaire.

VII. Dosage de l'oxyde de fer et de l'alumine. Il arrive fréquemment que ces substances, ainsi que la chaux, la magnésie et les alcalis, ne peuvent pas être transformées à l'état de corps solubles au moyen du traitement par les acides, parce qu'ils peuvent constituer les éléments de fragments de roches qui se trouvent dans la terre arable et qui résistent à l'action des acides. Par conséquent, si l'on voulait doser la quantité totale de ces substances, on ne pourrait y arriver qu'en procédant à une désagrégation préalable, laquelle peut être exécutée comme il est indiqué chap. VII, au sujet de l'acide silicique. Cependant en faisant une opération de ce genre on s'éloigne beaucoup trop du point de vue pratique sous lequel doit être considérée l'analyse de la terre arable, et l'on peut se contenter, pour la chaux, la magnésie, l'alumine et l'oxyde de fer, de doser seulement ce qui se dissout dans les acides ; mais il faut avoir soin, lors de la représentation du résultat, d'inscrire le résidu insoluble sous le titre de sable siliceux et silicates insolubles.

Pour doser l'alumine et l'oxyde de fer, on prend une nouvelle quantité de 10 grammes de la terre bien desséchée, pesée et chauffée au rouge pour détruire les matières organiques. On l'introduit dans un gobelet de verre, on verse de l'acide chlorhydrique, et après avoir couvert incomplètement le vase avec un verre convexe, on chauffe à l'ébullition, jusqu'à ce qu'il ne se

dissolve plus rien. On porte le résidu sur un filtre, on lave, après avoir réuni le liquide filtré à l'eau de lavage, on divise le tout en deux volumes égaux, comme on l'a fait au n° 4, et dans une moitié on précipite l'alumine et l'oxyde de fer en y ajoutant de l'ammoniaque. Le traitement ultérieur pour séparer les deux bases à l'aide de la potasse caustique et pour en déterminer la quantité s'exécute comme il est indiqué dans les chap. IX et X.

VIII. Dosage de la chaux. Dans le liquide filtré, duquel on a séparé l'alumine et l'oxyde de fer, on précipite la chaux à l'aide de l'oxalate d'ammoniaque, et on la dose d'après le chap. VIII.

IX. Dosage de la magnésie. On se sert du liquide filtré obtenu au n° 8, que l'on précipite à l'aide du phosphate de soude, en suivant les indications données dans le chap. VIII.

X. Dosage des alcalis. On opère avec la deuxième moitié du liquide filtré préparé au n° 7 et suivant les instructions contenues dans le chap. VIII, B. Les résultats que l'on obtient en 8, 9 et 10 doivent être doublés, afin de les rapporter à 10 grammes de terre.

XI. Dosage et séparation de l'acide silicique. On trouve toujours une partie de l'acide silicique dans la dissolution que l'on obtient en traitant la terre par l'acide chlorhydrique, par conséquent dans le liquide duquel on a séparé, en procédant d'après 7, 8, 9 et 10, l'alumine, l'oxyde de fer, la chaux, la magnésie et les alcalis. Dans ce cas le dosage de l'acide silicique ne présente aucune difficulté, et on l'effectue avant celui de tous les autres corps contenus dans la liqueur; on procède de la manière suivante. On évapore à sec la solution chlorhydrique dans une capsule de porcelaine, d'abord au-dessus d'une lampe à esprit-de-vin, et ensuite au bain-marie; sur la masse sèche on verse un peu d'eau et d'acide chlorhydrique, on laisse digérer dans un lieu chaud, et l'on porte le tout sur un filtre anguleux, en ayant soin de faire tomber à l'aide d'une barbe de plume toutes les particules qui adhèrent aux parois de la capsule. Lorsque le filtre est complètement lavé, on le dessèche dans le bain d'air avec son contenu, puis on le brûle dans un creuset de platine et l'on pèse le résidu lorsqu'il est refroidi.

La plus grande portion de l'acide silicique se trouve dans la portion insoluble dans les acides, et si l'on doit la doser, il faut

faire une désagrégation, comme il est dit, chap. VI, au sujet de l'acide silicique.

S'il s'agit aussi de décomposer la partie de la terre qui est insoluble dans l'acide chlorhydrique, opération qui ne saurait être nécessaire que pour un but tout spécial, il faut procéder à la désagrégation et effectuer la séparation et le dosage de chaque élément en particulier, comme il a été dit pour la partie soluble.

On rencontre rarement des circonstances qui exigent cette opération. Quelques chimistes font deux solutions *acides* différentes, l'une dans l'*acide chlorhydrique froid* d'un poids spécifique égal à 1,15 et l'autre dans l'*acide sulfurique concentré*.

Les *acides phosphorique et azotique* sont encore deux éléments d'une valeur agronomique particulière, mais qui ne se rencontrent qu'en petite quantité dans la terre arable.

XII. Pour doser l'acide phosphorique, on prend une quantité de terre plus grande que pour les opérations précédentes, 100 grammes par exemple; après avoir desséché, pesé, et chauffé au rouge cette quantité, on l'arrose avec de l'acide chlorhydrique et l'on chauffe comme il est dit plus haut (VII). On évapore à sec la solution au bain-marie et l'on sépare l'acide silicique en redissolvant le résidu, comme il est indiqué au n° 11 et dans le chap. VI, au sujet de l'acide silicique.

On chauffe à l'ébullition le liquide filtré et séparé de l'acide silicique, on y ajoute peu à peu une solution de sulfite de soude, jusqu'à ce que le précipité, qui se forme lorsqu'on met en contact un petit échantillon du liquide avec quelques gouttes de carbonate de soude, ne soit plus brun, mais presque blanc, et l'on continue l'ébullition tant que l'on s'aperçoit qu'il se dégage une odeur d'acide sulfureux. S'il y a encore de l'acide chlorhydrique libre, on le sature incomplètement avec du carbonate de soude, maintenant on ajoute quelques gouttes d'eau de chlore, et enfin de l'acétate de soude en excès, puis on continue l'addition de l'eau de chlore jusqu'à ce que le liquide soit devenu rougeâtre, on porte celui-ci à l'ébullition et on le filtre bouillant. Avec une solution d'acétate d'ammoniaque dans l'eau bouillante, on lave le précipité, qui renferme peu de fer, mais tout l'acide phosphorique, on le dessèche et on le fond après l'avoir mélangé avec du carbonate de soude et du carbonate de potasse; on fait bouillir la masse fondue avec de l'eau et l'on filtre; le liquide filtré contient l'acide phosphorique combiné

aux alcalis. Dans cette dissolution préalablement acidifiée avec de l'acide chlorhydrique, on dose l'acide phosphorique à l'aide du sulfate de magnésie, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque, comme il est indiqué chap. VI, au sujet de cet acide.

XIII. L'**acide azotique** ne peut pas être dosé par les procédés ordinaires à cause de la matière organique qui ne fait jamais défaut dans les extraits préparés avec la terre arable. On obtiendra un résultat approchant de l'exactitude en expulsant l'acide azotique à l'aide de l'acide sulfurique additionné d'une petite quantité de chromate de potasse et en le dosant dans le liquide condensé, comme il est indiqué dans le chap. VI. L'acide chromique sert pour l'oxydation de la substance organique et s'oppose ainsi à ce que l'acide azotique soit employé à cet usage.

Les méthodes de *Schlösing* et de *Schulze* sont susceptibles de donner des résultats plus exacts, mais elles sont beaucoup plus compliquées.

CHAPITRE XVIII.

DES MATIÈRES COLORANTES ET DES SUBSTANCES COLORÉES.

A. Couleurs employées dans la peinture artistique et dans la peinture en bâtiments.

§ 99. Dans les tableaux suivants se trouvent indiqués les moyens les plus simples à l'aide desquels on peut reconnaître les couleurs qui se rencontrent le plus ordinairement. Les essais avec l'acide chlorhydrique ou la lessive de soude caustique, lorsqu'on a affaire aux couleurs telles qu'elles se trouvent dans le commerce, peuvent être effectués dans des tubes d'essai : si les couleurs sont étendues sur les objets, il suffit souvent de les toucher légèrement avec le réactif. L'expérience de l'incinération peut être faite dans une petite cuiller de platine ou sur une lame de même métal, en se servant simplement d'une lampe

à alcool et presque toujours sans avoir recours au chalumeau. Pour les couleurs liquides, il est souvent nécessaire de séparer aussi complètement que possible par filtration le liquide employé pour les délayer (l'huile, le vernis, rarement l'esprit-de-vin), et si la substance étrangère qui adhère encore à la matière colorante devait empêcher la réaction de se produire avec évidence, il faudrait, dans le cas où l'on aurait affaire à des vernis gras ou résineux, la dissoudre et l'éliminer avec un mélange d'alcool et d'éther.

Les matières qui constituent le groupe important des *couleurs vitrifiables* (couleurs pour la peinture sur porcelaine et pour la coloration du verre) ne peuvent pas, pour différentes raisons, être essayées à l'aide de moyens simples. Les méthodes de recherches offrent plus de difficultés : 1° à cause des flux qui sont mélangés avec les couleurs ; 2° à cause de l'insolubilité de celles-ci dans la plupart des dissolvants ; 3° à cause de leur union intime avec l'objet qu'elles recouvrent (si les couleurs doivent être examinées après qu'elles ont été fixées sur l'objet par l'action de la chaleur) ; 4° enfin, parce qu'il est tout aussi important de connaître dans quelles proportions les matières sont mélangées que d'être renseigné sur leur nature. Pour la marche de l'analyse qualitative, nous renvoyons au chap. III. Ces couleurs vitrifiables sont presque insolubles dans les acides. On ne peut, par conséquent, les dissoudre qu'après les avoir désagrégées. La manière d'effectuer cette opération et de doser l'acide silicique est décrite dans le chap. VI. Les bases peuvent être dosées suivant les indications contenues dans les chap. VII-XIII. Comme on peut aussi quelquefois en opérant par synthèse, c'est-à-dire en essayant de composer la couleur, arriver à découvrir les éléments constituants d'une certaine nuance, il semble convenable de renvoyer le lecteur à deux excellents mémoires sur la composition des couleurs vitrifiables. Ce sont :

1° A. Wächter, über die Bereitung von Schmelzfarben (De la préparation des couleurs vitrifiables) *Annal. der Chemie und Pharmacie*, LXIX, p. 99-114. — 2° L. Böhlen, über Schmelzfarben (Des couleurs vitrifiables), *Archiv der Pharmacie*, LVII, p. 276-280. Ces deux mémoires ont été reproduits dans différents journaux technologiques de l'année 1849.

Couleurs bleues.

NOMS, SYNONYMES et composition des matières colorantes.	RÉACTION en présence de l'acide CHLORHYDRIQUE	RÉACTION en présence de la lessive de soude CAUSTIQUE.	RÉACTION lorsqu'on l'incinère (avec ou sans le CHALUMEAU).	CARACTÈRES PARTICULIERS.
<p>1. Outremer. Sulfure de sodium et silicate d'alumine. Syn. du naturel : lapis-lazuli. Outremer artificiel : bleu d'azur.</p>	Se décompose en dégageant de l'hydrogène sulfuré.	N'éprouve pas de changements.	La couleur perd de son éclat.	Non vénéneux.
<p>2. Bleu Thénard. Oxyde de cobalt et alumine. Syn. Outremer de cobalt, bleu d'outremer.</p>	Ne change pas.	Ne change pas.	Ne change pas.	Vénéneux seulement lorsqu'il contient de l'arsenic.
<p>3. Smalt. Masse vitreuse colorée avec du protoxyde de cobalt. Syn. Safré, échel, safre de la couleur la plus claire, bleu de Saxe, azur fin, bleu de roi.</p>	Devient jaune-vert, à l'ébullition	Ne change pas.	Ne change pas.	Le smalt raye le verre, le bleu Thénard ne le raye pas. Il est presque toujours vénéneux, à cause de l'arsenic qu'il renferme.
<p>4. Bleu de Paris et bleu de Berlin. <i>a. Bleu de Paris :</i> combinaison de cyanure et de cyanide de fer (en proportions variables, et il contient quelquefois du potassium, suivant le mode de préparation). <i>b. Bleu de Berlin,</i> le même que le précédent, dont l'intensité de coloration est diminuée avec des corps blancs. Syn. Bleu de Prusse, de Saxe, de Louise, d'huile, nouveau, pour le linge, de mer, d'Hortense. <i>c. Dissous dans l'acide oxalique :</i> bleu en liqueur, encre bleue, teinture pour bleuir le linge.</p>	Devient vert par l'ébullition, et ensuite il se dissout en devenant jaune. Il redevient bleu dans l'eau.	Il se décolore et laisse un résidu brunâtre.	Dans la flamme extérieure du chalumeau, il donne un résidu rouge.	Non vénéneux. Le bleu de Paris offre une cassure ayant l'éclat du cuivre, qui disparaît par le frottement.

Couleurs bleues.

NOMS, SYNONYMES et composition des matières colorantes.	RÉACTION en présence de l'acide CHLORHYDRIQUE	RÉACTION en présence de la lessive de soude CAUSTIQUE.	RÉACTION lorsqu'on l'incture (avec ou sans le CHALUMEAU).	CARACTÈRES PARTICULIERS.
<p>5. Bleu de montagne.</p> <p><i>a.</i> Naturel : azurite, carbonate de cuivre basique hydraté. — <i>b.</i> Artificiel : contient ordinairement de la chaux indépendamment de cet élément.</p> <p>Bleu minéral, anglais, de Hambourg, de chaux, de cuivre, de Cassel, de Neuwied.</p>	<p>Effervescence. Dissolution vert-jaunâtre</p>	<p>Devient noir, notamment lorsqu'on chauffe</p>	<p>Colore la flamme en verdâtre. Résidu noir.</p>	<p>La solution chlorhydrique donne, lorsqu'on y ajoute de l'ammoniaque caustique en excès, une liqueur bleu foncé.</p> <p>Vénéneux.</p>
<p>6. Bleu d'indigo.</p> <p>N'est employé que comme couleur à l'eau.</p> <p><i>a.</i> Employé sous la forme de <i>carmin bleu</i>. C'est la solution purifiée de l'indigo dans l'acide sulfurique précipitée avec la potasse.</p> <p>On trouve en outre :</p> <p><i>b.</i> Les tablettes d'amidon bleues colorées avec de l'indigo.</p> <p>Syn. Bleu nouveau, bleu pour le linge.</p> <p><i>c.</i> <i>Indigo dissous</i>.</p> <p>Syn. Sulfate d'indigo, teinture d'indigo.</p>	<p>N'éprouve pas de changements.</p>	<p>Devient brun-jaune et redevient bleu par l'action d'un acide.</p>	<p>Est décomposé, et <i>a</i> seulement laisse beaucoup de cendres.</p>	<p>L'eau dissout <i>a</i>, <i>b</i> et <i>c</i>. — L'acide azotique le décolore facilement à l'aide de la chaleur. L'indigo du commerce, qui sert à faire les préparations <i>a</i>, <i>b</i> et <i>c</i>, n'est pas employé dans la peinture en bâtiments. Il a une cassure mate qui acquiert l'éclat du cuivre lorsqu'on la comprime (avec l'ongle). — Voyez sa réaction lorsqu'il est fixé sur des tissus, et la détermination de sa valeur (indigométrie), 2^e et 3^e divisions de ce chapitre. Non vénénéux.</p>
<p>7. Bleu des lichens.</p> <p><i>a.</i> <i>Tournesol en pains</i>. Gypse ou chaux imprégnée avec la couleur bleue de plusieurs lichens.</p> <p><i>b.</i> <i>Tournesol en dra-</i></p>	<p>Rouge et se dissout en partie.</p>	<p>Ne change pas, ou bien la coloration devient plus bleue.</p>	<p>Se décompose en laissant les substances avec lesquelles il est mélangé.</p>	<p>Un peu soluble dans l'eau. Les solutions ne sont pas d'un bleu aussi foncé que celles de l'indigo.</p>

Couleurs bleues.

NOMS, SYNONYMES et composition des matières colorantes.	RÉACTION en présence de l'acide CHLORHYDRIQUE	RÉACTION en présence de la lessive de soude CAUSTIQUE.	RÉACTION lorsqu'on l'incinère (avec ou sans le CHALUMEAU).	CARACTÈRES PARTICULIERS.
<p><i>peaux.</i> Chiffons avec la même matière colorante.</p> <p><i>c.</i> Orseille et persio (orseille d'Eisenach). Masse colorée demi-liquide obtenue en faisant fermenter plusieurs espèces de lichens avec de l'urine. Du reste, ils ne sont pas employés en peinture.</p> <p>8. Bleu de Campêche. Se rencontre sur les papiers marbrés.</p> <p>9. Bleu d'aniline.</p>	Taches jaune-rouge.	Devient violet en se dissolvant.		Non vénéneux. La solution de chlorure de chaux détruit la couleur.
<i>Voyez : Couleurs fixées sur les tissus. ;</i>				

Couleurs jaunes.

<p>1. Jaune de chrome et orange de chrome.</p> <p>Chromate de plomb. — Nuances très-nombreuses obtenues la plupart par l'addition de corps blancs.</p> <p>Syn. Jaune de Paris, de Leipzig, de Zwickau, de Gotha, de Hambourg, de Cologne; jaune impérial, de citron, et jaune nouveau.</p> <p>2. Jaune de Cassel.</p> <p>Oxyde de plomb et chlorure de plomb.</p> <p>Syn. Jaune minéral, de Montpellier, de Pa-</p>	Solution verte avec dépôt blanc qui disparaît lorsqu'on étend avec beaucoup d'eau.	Devient orange par l'ébullition, se dissout avec une couleur jaune, et souvent en laissant un résidu blanc.	Fusible avec une couleur brun-rouge. Donne un grain de plomb sur le charbon avec le carbonate de soude.	La solubilité dans l'acide chlorhydrique et l'eau peut être incomplète par suite de la présence de certaines matières étrangères (argile, spath pesant, etc.) Vénéneux.
	Dans le tube d'essai, il devient orange, et blanc au	Dans le tube d'essai, il devient plus clair, et se	Dégage une vapeur blanche, donne un enduit	Vénéneux.

Couleurs jaunes.

NOMS, SYNONYMES et composition des matières colorantes.	RÉACTION en présence de l'acide CHLORHYDRIQUE	RÉACTION en présence de la lessive de soude CAUSTIQUE.	RÉACTION lorsqu'on l'inclure (avec ou sans le CHALUMEAU).	CARACTÈRES PARTICULIERS.
ris, de Vérone; de Turner, jaune chimique.	bout de quel- que temps. Touché légè- rement avec le réactif, il n'éprouve pas de chan- gements.	dissout en partie en for- mant un li- quide jaune clair.	jaune sur le charbon, et laisse un grain de plomb mou.	
3. Jaune de Na- ples. Antimoniate de plomb Syn. Terre de Na- ples.	Dans le tube d'essai, d'a- bord orange, puis blanc au bout de quel- que temps.	Jaune-rou- geâtre.	Dégage une vapeur blan- che, et laisse un grain cassant sur le charbon.	Vénéneux.
4. Orpiment. Sulfure d'arsenic. Syn. Jaune royal, de Perse, de Chine, d'Es- pagne.	N'éprouve pas de chan- gements.	Solution jaune, dans laquelle les acides don- nent un précé- pité jaune.	Volatil. Donne une va- peur blanche (très-véné- neuse) ayant une odeur de soufre brûlé et d'ail.	Se dissout dans l'ammoniaque. Vénéneux.
5. Ocre jaune. Argile avec oxyde de fer hydraté. Syn. Terre de Sien- ne; terre jaune, cha- mois, terre de Lemnos.	Solution jaune, résidu blanchâtre. Touchée lé- gèrement avec le réac- tif, elle de- vient seule- ment un peu plus claire.	Devient bli- nâtre.	Devient rouge ou rouge-brun.	Non vénéneux. La solution dans l'acide chlorhydry- que devient bleue par l'addition de prussiate de po- tasse.
6. Stils de grain. Décoctions de matiè- res colorantes végétales jaunes à bon marché mélangées avec de l'a- lun et précipitées avec de la craie.	Donnent une solution jaune en pro- duisant une effe- vescence.	Deviennent brunâtres dans le tube d'essai.	Charbonnent après la com- bustion du charbon, lais- sent une cen- dre blanche.	Non vénéneux.

Couleurs jaunes.

NOMS, SYNONYMES et composition des matières colorantes.	RÉACTION en présence de l'acide CHLORHYDRIQUE	RÉACTION en présence de la lessive de soude CAUSTIQUE.	RÉACTION lorsqu'on l'incinère (avec ou sans le CHALUMEAU).	CARACTÈRES PARTICULIERS.
7. Gomme-gutte. Gomme-résine. Syn. Gutte, Cambogia.	N'éprouve pas de changements.	Donne une solution de couleur Malaga.	qui rougit le papier de curcuma humide. Fond; est combustible.	Donne une émulsion avec l'eau; se dissout dans l'alcool et l'éther. Vénéneux.
8. Jaune d'outremer. Chromate de baryte.	Soluble. La solution donne un précipité blanc avec l'acide sulfurique.	N'éprouve pas de changements.	Peu altéré. Devient vert dans la flamme de réduction.	Rarement employé. Vénéneux.
9. Massicot. Oxyde de plomb.	Blanchâtre.	Se dissout en partie à l'ébullition.	Donne un grain de plomb.	Vénéneux.
10. Purrée. Syo. Jaune indien.	Il devient jaune pâle, et fait effervescence.	Il devient jaune plus foncé et colore le liquide alcalin.	Il se décompose en laissant une cendre blanche poreuse (magnésie).	Non vénéneux.

Couleurs vertes.

1. Vert d'outremer. Composition analogue à celle du bleu d'outremer. Vert de Rinmann.	Se décompose avec dégagement d'hydrogène sulfuré.	N'éprouve pas de changements.	Chauffé fortement en présence de l'air, il devient brun rouge à sa surface, il est d'ailleurs peu altéré.	Non vénéneux.
--	---	-------------------------------	---	---------------

Couleurs vertes.

NOMS, SYNONYMES et composition des matières colorantes.	RÉACTION en présence de l'acide CHLORHYDRIQUE	RÉACTION en présence de la lessive de soude CAUSTIQUE.	RÉACTION lorsqu'on l'incinère (avec ou sans le CHALUMEAU).	CARACTÈRES PARTICULIERS.
<p>2. Couleurs vertes de cuivre.</p> <p><i>a. Vert de Brème</i> (fragments bleu-vert poreux). Hydrate d'oxyde de cuivre, souvent mêlé avec du gypse.</p> <p><i>b. Vert de Brunswick</i> et <i>vert de montagne</i>, analogue au vert de Brème; plus vif et mélangé avec des corps lourds.</p> <p><i>c. Vert-de-gris.</i> Acétate basique de cuivre.</p>	Solution jaune-verdâtre; <i>a</i> et <i>b</i> laissent un résidu blanc.	Deviennent noires par l'ébullition.	Colorent le bord de la flamme en verdâtre; deviennent noires et donnent sur le charbon avec le carbonate sodique une paillette de cuivre.	De l'ammoniaque ajoutée en excès à la solution chlorhydrique colore celle-ci en bleu foncé.— Le vert-de-gris dégage des vapeurs d'acide acétique lorsqu'on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique. Vénéneuses.
<p>3. Couleurs de cuivre et d'arsenic.</p> <p><i>a. Vert suédois.</i> Arsénite de cuivre. Syn. Vert de Scheele, vert minéral.</p> <p><i>b. Vert de Schweinfurt</i> ou <i>vert anglais.</i> Arsénite et acétate de cuivre. Syn. Vert original, patenté, impérial, de Cassel, de Paris, de Vienne, de Leipzig, de Suisse, de Wurzburg, de perroquet, de Mitis, nouveau, de montagne, de mai, de mousse, de Neuwied. Quelquefois mélangé avec du jaune de chrome, sous les noms de : vert de Bâle, de Cassel, de Neuwied.</p>	Solution vert-jaune.	Deviennent bleuâtres, à chaud rouges ou rouge-orange ou jaunes.	Deviennent noires; fondent (à moins qu'elles ne soient mélangées avec des substances étrangères infusibles). Il se dégage une vapeur blanche ayant l'odeur de l'ail. Le bord de la flamme se colore en vert.	Très-vénéneuses. Introduites dans l'appareil de Marsh (voyez acide arsénieux, chap. vi), elles donnent lieu au phénomène décrit dans ce chapitre.
<p>4. Terre verte.</p> <p>Silicate de protox. et de perox. de fer avec potasse et magnésic.</p>	Se dissout à chaud en donnant une	Devient un peu plus foncée.	Rouge brun.	Non vénéneuse.

Couleurs vertes.

NOMS, SYNONYMES et composition des matières colorantes.	RÉACTION en présence de l'acide CHLORHYDRIQUE	RÉACTION en présence de la lessive de soude CAUSTIQUE.	RÉACTION lorsqu'on l'incline (avec ou sans le CHALUMEAU).	CARACTÈRES PARTICULIERS.
Syn. Vert de montagne, français, terre de Chypre, du Tyrol, de Bohême, de Verone.	liqueurjaune-brunâtre.			
5. Cinabre vert. Bleu de Berlin et jaune de chrome. Syn. Vert d'huile, de chrome, de Naples, feuille.	Devient vert-bleu en formant une dissolution, qui, si l'acide est concentré, dépose des cristaux blancs.	Devient jaune	Après carbonisation, laisse un résidu brun ou jaune-brun.	Peu vénéneux.
6. Vert de vessie. Laque alumineuse de l'extrait du nerprun. Syn. Vert de nerprun, vert de mer, vert chimique.	Devient brun-rouge.	Vert-brunâtre.	Cendre blanche.	Non vénéneux.
7. Vert de Rinmann. Protoxyde de cobalt et oxyde de zinc.	N'éprouve pas de changements.	N'éprouve pas de changements.	N'éprouve pas de changements.	Peu vénéneux, s'il ne contient pas d'arsenic.
8. Vert de Guignet. Oxyde de chrome hydraté.	Solution verte.	N'éprouve pas de changements.	N'éprouve pas de changements.	Non vénéneux.
9. Borate de cuivre.	Solution vert-jaune.	Solution limpide, résidu noir.	Fond, reste vert.	Vénéneux.
10. Vert quercitron et vert de fustet. Les solutions de matières colorantes jaunes ou organiques sont précipitées avec le sulfate	Donne une solution vert-brun un peu trouble.	Solution jaune, résidu noir.	Brûle en laissant une cendre noire; chauffé sur le	Vénéneux.

Couleurs vertes.

NOMS, SYNONYMES et composition des matières colorantes.	RÉACTION en présence de l'acide CHLORHYDRIQUE	RÉACTION en présence de la lessive de soude CAUSTIQUE.	RÉACTION lorsqu'on l'incinère (avec ou sans le CHALUMEAU).	CARACTÈRES PARTICULIERS.
de cuivre et la soude caustique.			charbon avec le carbonate sodique, il donne une paillette de cuivre.	

Le phosphate de cuivre, que l'on nommait autrefois outremer vert, n'est plus employé.

Couleurs rouges.

1. Cinabre. Sulfure de mercure. Syn. Rouge de Chine, vermillon, rouge patenté, de Paris.	N'éprouve pas de changements.	Devient jaunâtre à l'ébullition.	Se volatilise et donne une odeur de soufre brûlé.	Touché avec une solution d'azotate d'argent ammoniacal, il devient, ainsi que les objets qui en sont recouverts, brun-foncé ou noir. Peu vénéneux.
2. Minium. Protoxyde et peroxyde de plomb. Syn. Rouge de plomb.	Devient blanc et dégage du chlore.	Peu altéré.	Chauffé au chalumeau sur le charbon, il donne un grain de plomb.	Traité par l'acide acétique, il devient brun foncé. Vénéneux.
3. Rouge de chrome. Chromate de plomb basique.	Se comporte entièrement comme le jaune de chrome.			
4. Rouge anglais (souvent brunâtre). Oxyde de fer souvent mélangé avec de l'argile. Syn. Terre rouge, caput mortuum, sanguine, rouge à polir, rouge de Nuremberg, de Naples, ocre calcinée, bol rouge.	Se dissout lentement en prenant une coloration jaune.	N'est pas altéré.	Brun-rouge, rarement brun-noir.	Non vénéneux.

Couleurs rouges.

NOMS, SYNONYMES et composition des matières colorantes.	RÉACTION en présence de l'acide CHLORHYDRIQUE	RÉACTION en présence de la lessive de soude CAUSTIQUE.	RÉACTION lorsqu'on l'incière (avec ou sans le CHALUMEAU).	CARACTÈRES PARTICULIERS.
<p>5. Carmin. Rouge de cochenille avec un peu d'alumine.</p>	Se dissout en devenant jaunâtre.	Solution violette.	Brûle en laissant une très-petite quantité de cendre blanche.	Doit <i>complètement</i> se dissoudre dans l'ammoniaque caustique. Non vénéneux.
<p>6. Laques rouges. (Couleurs obtenues en précipitant par le carbonate de soude des décoctions de matières colorantes mélangées avec de l'alun.) <i>a</i> — de la cochenille, <i>b</i> — de la matière colorante de la gomme-laque, <i>c</i> — de la garance, <i>d</i> — du bois rouge. Syn. Laque en boules; laque de Vienne, de Florence, de Venise; rouge écarlate, rouge cramoisi, nouveau rouge. Les papiers colorés avec le bois rouge se comportent d'une manière analogue.</p>	Se dissolvent en donnant une solution trouble et jaune.	Solution rouge-violet.	Elles laissent toutes une assez grande quantité de cendre blanche.	Le lac-dye est en masses assez dures et il est plus difficilement attaqué que les autres par la solution de chlorure de chaux.
Couleurs noires ou brunes.				
<p>1. Ombre. Argile avec hydrate de peroxyde de fer et hydrate de peroxyde de manganèse. Syn. Ombre de Turquie, de Chypre, de Sicile.</p>	Solution jaune pas tout à fait complète.	Un peu plus foncée.	Rouge-brun.	Non vénéneuse.
<p>2. Ombre de Cologne. Charbon brun terreux.</p>	N'éprouve pas d'altérat.	Se dissout en partie en donnant	Brûle assez facilement, et	Non vénéneuse.

Couleurs noires ou brunes.

NOMS, SYNONYMES et composition des matières colorantes.	RÉACTION en présence de l'acide CHLORHYDRIQUE	RÉACTION en présence de la lessive de soude CAUSTIQUE.	RÉACTION lorsqu'on l'incline (avec ou sans le CHALUMEAU).	CARACTÈRES PARTICULIERS.
<p>Syn. Brun d'Espagne, de Van Dyck, d'Eisenach.</p> <p>Les différentes substances humiques artificielles doivent par conséquent être placées ici.</p> <p>3. Brun de manganèse.</p>		nant un liquide noir-brun.	en général, laisse très-peu de cendre.	
<p>Hydrate d'oxyde et de peroxyde de manganèse.</p> <p>Syn. Bistre minéral.</p>	Se dissout en dégageant du chlore.	N'éprouve pas de changements.	Devient noir.	Fondu avec le borax, il donne une perle violette. Non vénéneuse.
<p>4. Noir de fumée.</p> <p>Charbon végétal.</p> <p>Syn. Noir de lampe; noir de Francfort, noir de sarments, noir d'huile, noir d'imprimerie.</p>	N'éprouve pas d'altérations.	N'éprouve pas d'altérations.	Brûle sans résidu.	Non vénéneux.
<p>5. Noir d'os.</p> <p>Charbon d'os.</p> <p>Syn. Ivoire ou corne de cerf calcinée, noir de cirage.</p>	Fait un peu effervescence	N'éprouve pas d'altérations.	Laisse beaucoup de cendre blanche.	Non vénéneux.
<p>6. Graphite.</p> <p>Carbone minéral.</p> <p>Syn. Mine de plomb, plombagine, carbure de fer.</p>	N'éprouve pas d'altérations.	N'éprouve pas d'altérations.	Peu altéré; difficile à brûler au chalumeau; laisse un petit résidu rouge.	Non vénéneux.

Couleurs blanches.

<p>1. Blanc de plomb.</p> <p>Carbonate et hydrate d'oxyde de plomb.</p> <p>Syn. Blanc de Crems, de céruse, de pei-</p>	Se dissout avec effervescence; il se dépose de	Se dissout, lorsqu'on a affaire à de mauvaises es-	Devient jaune et donne un grain de plomb.	Doit se dissoudre complètement dans l'acide azotique étendu; un résidu
---	--	--	---	--

Couleurs blanches.

NOMS, SYNONYMES et composition des matières colorantes.	RÉACTION en présence de l'acide CHLORHYDRIQUE	RÉACTION en présence de la lessive de soude CAUSTIQUE.	RÉACTION lorsqu'on l'incinère (avec ou sans le CHALUMEAU).	CARACTÈRES PARTICULIERS.
tre, d'argent (quelquefois blanc de perle).	petits cristaux dans la dissolution concentrée.	pèces; il y a un résidu blanc de sulfate de baryte, de craie, d'argile ou de gypse, qui souvent s'élève à 75 p. 100.		indique qu'il est falsifié, très-souvent avec du spath pesant. Vénéneux.
2. Blanc de zinc. Oxyde de zinc.	Se dissout sans effervescence.	Se dissout sans résidu.	Il devient faiblement jaunâtre seulement d'une manière passagère et redevient blanc par le refroidissement.	Humecté avec l'azotate de cobalt et chauffé au chalumeau, il donne une masse verte. Un peu vénéneux.
3. Craie. Carbonate de chaux. Syn. Chaux de Vienne, de Bologne, blanc de Troyes, de Meudon, de marbre.	Soluble sans résidu dans l'acide étendu à froid, avec une vive effervescence.	N'éprouve pas d'altérations.	Inaltérée en apparence; le résidu placé sur un papier de curcuma humide le brunit.	Non vénéneuse.
4. Cendre d'os. Syn. Corne de cerf préparée.	Soluble sans résidu, seulement à chaud, effervescence seulement au commencement.	N'éprouve pas d'altération.	Comme la précédente.	Non vénéneuse.
5. Spath pesant. Sulfate de baryte. a. Naturel en poudre. Syn. Blanc minéral, nouveau blanc, succédané du blanc de plomb.	N'éprouve pas d'altérations.	N'éprouve pas d'altérations.	Chauffé avec de la poudre de charbon, il donne une poudre jaunâtre qui dégage une o-	Très-lourd. Non vénéneux.

Couleurs blanches.

NOMS, SYNONYMES et composition des matières colorantes.	RÉACTION en présence de l'acide CHLORHYDRIQUE	RÉACTION en présence de la lessive de soufre CAUSTIQUE.	RÉACTION lorsqu'on l'inclure (avec ou sans le CHALUMEAU).	CARACTÈRES PARTICULIERS.
<p><i>b.</i> Artificiel. Syn. Blanc fixe.</p>			<p>deur d'hydrogène sulfuré, lorsqu'on l'humecte avec de l'acide chlorhydrique.</p>	
<p>6. Gypse. Sulfate de chaux hydraté. Syn. Pierre spéculaire, verre de Moscovie, albâtre.</p>	<p>N'éprouve pas d'altérations.</p>	<p>N'éprouve pas d'altérations.</p>	<p>Chauffé dans le tube d'essai, il donne des gouttes d'eau.</p>	<p>Il se dissout un peu dans l'eau par l'agitation. La solution se trouble par l'azotate de baryte. Non vénéneux.</p>
<p>7. Argile et Talc.</p>	<p>N'éprouvent pas d'altérations.</p>	<p>N'éprouvent pas d'altérations.</p>	<p>Peu altérés.</p>	<p>L'argile humectée avec la solution de cobalt devient bleue, lorsqu'on chauffe. Le talc se reconnaît par le toucher; il est sous forme de lamelles. Non vénéneux.</p>

Couleurs métalliques.

<p>1. Or en feuilles. <i>a.</i> Véritable, <i>b.</i> Faux, cuivre et zinc.</p>	<p><i>a.</i> Aucun changement. <i>b.</i> Dissolution; résidu rouge cuivre.¹</p>	<p><i>a.</i> Inaltéré. <i>b.</i> Inaltéré.</p>	<p><i>a.</i> Grain d'or. <i>b.</i> Se ternit, résidu noir.</p>	<p>—</p>
<p>2. Argent en feuilles. <i>a.</i> Véritable, <i>b.</i> Faux. Zinc et étain.</p>	<p><i>a.</i> Inaltéré. <i>b.</i> Se dissout.</p>	<p><i>a.</i> Inaltéré. <i>b.</i> Devient peu à peu noir.</p>	<p><i>a.</i> Grain d'argent. <i>b.</i> Donne un enduit blanc,</p>	<p>—</p>

¹ Voyez aussi le procédé plus rapide, qui repose sur l'emploi de l'azotate de mercure, § 83, page 323. (Note du traducteur.)

Couleurs métalliques.

NOMS, SYNONYMES et composition des matières colorantes.	RÉACTION en présence de l'acide CHLORHYDRIQUE	RÉACTION en présence de la lessive de soude CAUSTIQUE.	RÉACTION lorsqu'on l'incinère (avec ou sans le CHALUMEAU).	CARACTÈRES PARTICULIERS.
<p>3. Bronzes.</p> <p>a. Or en feuilles et argent pulvérisés vrais. b. Or en feuilles et argent pulvérisés faux. c. Or <i>mussif</i>. Sulfure d'étain. Syn. Or de coquille, or de peintre.</p>	<p>a. } comme plus haut 1 b. } et 2. Devient rougeâtre.</p>	<p>—</p> <p>Au bout de quelque temps, devient plus foncé.</p>	<p>qui paraît jaune, lorsqu'il est encore chaud.</p> <p>—</p> <p>Donne une odeur de soufre ; résidu blanc grisâtre.</p>	<p>—</p>

B. Essai des couleurs fixées sur les tissus.

§ 100. Les réactions offertes par les couleurs qui sont fixées sur les tissus sont tellement variées que l'on doit considérer comme une impossibilité de réunir sous forme de tableau *tous les faits* importants qui se rattachent à une couleur de cette sorte. Celui qui a à exécuter un essai de ce genre aura, dans beaucoup de circonstances, à se demander tout d'abord quelle est la nature de la fibre sur laquelle est fixée la couleur, parce que pour des raisons chimiques et économiques certaines couleurs qui se rencontrent sur une espèce de fibre se trouvent rarement ou même jamais sur des fibres d'une autre espèce. Dans des cas douteux il faudra d'abord déterminer en quoi consistent les fibres qui sont teintes ou imprimées ; les indications nécessaires pour cela se trouvent dans le chap. XXXIII.

Lors de l'*incinération* du tissu, c'est-à-dire la combustion sur une lame de platine, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que ce qui n'est pas combustible, opération qui est destinée notamment à faire connaître la nature du mordant, il faut d'abord faire attention à la manière dont se comportent la laine et la soie pour

les distinguer du lin ou du coton ; ces derniers donnent une cendre beaucoup moins cohérente que celle fournie par les premières et qui conserve la forme des fils.

La colonne qui, dans le tableau suivant, indique la manière dont se comporte le tissu lorsqu'on le brûle, a seule besoin de quelques explications. Il suffit d'un peu d'exercice pour juger d'après le simple aspect de la cendre si le morceau de tissu brûlé contient ou ne contient pas de *mordant*. Dans le premier cas la cendre est plus volumineuse et plus lourde, souvent il reste une sorte de squelette dans lequel on peut reconnaître nettement les fils ; au contraire, la cendre des fibres non mordancées monte très-peu, elle est légère, peu cohérente et souvent elle fond sur la lame de platine en laissant une tache à peine sensible, qui, après avoir été humectée avec de l'eau, suffit ordinairement pour produire une coloration brun-rouge sur une bande de papier de curcuma. Les substances minérales, qui servent dans la teinture pour imprégner les fibres et qui se retrouvent dans la cendre, sont les suivantes :

1. Alumine, 2. Oxyde de fer, 3. Oxyde d'étain ; ce sont celles qui se rencontrent le plus fréquemment. — En outre : 4. Oxyde de plomb, 5. Oxyde de cuivre, 6. Oxyde de chrome, 7. Manganèse. Quelquefois on trouve en même temps deux de ces corps ; la chaux provenant des bains de craie, des passages au chlorure de chaux, etc., et l'acide silicique provenant des solutions de silicate de potasse, peuvent aussi adhérer aux fibres.

On peut rechercher dans la cendre l'*alumine* et l'*oxyde de fer*, d'après le chap. III. Si la cendre n'est pas brun-rouge foncé, mais plus jaunâtre, cela indique la présence de l'alumine à côté de l'oxyde de fer.

On trouve également dans le chap. III des indications pour séparer l'alumine de l'oxyde de fer, et pour reconnaître les oxydes d'étain, de plomb, de cuivre, de chrome, l'arsenic, le manganèse et la chaux.

Pour mettre les tissus en contact avec les liquides qui servent comme réactifs, on emploie des verres de montre ou bien on place les échantillons de tissus ou de fils sur du papier buvard blanc plié en plusieurs doubles et on les humecte fortement avec le liquide ; si celui-ci dissout une petite quantité de la couleur, on le reconnaît très-facilement à la coloration que prend le papier.

Il est d'une importance très-grande d'observer si la couleur a

été fixée par la *teinture* ou par l'*impression*, et, dans ce dernier cas, quelles sont les autres couleurs qui peuvent se rencontrer à côté d'elle, parce que, et ce fait est suffisamment connu de tous les praticiens, la présence d'une couleur s'oppose souvent à ce que l'on puisse trouver en même temps sur le même tissu une ou plusieurs autres couleurs. Lors de l'expérience de l'incinération avec des étoffes imprimées il faut couper les parties que l'on doit examiner, et éviter tout mélange avec un autre tissu coloré.

MOYENS POUR RECONNAÎTRE LES COULEURS FIXÉES SUR LES TISSUS PAR LA TEINTURE
OU PAR L'IMPRESSIION.

I. — Couleurs bleues.

DÉSIGNATION DE LA MATIÈRE COLORANTE.	COMBUSTION de la FIBRE COLORÉE SUR UNE LAME DE PLATINE.	IMMERSION dans L'AC. CHLORHYDRE étendu.	IMMERSION dans la LESSIVE DE SOUDE.	IMMERSION dans une SOL. DE CHLORURE DE CHAUX.	IMMERSION dans une solution de CA M É L É O N , additionnée d'AC. SULFURIQUE.	OBSERVATIONS PARTICULIÈRES.
Bleu de cuve. Pour l'impression : bleu de fœtence.	Laisse une petite quantité de cendre incoloré, contenant quelquefois de la chaux. La cendre qui provient du bleu de fœtence peut aussi contenir un peu d'oxyde de fer.	N'éprouve pas d'altération.	N'éprouve pas d'altération.	Blauchit peu à peu.	Se décolore assez promptement.	Se rencontre sur la laine, le coton et les tissus de lin ou de chanvre, mais pas sur la soie. L'acide azotique donne une tache jaune. Si l'on place dans une petite capsule de porcelaine, recouverte avec un verre de montre, la fibre colorée avec le bleu de cuve, et si l'on chauffe très-doucement au-dessus d'une flamme d'alcool aussi petite que possible, on voit apparaître au bout de peu de temps des vapeurs violettes ayant l'odeur caractéristique de l'indigo et qui se condensent sur le verre de montre sous forme d'un corps bleu.

Carmin d'indigo. (Sulfindigotate alcalin, bleu de Saxe.)	Laisse une petite quantité de cendre blanche, contenant quelquefois de l'étain.	Il perd un peu de sa couleur.	Il perd un peu de sa couleur; la solution et quelquefois le bord de l'échantillon du tissu deviennent verdâtres.	Blanchit peu à peu.	Il est un peu moins alléré que le bleu de cuve.	Sur tous les tissus. Après le traitement par l'acide azotique, on peut dans le liquide découvrir l'acide sulfurique sans difficulté. L'indigo ne peut pas en être séparé par sublimation. Humecté avec du protochlorure d'étain, il devient vert, puis jaune. Le bleu de cuve résiste un peu mieux.
Bleu de Berlin.	Cendre: ferrugineuse, rougâtre.	N'est pas alléré.	Devient peu à peu jaune. La solution sursaturée avec HCl et additionnée de quelques gouttes de Fe ²⁺ Cl ³ devient bleue.	Vert sale.	Sur la soie, la laine, le coton, déteint en présence du savon, devient plus pâle à la lumière. Ne déteint pas en présence des acides. N'éprouve pas d'altération sous l'influence du protochlorure d'étain et de l'acide chlorhydrique.	
Bleu de Campéche.	Résidu blanc, plus rarement grisâtre. La cendre contient de l'alumine, et en outre, mais plus rarement, un peu d'oxyde de cuivre.	Devient rouge ainsi que le liquide.	Un peu plus foncé, bleu pur.	Se décolore.	Les nuances claires deviennent jaunes, les foncées brunes.	Il est par lui-même terne, foncé et de mauvais teint, mais il se rencontre souvent à côté du bleu d'indigo sur la laine et le coton. S'il se trouve par-dessus l'indigo, l'acide chlorhydrique l'enlève en laissant ce dernier.
Bleu d'aniline.	Cendre peu abondante, sans	N'éprouve pas d'altération.	Les nuances foncées deviennent	La couleur est détruite peu	Est peu à peu décoloré.	Se rencontre plus rarement sur les tissus de co-

I. — Couleurs bleues.

DÉSIGNATION DE LA MATIÈRE COLORANTE.	COMBUSTION de la FIBRE COLORÉE sur une LAME DE PLATINE.	IMMERSION dans L'AC. CHLORHYDR. étendu.	IMMERSION dans la LESSIVE DE SOUDE.	IMMERSION dans une SOL. DE CHLORURE DE CHAUX.	IMMERSION dans une solution de CAMÉLÉON, additionnée D'AC. SULFURIQUE.	OBSERVATIONS PARTICULIÈRES.
Azuline.	Comme le bleu d'aniline.	N'éprouve pas d'altération.	D'un beau vio- let.	Est peu à peu décolorée.	Éprouve peu d'altération.	ton, de lin et de chanvre teints, se trouve au con- traire fréquemment sur les étoffes imprimées. L'a- cide azotique donne d'a- bord une coloration bleu- vert foncé, l'endroit hu- mecté devient ensuite jaune-bleu. N'éprouve que peu d'altération sous l'in- fluence du protochlorure d'étain et de l'acide chlor- hydrique, quelquefois il devient verdâtre, mais il reprend sa couleur au con- tact de l'eau : il se com- porte de la même manière en présence de l'acide chlorhydrique concentré.
Outremer.	Cendre bleue.	Se décolore en dégageant de l'hydrogène sulfure.	N'éprouve pas d'altération.	—	—	Comme le bleu d'ani- line. N'est employé que pour l'impression. Le plus or- dinairement, il est fixé avec du blanc d'œuf ; par conséquent, lorsqu'on in- cincère le tissu, même si

c'est du coton, il donne naissance aux produits qui se forment lorsqu'on brûle des corps azotés. (Odeur de corne brûlée, réaction de l'ammoniaque.)

II. — Couleurs jaunes.

NOM DE LA COULEUR.	COMBUSTION de la FIBRE COLORÉE sur une LAME DE PLATINE.	ÉBULLITION DANS DE L'EAU contenant 1/2 P. 400 de sirop.	IMMERSION dans L'ACIDE AZOTIQUE étendu.	TRAITEMENT A CHAUD avec un mélange de 100 c. c. AzO ₅ à 1.5, 6 vol. HO, et 40 vol. d'alcool. ADDITION de qq. gouttes d'acétate de plomb.	IMMERSION dans L'AMMONIAQUE caustique.	CARACTÈRES PARTICULIERS.
Quercitron (et flavine).	La cendre contient de l'alumine.	L'eau se colore sans beaucoup altérer la couleur.	Deviens brunâtre.	L'extrait acide est jaune, le précipité volumineux jaune pâle.	Humide, il paraît brunâtre; après la dessiccation, il est peu changé.	Les réactions de ces trois matières colorantes offrent autant de ressemblance, parce que la nature chimique des pigments est aussi très-analogue. Le jaune d'Avignon sert seulement pour l'impression des tissus et pas pour la teinture. On l'emploie avec un mordant d'alumine pour le jaune, avec un mordant d'étain pour l'orange, qui n'est pas très-bon teint. Si l'on évapore l'extrait obtenu avec AzO ₅ étendu et l'alcool, puis si l'on ajoute
Graines d'Avignon. (Graines jaunes, graines de Perse.)	La cendre contient aussi de l'alumine, ou si la coloration est plus orange, de l'oxyde d'étain.	Comme le précédent.	Comme le précédent.	Tout à fait comme le précédent.	Change peu de ton, se dissout un peu.	

II. — Couleurs jaunes.

NOM DE LA COULEUR.	COMBUSTION de la FIBRE COLORÉE sur une LAME DE PLATINE.	ÉBULLITION DANS DE L'EAU contenant 1/2 p. 400 de S102.	IMMERSION dans L'ACIDE AZOTIQUE étendu.	TRAITEMENT A CHAUD avec un mélange de 100 c. c. A50 ⁴ à 1,5, 5 vol. HO, et 40 vol. d'alcool. ADDITION de qq. gouttes d'acétate de plomb.	IMMERSION dans L'AMMONIAQUE caustique.	CARACTÈRES PARTICULIERS.
Bois jaune. (Morus tinctoria et bois de fustel.)	La cendre contient de l'a- lumine.	Presque dé- colore.	Comme le pré- cèdent.	Tout à fait comme le pré- cédent.	Deviens cou- leur orange, le liquide se co- lore.	SO ³ concentré, il se pro- duit une coloration rouge (plus intense sur la laine que sur le coton). (Acide rufimorique?).
Gaude. (Reseda luteola.)	La cendre contient de l'a- lumine en outre de l'étain, mais rarement.	Peu altéré.	Peu altéré.	Tout à fait comme le pré- cédent.	Peu altéré.	Employé pour toutes les espèces de fibres.
Racine de berbe- ris. (Bois d'épine-vinette.)	Ne donne pas de base de mor- dant.	Peu altérée.	Rouge-brun, ainsi que le li- quide.	Pas de préci- pité apparent.	Pas fortement altérée.	N'est employée que pour la teinture de la soie.
Curcuma.	Ordinairement, ne donne pas de base de mor- dant.	Brunit forte- ment, mais re- prend sa cou- leur par l'action des acides.	Peu altéré.	Précipité com- pacte brun-orange.	Rouge-brun.	Très-rarement employé seul, mais en général avec d'autres pigments jaunes.

MATIÈRES COLORANTES.

Rocou.	Pas de base de mordant.	Plus foncé.	D'abord brun-rouge, puis jaune verdâtre, enfin blanchit.	Pas de précipité apparent.	Peu altéré.	N'est pas d'un jaune pur. Presque toujours orange.
Acide pierique.	Pas de base de mordant.	Perd sa couleur jaune.	Peu d'altération.	Pas de précipité.	Jaune clair; perd un peu de sa couleur.	Ne teint que la soie ou la laine, ordinairement ne se rencontre que sur la première. Une solution de cyanure de potassium le colore en brun-rouge; il ne faut pas confondre cette réaction avec celle des alcalis avec le curcuma.
Jaune de chrôme et orange de chrôme.	On trouvera du plomb dans la cendre.	Devient plus orange.	Se décolore.	—	La couleur est en partie enlevée et devient jaune-orange.	—
Nankin. (Jaune de rouille.)	Cendre brun-rouge, contient de l'oxyde de fer.	Plutôt plus vif, autrement peu de changement.	Se détruit promptement.	Se détruit; la solution contient du fer.	N'éprouve pas d'altération.	Si l'on ajoute d'abord de l'acide chlorhydrique, puis du prussiate de potas-e, il se colore en bleu.
Jaune d'orpiement.	Vapeur qui a l'odeur de l'acide sulfureux et de l'ail.	Peu altéré.	Peu altéré.	—	Se dissout en grande partie.	Peu employé.

III. — Couleurs rouges.

NOM DE LA COULEUR.	COMBUSTION sur UNE LAME de PLATINE.	EBULLITION dans de l'eau contenant $\frac{1}{2}$ p 400 DE SAVON.	ON HUMECTE avec une solution concentrée de carbazole de soude.	IMMERSION dans L'AMMONIAQUE caustique.	ON HUMECTE avec du SUC DE CITRON.	ON HUMECTE avec une solution de parties égales de sel d'étain, d'ac. chlorhy- drique concentré et d'eau.	REMARQUES.
Cochennille. (Amaranthe, pon- ceau-cramoisi (sui- vant le mordant). Le lac-dye fixé sur la laine est la cou- leur analogue.	Cendre qui contient de l'a- lumine, ou de l'oxyde d'étain ou ces deux bases.	La couleur est peu altérée, le liquide se colore un peu en lilas.	Le liquide se colore un peu, sans que la couleur des fi- bres soit beau- coup altérée.	Un peu de couleur est enlevée, le li- guide devient violet.	Jannaire, la couleur ne peut pas être complète- ment rétablie par l'ammoniaque.	Un peu de couleur est enlevée, la fibre devient jaune.	Sur la soie, la laine et le coton,
Rouge de Fer- nambou. Bois de Brésil,	Cendre conte- nant ordinai- rement de l'alumine.	La couleur dis- paraît, le liquide devient rouge bru- nâtre.	Le liquide se colore très- promptement, la fibre reste rouge.	Beaucoup de couleur est enlevée. Le coton est prés- que décoloré.	Rouge-jaune, la couleur est restituée par AzH ₃ .	Le tissu déteint beaucoup en jaune.	Sur la soie et le coton, rarement sur la laine. La couleur déteint en présence du savon.
Rouge de ga- rance. (Rouge de Tur- que sur le coton, rouge de garance sur la laine ; et rouge de garance des fonds blancs.)	Cendre conte- nant de l'alumine.	La couleur devient un peu plus vive.	Un peu de cou- leur est en- levé, mais la teinte reste presque inal- térée.	Sur la laine et la soie, un peu brunâtre. Rouge de Tur- que et rouge des fonds blancs peu changés.	Inaltéré.	Presque inal- téré, il n'est enlevé que peu de couleur.	Résiste mieux à l'action de tous les réactifs que tous les autres rouges.

MATIÈRES COLORANTES.

<p>Rouge de carthame. (Carmin de carthame.)</p>	<p>La cendre ne contient pas de base de mordant.</p>	<p>Promptement et complètement décoloré.</p>	<p>La fibre devient couleur chair et acquiert un ton jaunâtre bien évident.</p>	<p>Les fibres et le liquide deviennent rouge-jaune.</p>	<p>Se conserve bien.</p>	<p>Il devient d'un beau jaune paille.</p>	<p>Ne se rencontre pas sur la laine, le plus ordinairement sur la soie, quelquefois aussi sur le coton.</p>
<p>Murexide.</p>	<p>La fibre contient un peu d'oxyde de plomb ou du mercure. (On chauffe dans un petit tube.)</p>	<p>Se conserve assez bien.</p>	<p>Deviens lilas, un peu de couleur est enlevée.</p>	<p>Se conserve assez bien.</p>	<p>Blanchit promptement.</p>	<p>Deviens promptement gris.</p>	<p>On la rencontre souvent sur le coton teint et imprimé, mais plus souvent sur la laine. On la trouve maintenant rarement.</p>
<p>Fuchsine.</p>	<p>La cendre ne contient pas de base de mordant.</p>	<p>Deviens promptement plus claire, pour la laine la décoloration se produit rapidement.</p>	<p>Se conserve assez bien sans altération.</p>	<p>Deviens rouge-rose pâle, puis incolore. Lorsqu'on érapore l'armoniaque absorbee par la fibre, la couleur est rétablie.</p>	<p>Se conserve assez bien.</p>	<p>Est peu à peu décoloré dans les endroits qui ne sont que peu atteints par le réactif, la fibre bleuit avant de se décolorer.</p>	<p>Sur la laine et la soie.</p>

IV. — Couleurs vertes.

LA CENDRE NE CONTIENT NI FER NI PLOMB.	LA CENDRE CONTIENT DU PLOMB et PAS DE FER.	LA CENDRE CONTIENT DU FER et PAS DE PLOMB.	LA CENDRE CONTIENT DU FER et DU PLOMB.
<p>On doit ranger dans ce groupe : 1. Bleu d'indigo et jaune végétal; 2. Bleu de bois et jaune végétal; 3. Vert de Chine; 4. Vert d'aniline; 5. Bleu d'aniline avec acide picrique ou jaune végétal; 6. Vert suédois (arsénite de cuivre); 7. Oxyde de chrome (vert de Guignot).</p> <p>1^a. Le bleu de cuve d'indigo peut être reconnu en chauffant l'échantillon dans une petite capsule de porcelaine; l'indigo se volatilise. Voyez <i>Couleurs bleues</i>.</p> <p>1^b. Le carmin d'indigo ne donne pas cette réaction. Ils deviennent tous les deux vert-jaune lorsqu'on les humecte avec du sel d'étain et de l'acide chlorhydrique. L'acide azotique étendu les décompose aussi tous les deux, en laissant le jaune, bien qu'ordinairement un peu altéré. La cendre des deux contient de l'alumine provenant du mordant employé pour le jaune.</p> <p>2. Bleu de bois et jaune végétal. L'acide chlorhydrique colore l'échantillon en jaune-rouge, le liquide devient jaune-vert, mais il devient vert ou bleu par l'addition d'un alcali. La cendre contient de l'alumine.</p>	<p>8. Jaune de chrome et bleu d'indigo.</p> <p>L'échantillon plongé dans de la lessive de soude caustique etendue devient plus bleu et la dissolution contient un peu de chromate de potasse; le chlorure de chaux laisse le jaune et détruit le bleu. La cendre fond en une perle cassante brun-jaune, mêlée avec du carbonate de soude, puis fondue, laisse un grain de plomb.</p>	<p>9. Bleu de Berlin avec bleu végétal.</p> <p>Plongé dans une solution de soude caustique, l'échantillon devient jaune-brun; si l'on ajoute au liquide un peu d'acide chlorhydrique, puis du perchlore de fer, il se produit un précipité bleu ou vert-bleu.</p>	<p>10. Bleu de Berlin et jaune de chrome.</p> <p>On découvrira le plomb à l'aide du chapeau, comme en 8, en faisant passer le plomb à l'état métallique. L'acide chromique est combiné à la soude, le produit de la fusion dissous dans l'eau donne avec l'acide acétique et la solution précipité jaune.</p>
<p>Il n'est pas de moyen satisfaisant pour déterminer l'espèce du jaune végétal qui est mélangé avec la couleur bleue.</p> <p>3. Vert de Chine (Lo-kao). Pas de base de mordant dans la cendre, quelquefois un peu de chaux; ne s'altère pas en présence des acides et des alcalis, s'ils ne sont pas trop concentrés. Nous arrivons seulement sur la soie se trouve maintenant rarement sur cette substance).</p> <p>4. Vert d'aniline. Pas de base de mordant dans la cendre. Humecté avec de l'acide chlorhydrique concentré, il</p>			

devient promptement jaune, même incolore ; la couleur est assez bien restituée lorsqu'on ajoute beaucoup d'eau.

5. Bleu d'aniline avec jaune végétal ou acide picrique. Le bleu n'est pas altéré par le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique. La combinaison se rencontre rarement.

6. Vert suédois (arsénite de cuivre). Fondu avec du carbonate de soude, il donne dans la flamme intérieure du chalumeau une paillette de cuivre métallique. Chauffé dans un tube de verre ouvert, il fournit un dépôt d'acide arsénieux et une odeur d'ail.

7. Oxyde de chrome (vert de *Guignet*). Fondu avec un peu de salpêtre, il donne une masse jaune soluble, qui, mélangée avec un peu d'acide acétique et de solution d'acétate de plomb, fournit un précipité jaune. Il n'est employé que dans l'impression des tissus.

V. — Couleurs violettes.

NOM DE LA COULEUR.	ON HUMECTE avec DE L'AC. CHLORHYDR. concentré.	ON HUMECTE AVEC UN MÉLANGE à part. égales DE PROTOCHLORURE d'étain, DE HCl ET D'EAU.	IMMERSION dans une solution d'AMMONIAQUE.	IMMERSION DANS UNE SOLUTION de CARBONATE DE SOUDE ou DE POTASSE.	REMARQUES.
Violet d'aniline , d'après <i>Perkins</i> (préparé avec l'acide chromique).	Deviens bleu. Plongé dans l'eau, il reprend presque complètement sa couleur primitive.	Presque inaltéré.	Éprouve peu d'altération, déteint seulement un peu.	Deviens bleu.	Pour la laine et la soie, pas de base demor-dant dans la cendre. Pour le coton, quelque-fois de l'alumine.
Violet d'aniline , dit de Parme. Obtenu	Deviens verdâtre, le liquide un peu	Même réaction qu'avec l'a-	Comme le précé-dent.	Inaltéré.	Comme le précédent.

V. — Couleurs violettes.

NOM DE LA COULEUR.	ON HUMECTE avec DE L'AC. CHLORHYDR. concentré.	ON HUMECTE AVEC UN MÉLANGE à part. égales DE PROTOCHLORURE d'étain, DE HCl ET D'EAU.	IMMERSION dans une solution d'AMMONIAQUE.	IMMERSION DANS UNE SOLUTION de CARBONATE DE SOUDE ou DE POTASSE.	REMARQUES.
avec la fuchsine et l'aniline.	rougeâtre. Plongé dans l'eau, il reprend sa couleur primitive.	cide chlorhydrique			
Violet d'aniline , dit de dahlia, obtenu d'une manière analogue à celle du violet de Parme.	Devient verdâtre, le liquide rougit un peu. Plongé dans l'eau, il reprend sa couleur primitive.	Même réaction qu'avec l'acide chlorhydrique.	Comme le précédent.	Inaltéré.	Comme le précédent.
Violet d'aniline d' <i>Hoffmann</i> , obtenu avec l'iode d'éthyle.	Devient jaune. Quelquefois prend auparavant une couleur verte. La couleur est également restituée, si l'on plonge l'échantillon d'étoffe dans l'eau.	Même réaction qu'avec l'acide chlorhydrique.	Comme le précédent.	Inaltéré.	Comme le précédent.
Violet de garance.	Devient rouge-brun. L'eau ne restitue pas la couleur.	Devient un peu brun-rouge. Le li- quide enlève très-peu de couleur.	Comme le précédent.	Un peu plus violet, il n'est pas enlevé du tout de couleur.	La cendre contient du fer. Se rencontre presque exclusivement sur le coton.
Violet d'alkanna.	Se rapproche	Éprouve peu d'al-	Comme	Peu altéré, il	Sur la soie et le coton,

<p>Violet d'orseille.</p>	<p>plus du lilas, il n'est enlevé que très-peu de couleur.</p> <p>Deviens plus clair, plus rouge-brûlé, voy. <i>Remarques.</i></p>	<p>tération, et d'autant moins que la nuance approche plus du violet-rouge.</p> <p>Est promptement décoloré complètement.</p>	<p>le précédent.</p> <p>Deviens violet-bleu.</p>	<p>n'est rien enlevé de la couleur.</p>	<p>pas de base de mordant ou d'alumine dans la cendre.</p> <p>Pas de base de mordant. Se trouve sur la laine, la soie et le coton, souvent avec des nuances bleues ou brun-rouge au moyen du bleu d'indigo ou de la cochenille. Ordinairement ces couleurs ne changent pas beaucoup, les réactions.</p> <p>La cendre contient de l'oxyde d'étain.</p>
<p>Violet de Campêche.</p>	<p>Deviens rouge, beaucoup de couleur est enlevée. la solution est rouge.</p>	<p>Déteint beaucoup en violet-rouge.</p>	<p>La couleur déteint en violet, aussi fortem. qu'avec les dissolutions acides.</p>	<p>Comme avec l'ammoniaque.</p>	<p></p>

VI. — Couleurs brunes.

<p>Brun de garance.</p>	<p>Deviens rouge ou orange. L'ammoniaque rétablit la couleur.</p>	<p>ON HUMECTE avec DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE concentré.</p>	<p>ON HUMECTE AVEC UNE SOLUTION à part. égales DE SEL D'ÉTAÏN, D'EAU et D'ACIDE CHLORHYDRIQUE concentré.</p>	<p>INCINÉRATION SUR UNE LAME DE PLATINE.</p>	<p>REMARQUES.</p> <p>Seulement sur les tissus de coton, de lin et de chanvre.</p>
--------------------------------	---	--	--	--	---

VI. — Couleurs brunes.

NOM DE LA COULEUR.	ON HUMECTE avec DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE concentré.	ON HUMECTE AVEC UNE SOLUTION à part. égales DE SEL D'ÉTAIN, D'EAU et D'ACIDE CHLORHYDRIQUE concentré.	INCINÉRATION SUR UNE LAME DE PLATINE.	REMARQUES.
Brun de cachou. (Cachou et chromate de potasse.)	Se conserve assez bien, si d'autres matières colorantes n'ont pas été employées en même temps; devient seulement un peu plus clair.	Même réaction qu'avec l'acide chlorhydrique.	Cendre verdâtre gris. Craquelée au chalumeau avec le borax, elle donne un verre vert.	Cette couleur est rarement faite seulement avec le cachou et le chromate de potasse. Fréquemment, on se sert en outre pour les nuances de bois de cam pêche, de carmin d'indigo, d'orseille, de curcuma. Ces substances rendent la reconnaissance difficile, cependant le chrôme contenu dans la cendre et une certaine résistance à l'action des acides (qui laissent le brun de chrôme proprement dit) sont caractéristiques.
Brun de bois. (Faux brun.) Bois bleu et bois rouge.	Est enlevé avec une couleur violette	Est enlevé avec une couleur violette.	La cendre contient de l'alumine et quelquefois en même temps de l'oxyde de fer.	Outre ces deux bois, on en emploie encore d'autres pour faire le brun : les réactions sont alors moins certaines.
Bistre de manganesé.	Peu altéré.	Est peu à peu décomposé.	La cendre contient du manganèse. Donne	Ne s'emploie plus souvent. La couleur est bon teint. Sa

<p>Brun obtenu avec le bleu, jaune et rouge sur laine.</p> <p>a. — Fond d'indigo.</p> <p>b. — Fond de bleu de Berlin.</p>	<p>—</p> <p>N'est pas altéré, le bleu résiste assez bien.</p>	<p>—</p> <p>Devient verdâtre. Pas beaucoup altéré. Le bleu résiste assez bien.</p>	<p>à la perle de borax une couleur rouge.</p> <p>—</p> <p>La cendre contient de l'alumine, et lorsque c'est un fond de bleu de Berlin, il y a aussi de l'oxyde de fer.</p>	<p>rencontre quelquefois à côté de l'indigo pour faire le bleu très-foncé.</p> <p>—</p> <p>Il est souvent difficile à reconnaître à cause des substances diverses qui se trouvent en semble.</p>
--	---	--	--	--

VII. — Couleurs noires et grises.

NOM DE LA COULEUR.	COMBUSTION sur UNE LAME DE PLATINE.	IMMERSION dans L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.	IMMERSION DANS UN MÉLANGE à part. égales DE SEL D'ÉTAIN, D'EAU et D'ACIDE CHLORHYDRIQUE concentré.	REMARQUES.
<p>Noir de campêche (mordant de fer).</p> <p>Noir et gris avec acides tanique, gallique, etc., mordant de fer. (Noir de galle.)</p> <p>Noir de chrôme. Campêche et chromate de</p>	<p>La cendre contient de l'oxyde de fer.</p> <p>La cendre contient de l'oxyde de fer.</p> <p>La cendre contient</p>	<p>Déteint avec une couleur rouge-cerise.</p> <p>Taches blanches, devenant couleur de rouille par l'ammoniaque.</p> <p>Devient rougeâtre.</p>	<p>Violet, déteint beaucoup.</p> <p>Même réaction qu'avec l'acide chlorhydrique.</p> <p>Violet, une assez</p>	<p>—</p> <p>—</p> <p>—</p>

VII. — Couleurs noires et grises.

NOM DE LA COULEUR.	COMBUSTION sur UNE LAME DE PLATINE.	IMMERSION dans L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.	IMMERSION DANS UN MÉLANGE à part. égales DE SEL D'ÉTAIN, D'EAU et D'ACIDE CHLORHYDRIQUE concentré.	REMARQUES.
potasse.	de l'oxyde de fer.		grande quantité de couleur est enlevée.	
Noir de garance.	La cendre contient de l'oxyde de fer et de l'alumine.	Deviens rouge, la couleur est restituée par l'ammoniaque.	Même réaction qu'avec l'acide chlorhydrique.	N'est employé que pour l'impression.
Noir avec fond de bleu de cuve.	La cendre contient un peu de fer.	Deviens bleu.	Deviens vert-bleu.	C'est le noir bon teint qui se rencontre sur la laine. Il faut avoir soin d'enlever avec des acides le noir de noix de galle ou de campêche; le bleu de cuve peut alors être reconnu d'après le tableau des couleurs bleues.
Noir d'aniline.	Peu de cendre.	Au bout de quelque temps, on voit apparaître une nuance verdâtre.	Il devient rapidement vert, puis vert-gris. La couleur n'est pas restituée par l'eau, mais par l'ammoniaque.	Est presque exclusivement employé pour l'impression.

G. Détermination de la valeur des matières colorantes du commerce.

Méthodes en usage.

§ 101. Les substances dont se servent le teinturier et l'imprimeur sur étoffes ne sont pas ordinairement des matières colorantes pures, mais des drogues brutes ou des extraits de celles-ci, et ces deux sortes de corps peuvent être constitués par des mélanges de substances d'espèces très-différentes. Il n'y a que peu de matières colorantes, comme, par exemple, l'acide picrique et l'outremer, qui soient des produits de fabrication chimique et non des résidus. Bien qu'en général la valeur d'une couleur brute ou préparée pour les usages de la teinture dépende de sa richesse en pigment pur, la notion de cette richesse ne constitue pas dans tous les cas une indication suffisante pour permettre de juger avec certitude la valeur de la matière : en effet, à côté du pigment pur, la substance colorée renferme d'autres éléments qui sont employés en même temps que celui-là, et, que ces éléments s'y trouvent naturellement ou qu'ils y aient été ajoutés, leur présence peut être nuisible ou bien au contraire avoir une certaine utilité. Si la drogue contient des substances de ce genre qui sont susceptibles de troubler l'effet qu'elle doit produire lorsqu'on la met en usage, et si en même temps elle est riche en pigment pur, elle peut n'avoir qu'un avantage tout à fait illusoire sur une autre drogue plus pauvre en matière colorante.

C'est pourquoi il pourrait être rationnel de déterminer la *richesse en matière colorante pure*, mais au point de vue de la *pratique pure* cette méthode n'a aucune espèce de valeur. Du reste, l'extraction, la purification et la détermination du poids du principe colorant constituent dans la plupart des cas une opération difficile et très-longue, et cette circonstance est déjà suffisante pour s'opposer à ce que la méthode en question puisse répondre au but tout spécial que l'on cherche à atteindre. C'est pourquoi on a substitué à cette manière d'opérer des méthodes plus simples qui naturellement ont les imperfections du procédé plus complet que l'on vient d'indiquer, mais qui en outre dans la plupart des cas sont susceptibles de donner lieu à d'autres erreurs.

Dans ces méthodes on suit deux voies différentes :

1° On se contente de préparer et de déterminer le poids du pigment incomplètement purifié;

2° On apprécie la richesse en pigment de la matière colorante d'après l'intensité de la coloration de ses dissolutions, ou bien en mesurant l'énergie avec laquelle elle produit d'autres réactions. Sont compris dans ces méthodes :

a. Les essais avec le *colorimètre* ;

b. La production de *précipités* à l'aide de réactifs (on produit des laques, et on en détermine le poids, ou bien on note la quantité du réactif précipitant);

c. Les procédés qui consistent à *décomposer le pigment* au moyen de liquides titrés; dans ce cas la richesse en matière colorante est proportionnelle à la quantité de liqueur normale employée.

Il sera question plus loin de la méthode indiquée en 1; on comprend qu'elle doit donner des résultats très-incertains, parce que lors de la détermination du poids on pèse avec le pigment tout ce qui réagit comme celui-ci en présence du réactif employé pour la préparation.

Le procédé 2 a peut donner lieu à de graves erreurs, parce que les *nuances* des solutions aqueuses, alcooliques, alcalines, acides, etc. de deux drogues colorées, dont l'une est considérée comme normale, sont quelquefois différentes, et cette différence a pour conséquence de rendre difficile la comparaison du *degré* de la *coloration*. Les liqueurs normales s'altèrent quelquefois avec le temps, de telle sorte qu'à chaque expérience on est obligé d'en préparer une nouvelle. Enfin on aurait trouvé que pour quelques dissolutions la diminution de l'intensité de la coloration n'est pas en raison directe de celle de la matière colorante. Cette méthode ainsi que les instruments qu'elle nécessite seront décrits avec détails dans le paragraphe suivant.

Le procédé 2 b n'a été indiqué que pour un petit nombre de cas; la composition des laques étant, comme on le sait, extrêmement variable, on ne peut pas prétendre arriver à une grande exactitude.

L'inconvénient le plus grand du procédé 2 c réside dans cette circonstance, que les moyens de décomposition, qui ordinairement sont des liquides titrés ayant des propriétés oxydantes très-énergiques, comme le chlorure de chaux, le chromate de potasse, le caméléon, le cyanure de fer et de potassium, etc.,

agissent aussi sur d'autres matières organiques contenues dans la solution à essayer (et celle-ci en renferme toujours); par conséquent, on emploie d'autant plus de liquide normal que la solution du pigment soumise à l'essai renferme une quantité plus grande de substances étrangères de ce genre. Il y a quelques cas isolés dans lesquels cette erreur est sans grande importance. On ne doit donc pas s'attendre à obtenir, à l'aide des méthodes indiquées jusqu'ici, un résultat donnant une idée exacte de la nature et de la valeur de la substance colorée soumise à l'examen.

Le procédé désigné sous le nom de *teinture d'épreuve* fournit des indications plus directes qui font connaître immédiatement au praticien ce qu'il veut savoir. Abstraction faite de toutes les questions chimiques et des expériences sur lesquelles elle est basée, cette méthode a pour but de déterminer quelle valeur a la marchandise au point de vue industriel. Elle est la reproduction en petit de ce qu'on exécute dans la pratique, aussi devrait-elle être modifiée suivant les exigences de celle-ci; ainsi, par exemple, une drogue qui ne sert que pour la teinture de la laine doit être essayée sur la laine et en procédant comme l'industriel qui s'occupe de teindre cette substance. Dans le paragraphe 103 on donnera les indications générales qui se rapportent à ce procédé. Ce qu'il y a à dire pour les autres méthodes, à l'exception de la méthode colorimétrique, peut très-facilement être indiqué à propos des cas spéciaux dans lesquels elles sont employées.

§ 102. **Méthodes colorimétriques.** On a proposé différentes dispositions pour les instruments au moyen desquels on peut mesurer l'intensité de la coloration d'une solution de matière colorante. On désigne généralement ces instruments sous le nom de *colorimètres*. A l'aide de tous les colorimètres on ne peut arriver qu'à des résultats comparatifs, c'est-à-dire qu'une dissolution dont la richesse est connue, ou *solution normale*, doit être placée à côté de la liqueur soumise à l'essai, et l'on ramène l'intensité de la coloration de cette dernière à celle de la solution normale. La mesure de l'intensité de la coloration peut être effectuée de deux manières distinctes.

1° On étend un volume connu du liquide coloré à essayer avec un volume mesurable d'eau et d'alcool (suivant la nature du liquide), jusqu'à ce que l'intensité de sa coloration soit tout à fait semblable à celle de la solution normale.

2° Pendant que l'on regarde à travers la couche de la solution soumise à l'examen, on fait varier l'épaisseur de celle-là jusqu'à ce que l'intensité de la coloration paraisse tout à fait égale à celle du liquide normal.

Le colorimètre de *Houton-Labillardière* est très-simple. Il se compose de deux tubes de verre de 0^m,015 de diamètre et de 0^m,35 de hauteur, ils sont fermés par en bas, ouverts à la partie supérieure et placés tout près l'un de l'autre sur un support. Sur une longueur d'environ 0^m,30, à partir de l'extrémité bouchée, ils sont divisés en deux parties égales et la moitié supérieure est elle-même partagée de bas en haut en 100 parties égales. Par conséquent le point 0 se trouve à une hauteur d'environ 0^m,15, et les 0^m,15 qui viennent immédiatement après ce point sont divisés en 100 parties, de telle sorte que le nombre 100 est situé à environ 0^m,30 de hauteur; au-dessus de ce nombre il n'y a pas d'autres divisions. La liqueur normale est versée dans l'un des tubes, et la solution à essayer dans l'autre. Comme en général le premier liquide aura une coloration un peu plus foncée qu'une solution préparée avec une égale proportion d'eau (d'alcool, etc.) et la matière colorante en question, on verse les deux liqueurs dans ces tubes jusqu'au trait 0 et l'on ajoute à la solution normale de l'eau, de l'alcool, etc., en un mot du dissolvant incolore, jusqu'à ce que, après avoir agité, les deux dissolutions paraissent avoir la même coloration. Si, pour obtenir ce résultat, il a fallu ajouter de l'eau jusqu'au trait 50, c'est-à-dire si la substance normale étendue de trois volumes fournit une solution dont la coloration est la même que celle de la matière essayée étendue de deux volumes, on en conclut que la valeur de la substance soumise à l'essai est égale aux 2/3 de celle de la substance normale.

Il est évident que cet appareil peut être très-facilement remplacé par deux burettes à pince de même calibre, graduées de la même manière et que l'on suspend l'une à côté de l'autre. Ce procédé l'emporte sur les autres, parce que l'on trouve facilement dans tous les laboratoires l'appareil nécessaire pour son exécution.

L'appareil de *Collardeau* (fig. 47) appartient aux colorimètres de l'autre espèce; il se compose de deux tubes fixés horizontalement sur un support et susceptibles d'être allongés comme une lunette; ils sont imperméables et fermés à leurs extrémités par des disques de verre. Sur les parties mobiles des tubes

horizontaux se trouvent des échelles à l'aide desquelles on mesure l'écartement des deux disques de verre. On allonge les deux tubes ou bien un seul, jusqu'à ce que la couleur des deux liquides soit semblable. Si ceux-ci sont préparés de la

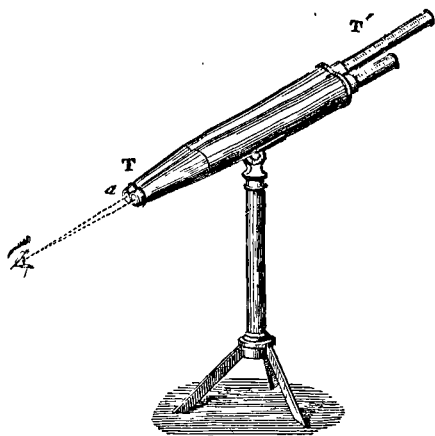


Fig. 47. 1

même manière, c'est-à-dire avec les mêmes proportions de matière colorante et de dissolvant, les valeurs des substances colorées sont en raison inverse des distances des disques de verre qui ferment les extrémités des tubes horizontaux. Le colorimètre complémentaire de A. Müller doit être regardé comme une simplification et un perfectionnement de cette espèce de colorimètre.

Il se compose (fig. 48) d'un cylindre vertical A destiné à recevoir le liquide coloré et fermé par en bas avec une plaque de verre *e* polie, incolore et plane. Sur le côté de ce cylindre est fixée une échelle divisée de bas en haut en millimètres ; il est couvert avec un anneau de liège *cc*, dans lequel est fixé le tube de verre *a*, qui peut être élevé ou abaissé et qui est également fermé à sa partie inférieure par une plaque de verre plane et

¹ Cette figure est tirée de la « Notice sur les appareils de chimie et instruments de physique appliqués aux essais et aux analyses » publiée par M. J. SALLERON. (Note du traducteur.)

incolore. En regardant horizontalement, on peut voir à quel point de l'échelle correspond la partie inférieure de ce tube. La partie décrite de l'appareil est placée sur une petite boîte de bois B; *i* est un miroir qui, de même que celui qui sert pour l'éclairage des microscopes, peut être placé sous un angle quelconque au moyen des pignons *kk*; il est destiné à réfléchir dans les tubes A et *a* la lumière blanche des nuages. Le rayon lumineux réfléchi par le miroir, avant d'arriver dans le tube A,

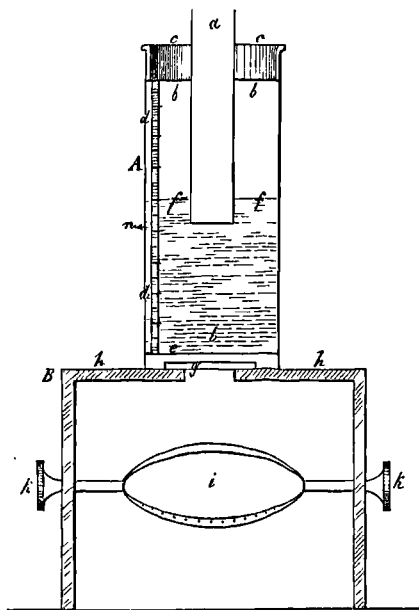


Fig. 48.

traverse un disque de verre coloré *g*, qui est placé dans une cavité de la boîte B. La couleur de ce disque est *complémentaire* de celle du liquide coloré. Par conséquent, il est nécessaire d'avoir pour les différentes solutions des matières colorantes un certain nombre de ces disques avec des colorations différentes, des jaunes pour les couleurs bleues, des verts pour les couleurs rouges, etc.

Après avoir placé le disque dans l'appareil et augmenté ou diminué l'intensité de la coloration du liquide, on doit, si la

nuance du verre est bien choisie, obtenir la lumière *blanche*, en regardant à travers les deux corps, c'est-à-dire le verre complémentaire et la solution colorée. Le changement de l'intensité de coloration de la liqueur peut être effectué en déplaçant le tube *a*; plus ce dernier sera abaissé, plus la coloration paraîtra faible. On note la position occupée par le tube, lorsque la lumière qui traverse les deux milieux paraît blanche.

On remarque d'abord le point de neutralité de la liqueur normale, puis celui de la solution à essayer, leurs effets sont en raison inverse des hauteurs des colonnes liquides, c'est-à-dire des distances qui existent entre le fond du tube mobile *a* et celui du cylindre *A*.

§ 103. **Teinture d'épreuve.** Comme dans toutes les opérations de teinture on n'emploie jamais une température s'élevant au-dessus de 100° centigrades, et comme la teinture d'épreuve doit être autant que possible effectuée suivant les règles de la pratique, il est convenable de faire cette opération au bain-marie ou sur un bain de vapeur. Il faut en outre s'arranger de manière à pouvoir faire plusieurs essais en même temps, et par conséquent à opérer pour chacun d'eux tout à fait dans les mêmes conditions. Dans ce but on se sert d'une petite chaudière de fer ou de cuivre munie d'un couvercle percé de plusieurs trous ronds (4 à 10) dans lesquels on peut suspendre des verres. La chaudière est à moitié remplie avec de l'eau et chauffée directement sur un feu de charbon, ou bien elle est mise en communication avec un tube amenant de la vapeur. On place dans les verres les échantillons des tissus et de la matière colorante à essayer, ainsi que le liquide. Des verres ayant une capacité d'environ 150 à 500 centimètres cubes seront suffisants dans la plupart des cas.

Pour exécuter tous ces essais, il faut supposer que l'on a fait d'avance une échelle de tissus ou de fils colorés, pour la préparation de laquelle on s'est servi d'une matière colorante dont la bonne qualité est certaine et que l'on doit regarder comme normale. On peut suivre deux voies différentes pour déterminer à l'aide de ce procédé la valeur d'une substance colorée.

1° On prend une série d'échantillons de la matière colorante ayant des poids différents et connus, on teint tous en même temps des morceaux d'une étoffe préparée pour cette opération, ou bien des quantités de fil dont les poids sont égaux à ceux des morceaux du tissu, et l'on compare chaque échan-

tillon d'étoffe ou de fil avec l'échelle qui a été faite de la même manière. On arrive ainsi à savoir si, pour produire les mêmes intensités de coloration et les mêmes tons, des quantités plus grandes ou au contraire plus petites de matière normale ont été employées.

2° On pèse une certaine quantité de la drogue, on prépare le bain de teinture et l'on épuise celui-ci en teignant des échantillons de même poids, que l'on y plonge l'un après l'autre et que l'on compte. Le nombre des échantillons employés jusqu'à l'épuisement du bain, le poids total de ceux-là et la comparaison avec l'échelle normale sont les éléments à l'aide desquels on arrive à connaître la valeur de la matière essayée.

On pourra toujours employer utilement l'une des méthodes précédentes, lorsqu'il s'agira d'essayer une matière colorante. Le choix que l'on a à faire dépend de plusieurs circonstances, qui toutes ne peuvent pas ici être examinées attentivement. Le praticien trouvera facilement celle qui lui conviendra le mieux.

Il peut arriver que l'on ait à rechercher non pas seulement la richesse d'une matière colorante, mais aussi la nuance de la couleur. Dans ce cas on peut quelquefois arriver au but à l'aide de l'impression. On broie une quantité pesée de l'extrait à essayer ou de la substance colorée (pour la fuchsine, le violet et le bleu d'aniline, etc., on prend environ un demi-gramme), avec un mucilage de gomme assez épais et on imprime un morceau de flanelle blanche avec ce mélange; lorsque la couleur est desséchée, on expose le tissu à un courant de vapeur et enfin on le lave doucement. Si l'on a procédé de la même manière avec une couleur normale, il est facile de comparer les résultats obtenus dans les deux cas.

Soit parce qu'elles sont soumises à de nombreuses falsifications comme étant des substances d'un prix élevé, soit parce qu'elles sont importantes, quelques matières colorantes ont attiré particulièrement l'attention du chimiste et de l'industriel, et des indications plus complètes que celles qui sont fournies sur les autres, et dont il sera question dans les pages suivantes, ont été données au sujet de ces substances.

§ 104. **Garance, garancine, alizarine, fleurs de garance, alizarine verte.**

La *garancine* est un produit de l'action de l'acide sulfurique sur la *garance*, l'*alizarine* ou *pingoffine*, et les *fleurs de garance*

sont aussi des produits qui dérivent de la même substance ; celle-là se forme sous l'influence de la vapeur surchauffée et celles-ci par fermentation.

Comme la garance employée pour la teinture tous ces produits constituent des poudres, qui quelquefois sont un peu plus foncées que la garance. Par conséquent, ils peuvent être mélangés avec presque toutes les substances qui servent à falsifier la garance. On trouve quelquefois dans celle-ci :

1. Parmi les matières minérales : de la poudre de brique, de l'ocre jaune et rouge, du sable et de l'argile jaunes.

La poudre de garance contenant des matières étrangères de ce genre craque entre les dents, et projetée dans l'eau, puis agitée rapidement, elle donne promptement naissance à un dépôt.

Girardin a trouvé que les racines desséchées à 100° centigr. de la garance

d'Alsace.....	donnaient en moyenne	7,20 p. 100	de cendres.
d'Avignon.....	—	8,76	—
du Levant.....	—	9,80	—
et que			
la garance bien épurée	donnait.	5,00	—

On doit par conséquent admettre 1° que 100 parties de poudre desséchée à 100° centigr. et pesée sèche de garance de la meilleure espèce ne doivent pas laisser plus de 5 p. 100 de cendre, lorsqu'on les brûle dans un creuset de platine jusqu'à ce que le charbon soit entièrement détruit ; 2° que la cendre fournie par une égale quantité d'une poudre de qualité moindre ne doit pas s'élever au-dessus de 9 p. 100.

Dans les espèces suivantes d'Avignon Girardin trouva comme valeur moyenne de

6 expér. sur une garance	nulle.....	4	p. 100
7	— — — —	marquée SF...	12,4-20 —
18	— — — —	SFF...	7,4-23 —
4	— — — —	SFFRF.	12 - 16 —
3	— — — —	SFFP.	10 - 10,8 —
7	— — — —	EXTF...	10 —

2. Une grande quantité d'humidité. On pèse une certaine quantité de la poudre que l'on forme en mélangeant plusieurs échantillons prélevés dans différents endroits du tonneau. Cette quantité doit s'élever à environ 10 grammes. On dessèche à 100° centigr. dans le bain d'air ou dans l'étuve à eau, jusqu'à ce qu'il ne se

produise plus de diminution de poids et en observant les précautions indiquées dans le chap. I; on note la perte de poids et on la rapporte à 100 parties. On trouve quelquefois des garances qui perdent jusqu'à 24 p. 100 d'humidité. La garancine notamment est quelquefois très-humide.

3. Des *substances organiques* peuvent aussi être mélangées avec la garance. On a trouvé dans les poudres de garance du commerce; de la *sciure de bois*, des *coques d'amandes*, du *son*, de l'*écorce de pin*, du *bois d'acajou*, du *bois de Campêche*, du *bois de santal* et de la *garance ayant déjà servi*.

Des substances de ce genre peuvent quelquefois être reconnues à l'aide du microscope ou d'une forte loupe, mais ordinairement ce n'est pas le cas. *Pernoud* indique un procédé très-convenable pour découvrir au moins une partie de ces matières. Il les divise 1° en matières colorantes: bois de Brésil, bois de Cuba, bois de Campêche, etc., et 2° en matières contenant du tannin: écorce de pin, autres écorces, etc. En répandant à l'aide d'un tamis à mailles fines la poudre de garance en question sur un morceau de papier que l'on a trempé dans une solution de bichlorure d'étain, on reconnaît la première série de ces substances, et en remplaçant le sel d'étain par une solution alcoolique de perchlorure de fer on obtient un renseignement analogue au sujet de la deuxième série: on voit apparaître des taches rouge-cramoisi pour le bois de Brésil, violettes pour le bois de Campêche, jaunes pour le bois de Cuba, tandis que la garance ne produit qu'une coloration jaune peu intense. Les substances contenant du tannin donnent avec la solution alcoolique de perchlorure de fer des taches noir-bleu. Les taches prennent naissance au bout d'une demi-heure environ, et elles deviennent évidentes après que l'on a lavé le papier avec un jet d'eau rapide. Il est nécessaire d'employer une solution alcoolique de fer parce que quelques substances tanniques renferment de la résine. Dans les cas où l'on a affaire à des substances étrangères autres que celles qui se trouvent comprises dans les deux groupes précédents, il faut déterminer la valeur de la garance, parce qu'il est évident que la présence de matières de ce genre a pour résultat de diminuer la richesse en substance active du principe colorant. Toutes les méthodes de recherche nommées précédemment ont été proposées pour déterminer la valeur de la garance.

a — *Teinture d'épreuve*. Il faut d'abord teindre des échantil-

lons de tissu avec une garance de qualité supérieure. Dans ce but, on prend un morceau de tissu de coton (calicot) mordancé à l'alun et dégorgé dans le bain de bouse et on le divise en coupons de 5 centimètres de côté; on teint 10 de ces coupons numérotés dans 10 bains différents de garance contenant des quantités croissantes de cette substance, depuis 1 gramme jusqu'à 10 grammes. L'opération se fait dans des flacons à large ouverture ayant environ un demi-litre ou un litre de capacité; on en place plusieurs les uns à côté des autres dans une chaudière de cuivre ou de fer dont le fond est plat et recouvert avec une planche percée de trous; on peut aussi se servir de verres suédois que l'on suspend dans des trous pratiqués dans une plaque de tôle servant de couvercle à la chaudière. Dans chacun des verres on place un morceau du tissu, la garance pesée avec soin et $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{4}$ de litre d'eau à environ 40° centigr. Maintenant on chauffe le bain d'eau, de manière à ce qu'il se maintienne pendant une heure et demie à 75°, puis on le fait bouillir pendant une demi-heure; on enlève alors les échantillons, on les tord dans de l'eau froide et on les dessèche. On divise chaque coupon en deux moitiés et l'on en met une de côté: on place l'autre dans un bain formé avec 1 gramme et demi de savon ordinaire et 1 litre d'eau à 50° centigr. Au bout d'une demi-heure on tord les petits morceaux de tissu et on les place pendant une demi-heure dans un deuxième bain auquel on a ajouté un demi-gramme de sel d'étain. On les tord de nouveau et on les fait sécher.

Pour essayer une espèce de garance (le mieux est de prendre l'échantillon vers le milieu du tonneau non encore entamé), on pèse 10 grammes de la poudre et avec cette quantité on teint un coupon provenant du même tissu qui a servi à préparer les échantillons types et de la même dimension que ces derniers. Après avoir Avivé la moitié du coupon, on compare avec les échantillons types, et, si l'on prend comme numérateur le nombre de grammes de garance type, qui ont été employés pour produire la couleur ayant le plus de ressemblance avec le coupon préparé en dernier lieu, et pour dénominateur le nombre 10 (le nombre de grammes de la garance essayée), on obtient représentée en dixièmes l'expression de la qualité de la garance examinée comparativement à celle de la garance type. Si c'est avec l'échantillon teint avec 6 grammes de garance que le coupon a le plus de ressemblance, 10 grammes de la garance

essayée produisent le même effet que 6 grammes de la garance type, sa valeur est par conséquent égale aux 6/10 de la valeur de cette dernière.

La *garancine*, l'*alizarine* ou les *fleurs de garance* sont comparées de la même manière avec des échantillons types, seulement pour des morceaux de tissu ayant les dimensions données plus haut il ne faudra prendre que les 2/3 des proportions indiquées pour la garance, parce que sans cela les quantités de matière colorante que renferment ces substances ne sont pas complètement employées.

Afin d'avoir des échantillons types, l'industriel qui s'occupe de la teinture du fil peut, à la place des morceaux de tissu mordancés et passés au bain de bouse, teindre, par exemple, avec 10 quantités différentes de garance, des échevaux pesant environ 10 grammes et apprêtés pour le rouge de Turquie (mordancés et huilés). Dans les deux cas on ne doit pas négliger de remplacer de temps en temps par des nouveaux les tissus ou les fils mordancés que l'on destine pour des essais de ce genre, parce que, comme on le sait, une matière préparée depuis très-long-temps donne de mauvais résultats.

L'emploi des bains de savon et de sel d'étain est nécessaire notamment pour ce genre de recherche, parce que les matières colorantes rouges, le bois rouge, etc., ne résistent pas au contact de ces liquides.

Pour déterminer le *pouvoir colorant* de l'*alizarine verte* et de la *purpurine* préparées par la méthode de *E. Kopp*, on peut se servir du même procédé, seulement il faut prendre des proportions de matières beaucoup plus petites : on emploiera pour la purpurine 1/50 à 1/30 des quantités de garance indiquées précédemment et, lorsqu'on aura affaire à l'*alizarine verte*, on pèsera 1/15 à 1/20 de ces mêmes quantités, ou bien on pourra prendre des échantillons de tissu de plus grandes dimensions, ainsi que des proportions de liquides plus considérables, et cela en tenant compte des rapports que l'on vient d'indiquer ; ces modifications sont basées sur ce que le pouvoir colorant de la purpurine de bonne qualité est environ 50 fois plus grand que celui de la garance et que la bonne *alizarine verte* comparée avec cette dernière substance colore avec une intensité 20 fois plus grande les tissus sur lesquels elle est appliquée.

b — *Détermination de la richesse absolue en matière colorante.* A l'aide des méthodes que l'on désigne sous ce titre on ne peut

pas prétendre arriver à une grande exactitude. Les liquides proposés pour dissoudre les principes colorants de la racine de garance entraînent toujours avec ceux-ci quelques autres substances. Cependant, en *laissant fermenter* une petite quantité de garance, on peut la débarrasser de plusieurs éléments secondaires, notamment du sucre, qui s'y trouve en assez grande proportion, et d'une petite quantité de matière albumineuse. On mélange une quantité pesée de garance avec de l'eau et un peu de levûre de bière, puis on expose le tout pendant 24 heures dans un endroit dont la température est à environ 25° centigr.; afin que l'alcool formé ne dissolve pas un peu de matière colorante, on s'arrange de manière à ce que la fermentation alcoolique soit immédiatement suivie de la fermentation acétique; il suffit pour cela d'ajouter en même temps que la levûre une petite quantité de vinaigre. En procédant ainsi, le liquide séparé par décantation de la masse fermentée est toujours incolore. *Schlumberger* recommande de *faire bouillir* à deux fois différentes le résidu de garance avec de l'acide acétique d'une densité de 1,012 (c'est un liquide contenant 8 p. 100 d'hydrate d'acide acétique), de réunir les liquides filtrés, d'évaporer et de peser dans la capsule le résidu desséché à 100° centigr. Il a ainsi obtenu avec des racines de garance de bonne qualité 3,8 à 4,5 p. 100 en moyenne de matière colorante incomplètement purifiée.

Girardin modifie le procédé. Il carbonise de la garance en poudre avec son poids d'acide sulfurique anglais; il étend avec de l'eau, il lave jusqu'à ce que le liquide s'écoule insipide, il enlève les substances grasses avec de l'alcool contenant de l'éther et il fait bouillir deux fois avec de l'esprit-de-vin (d'un poids spécifique d'environ 0,813); il distille, il dessèche à 100° centigr. et il pèse. Ce procédé n'est ni beaucoup plus exact ni beaucoup moins long que celui de *Schlumberger*. Il peut aussi être employé pour essayer la *garancine* et le *garancé*.

c — *Essais colorimétriques*. D'après l'un des différents procédés, qui ont été proposés, on dessèche à 100° centigrades la garance normale et la garance à essayer, on en pèse 25 grammes que l'on traite à deux fois différentes avec 250 grammes d'eau à 20° centigrades, et enfin on lave avec de l'eau froide. L'eau entraîne le sucre et la matière albumineuse. On dessèche les échantillons, on détermine la perte de poids et l'on prend 5 grammes de chacun d'eux pour les soumettre à la recherche.

Dans un ballon de verre on introduit les 3 grammes de garance de chaque échantillon, avec 200 grammes d'eau, tenant en dissolution 30 grammes d'alun pur, on fait bouillir pendant un quart d'heure, on décante, on répète deux fois la même opération, et on réunit les trois liquides de chaque échantillon.

On obtient ainsi deux dissolutions, dont l'une contient toute la matière colorante de la garance normale, et l'autre tout le pigment de la garance à essayer, et on détermine l'intensité de leur coloration. Cette opération s'exécute en mesurant, à l'aide du colorimètre de *Collardeau* ou de *Müller*, l'épaisseur des couches liquides qui fournissent des colorations d'une égale intensité, ou bien en introduisant ces liqueurs dans l'appareil de *Houton-Labillardière*, et en déterminant quelle quantité d'eau il faut ajouter à l'une d'elles pour qu'elle soit colorée avec la même intensité que l'autre (*voy.* § 102). Le procédé de *Haunes* est un peu différent.

Il peut être employé pour la garance, la garancine, le garancé, les fleurs de garance et l'alizarine. On détermine d'abord la quantité d'humidité contenue dans la poudre, puis on prend trois quantités de 0^{gr},4 de l'un des échantillons et on les introduit dans trois flacons bien bouchés, en ajoutant :

dans le premier, — 2^{gr},3 d'une solution de potasse caustique (d'un poids spécifique de 1,335), et 10 centimètres cubes d'eau distillée ;

dans le second, — 2^{gr},3 d'une solution de carbonate de potasse pur (d'un poids spécifique de 1,335), et 10 centimètres cubes d'eau distillé ;

dans le troisième, — 2^{gr},3 d'ammoniaque caustique (d'un poids spécifique de 0,960), et 10 centimètres cubes d'eau distillé ;

on procède de la même manière avec l'autre échantillon. On abandonne chacun de ces vases pendant douze heures dans un endroit dont la température est à environ 12 ou 15° Réaumur, et l'on a soin de les agiter fréquemment ; au bout de ce temps, on étend chaque liquide à 300 centimètres cubes avec de l'eau distillée ; on filtre, et, au moyen de deux burettes, on compare les liquides préparés avec le même dissolvant.

Un exemple fera comprendre cette manière de procéder :

2^{gr},42 d'une garancine A ont perdu, par la dessiccation 0,5^{gr},31,

tandis que la perte éprouvée par 3^{es},40 d'une autre garancine B, est égale à 0^{es},85.

La comparaison de 15 centimètres cubes du liquide filtré, provenant de 0^{es},4 de la garancine A, traitée par le carbonate de potasse et étendue à 300 centimètres cubes, avec 15 centimètres cubes du liquide obtenu de la même manière, avec la garancine B, a fait voir qu'aux 15 centimètres cubes de la garancine A, il a fallu ajouter encore 10 centimètres cubes d'eau distillée pour leur donner une intensité de coloration égale à celle des 15 centimètres cubes de la garancine B.

En effectuant la même opération avec les liquides résultant du traitement par la potasse caustique, on a été obligé d'étendre les 15 centimètres cubes de garancine A, avec 9,8 centimètres cubes d'eau; enfin, les 15 centimètres, provenant du traitement par l'ammoniaque de la même garancine A, ont exigé 9,6 centimètres cubes. Comme on a encore à sa disposition au moins 280 centimètres cubes de chaque liquide, on peut facilement contrôler les expériences. La volatilité de l'ammoniaque fait que l'on n'obtient pas un résultat tout à fait exact, si l'on n'opère pas avec tout le soin nécessaire; cependant cette source d'erreur n'est pas aussi importante qu'elle le paraît.

La moyenne des trois expériences donnerait 15 $\frac{29,4}{3} = 24,8$,

par conséquent, la valeur de la garancine A est 24,80, et celle de la garancine B, 15, à poids égaux et sans s'occuper de l'eau qu'elles renferment; si l'on tient compte de celle-ci, en se basant sur les valeurs trouvées, on obtient les équations suivantes :

$$\frac{2,11 \times 100}{2,42} = 87,23 \quad \dots \quad \frac{2,25 \times 100}{3,10} = 72,58 ;$$

$$\frac{87,23 \times 24,80}{100} = 21,63304 \quad \dots \quad \frac{72,58 \times 15}{100} = 10,8870.$$

D'après cela, l'effet utile de la garancine A serait 21,633... et celui de la garancine B, 10,887... en employant des poids égaux de chaque matière, leur prix pourrait par conséquent être fixé d'après leur valeur.

§ 105. Cochenille et Cochenille ammoniacale.

On rencontre dans le commerce plusieurs sortes de cochenille dont la valeur déjà assez variable est encore rendue plus

incertaine par les nombreuses falsifications que l'on fait subir à ces matières colorantes.

On a trouvé la cochenille falsifiée avec du *talc*, du *blanc de plomb*, de la *limaille de plomb*, quelquefois même on prépare un produit tout à fait faux, en moulant des cochenilles au moyen d'une pâte faite avec des résidus de cochenille plongés dans une teinture concentrée de bois de Campêche ou de Fernambouc, et unis avec des substances mucilagineuses; on la mélange aussi avec de la poudre d'orseille, de bois de Brésil, ou de sang-dragon.

La cochenille rouge, qui est l'espèce la moins estimée, après avoir été chauffée dans la vapeur d'eau, est agitée avec du *talc* et du *blanc de plomb*, afin de lui donner l'aspect que l'on recherche dans la cochenille grise. La poudre blanche que laisse échapper cette fausse cochenille lorsqu'on la frotte entre les mains suffit pour faire reconnaître la falsification. L'hydrogène sulfuré noircit rapidement cette poudre, si c'est le blanc de plomb qui a été employé. Si on projette la cochenille véritable dans l'eau, elle se gonfle, et l'on peut distinguer facilement les neuf anneaux qui se trouvent à la partie postérieure de l'insecte. La cochenille imitée se transforme en une bouillie; la substance mucilagineuse, qui unissait les particules, se sépare.

Pour reconnaître la *limaille de plomb*, on triture la cochenille avec de l'eau et on enlève la matière animale par lévigation.

Les imitations plus rares faites avec des pâtes rouges renferment en général des substances terreuses, que l'on peut reconnaître par incinération.

La détermination de la valeur de la cochenille s'exécute surtout à l'aide de trois méthodes.

1. *Procédés proposés pour déterminer la proportion de matière colorante proprement dite.* Ces procédés donnent difficilement des résultats dans l'exactitude desquels on puisse avoir confiance. Ils ne consistent pas seulement à préparer à l'état de pureté le pigment ou un extrait, dont la plus grande partie est formée de matière colorante, mais à précipiter le principe colorant à l'aide d'un réactif, c'est-à-dire à produire une laque. Dans ce cas, on admet deux hypothèses, qui, du reste, ne se réalisent pas : 1° on suppose, comme on l'a fait remarquer plus haut, que le dissolvant n'enlève que de la matière colorante et pas d'autres substances, dont l'action peut se faire sentir lorsqu'on opère la précipitation dans le but de produire une laque; 2° on admet que les laques ont une composition constante.

Il ne paraît pas nécessaire de décrire avec détail ces sortes de procédés. *Anthou* prépare un extrait aqueux et il enlève à celui-ci la partie soluble dans l'alcool ; il évapore à sec, et avec le résidu il fait une solution qu'il étend à un volume déterminé, et qu'il précipite au moyen d'une dissolution titrée d'alun.

Bloch fait une solution aqueuse avec 1 gramme de poudre de cochenille et 250 grammes d'eau, puis il la précipite à l'aide d'une dissolution titrée d'acétate neutre de plomb. La quantité de ce dernier liquide qu'il est nécessaire d'employer pour décolorer la solution sert à faire connaître la richesse en matière colorante. Pour contrôler le résultat, on recommande de rassembler, de dessécher et de peser la laque de plomb, mais cette opération est non-seulement peu exacte, mais elle exige aussi beaucoup de temps.

2. *Teinture d'épreuve*. On teint les uns après les autres des échevaux de laine, pesant environ 6 grammes, jusqu'à ce que le bain soit épuisé : *a* — pour le *rouge écarlate*, on prend 1 gramme de cochenille, 2 grammes de tartre, 2 grammes de composition de zinc, et une quantité d'eau suffisante pour que la laine baigne complètement dans le liquide ; *b* — pour préparer le bain de *rouge-craïmoisi*, on emploie des quantités de cochenille et d'eau égales aux précédentes, mais on n'ajoute que $\frac{3}{4}$ de gramme de tartre et 1 gramme $\frac{1}{2}$ d'alun.

On conserve les échantillons teints dans de la cochenille reconnue comme de bonne qualité, et on les compare avec ceux obtenus dans chaque expérience, en tenant compte aussi bien des intensités de la coloration que de la quantité des fibres que l'on a pu teindre. Les deux teintures différentes sont nécessaires, parce que quelques espèces de cochenilles conviennent mieux pour l'une que pour l'autre.

3. On a aussi employé le *colorimètre* pour l'essai de la cochenille. On traite 1 gramme de cochenille par 1000 grammes d'eau bouillante. Il arrive souvent qu'une cochenille donne une dissolution dont la coloration tire un peu sur l'orange, mais il est possible de modifier un peu la nuance, en ajoutant quelques gouttes d'un alcali ; la liqueur peut alors être introduite dans le colorimètre pour être comparée avec une autre.

4. *Procédé volumétrique*. *Penny* propose l'emploi d'une solution de cyanide de fer et de potassium pour opérer la décomposition de la matière colorante rouge, et du volume de liquide nécessaire pour cela il déduit la proportion du pigment.

Il prépare une solution de matière colorante en faisant bouillir 2 grammes de cochenille pulvérisée avec 50 grammes d'eau et un peu de potasse caustique, et il fait une dissolution titrée de prussiate rouge de potasse avec 1 gramme de cyanide de fer et de potassium, et 50 grammes d'eau. Après avoir laissé refroidir la solution de la matière colorante, on l'étend avec 50 grammes d'eau et l'on y verse la liqueur titrée contenue dans une burette, jusqu'à ce que le liquide soit devenu brun-jaune. Le nombre des centimètres cubes employés, comparé à celui qui est nécessaire pour décolorer une solution de cochenille normale, représente la valeur comparative de l'espèce en question.

Il est inutile de mentionner que d'autres substances oxydables, destinées par conséquent à remplacer le liquide titré, peuvent aussi agir comme corps décomposants.

La *cochenille ammoniacale* est une pâte dure et desséchée qui peut être mélangée avec une laque de cochenille, de la laque de Florence, de la laque de Vienne, etc.; on reconnaît ces falsifications en déterminant le poids de la cendre. Du reste, on la soumettra aux mêmes essais que la cochenille.

§ 106. **Lac-dye.**

Le meilleur moyen d'essai recommandé pour cette matière est la *teinture d'épreuve*. On prend du drap non teint et foulé, ou de la flanelle, que l'on coupe en morceaux carrés de 10 centimètres de côté, et exactement égaux en poids. On chauffe à l'ébullition un échantillon ainsi préparé avec 0^{gr},5 de tartre, et 500 grammes d'eau. En attendant que cette opération soit terminée, on triture 0^{gr},5 de lac-dye, avec deux fois autant de sel d'étain, et une petite quantité d'eau, puis on projette le mélange dans la solution bouillante de tartre. On laisse bouillir encore quelque temps : pour les bonnes espèces de lac-dye dix à douze minutes sont suffisantes, et pour les espèces inférieures, il faut attendre quinze ou vingt minutes; on retire l'échantillon du bain, on le lave à l'eau froide, on le dessèche lentement et on le comprime. D'après l'intensité de coloration de l'étoffe de laine, on juge de la qualité du lac-dye.

§ 107. **Indigo.**

L'indigo du commerce présente des différences extrêmement grandes, qui tiennent la plupart du temps à ce que cette matière colorante provient de différents pays. La *quantité de cendre*

laissée par l'indigo est très-variable; ainsi, par exemple, *Frisch* en a trouvé 9,8 p. 100 dans l'indigo de Java, et 15,31 p. 100 dans une autre espèce non désignée. Il peut aussi être soumis à des falsifications; cependant cela arrive généralement moins fréquemment que pour les autres substances colorantes. *Persoz* a attiré l'attention sur une falsification qui se rencontrera souvent et qui consiste à mélanger l'indigo avec de l'amidon. On peut découvrir ce corps et en déterminer approximativement la quantité de la manière suivante : on mélange l'indigo finement pulvérisé avec de l'eau de chlore, jusqu'à ce que la substance soit complètement décolorée; on porte le résidu sur un filtre, on lave, on dessèche et l'on pèse. S'il s'agit seulement de rechercher l'amidon, on décompose la matière colorante et l'on ajoute une goutte de solution d'iodure de potassium, qui donne naissance à une coloration bleue, si l'amidon est présent. On détermine la valeur de l'indigo à l'aide des méthodes précédemment indiquées.

a — *Détermination de la richesse absolue en matière colorante.*

1. — Le procédé de *Berzelius* consiste à préparer à l'état de pureté le bleu d'indigo; on épuise successivement la matière par la sonde caustique, l'alcool, l'acide chlorhydrique, afin d'éliminer le rouge d'indigo, le brun d'indigo et le gluten d'indigo, on réduit et on oxyde de nouveau le résidu. 2. — Le procédé indiqué par *Pugh* est plus simple : on mélange une cuve vitriolique avec une quantité pesée d'indigo, on prélève une partie du liquide total préalablement mesuré et on l'abandonne à l'oxydation dans une capsule plate; on porte sur un filtre et on lave avec de l'acide chlorhydrique étendu. La filtration est très-longue, parce que les pores du filtre se bouchent facilement, et en outre le procédé est incertain pour d'autres raisons. 3. — *Fritsche* réduit dans une solution alcoolique de sucre de fécule additionnée de potasse caustique, et il opère comme dans les cas précédents. Cette manière de procéder est aussi une opération chimique qui demande beaucoup de temps et qui exige trop du technologiste, du marchand ou teinturier.

b — L'essai par la *méthode colorimétrique*, effectué avec des dissolutions sulfuriques d'indigo étendues de leur volume d'eau, ne peut pas donner des résultats suffisamment précis pour les raisons suivantes : 1° le pourpre d'indigo qui se forme est insoluble dans l'eau et il y reste suspendu sous forme de flocons; 2° au bout de quelque temps la solution normale s'est profon-

dément altérée (mais on pourrait, pour obvier à cet inconvénient, faire à chaque essai une dissolution normale); 3° les espèces d'indigo du commerce se dissolvent tantôt avec une coloration bleu-verdâtre, tantôt avec une coloration bleu-violet, circonstance qui est en opposition avec le principe de la méthode.

On a proposé d'employer, à la place d'une liqueur normale d'indigo, une solution de sulfate de cuivre ammoniacal; mais cette modification, tout en détruisant la deuxième objection, laisse subsister les deux autres.

c — La *teinture d'épreuve* a été proposée par *Chevreul*; mais ce procédé ne pourrait convenir que dans le cas où l'on n'en aurait pas un autre plus court à sa disposition. Il se sert de la solution d'indigo dans l'acide sulfurique, avec laquelle la laine peut être teinte très-facilement. On procédera comme il a été dit pour la cochenille.

d — Une méthode qui repose sur la *solubilité de l'indigo* dans l'acide sulfurique a aussi été recommandée pour la détermination de la valeur de cette substance.

H. *Reinisch* a proposé de *dissoudre l'indigo dans l'acide sulfurique* étendu avec de l'eau, de filtrer et de déterminer le poids de la partie non dissoute préalablement desséchée. La quantité du résidu insoluble sera en raison inverse de la qualité de l'espèce essayée. Mais cette méthode est la moins exacte de toutes : 1° parce que, de même que des parties de matières colorantes entrent en dissolution, de même aussi il y en a qui restent non dissoutes, et 2° que la même chose a lieu avec d'autres éléments organiques et inorganiques, qui se trouvent en proportions très-variables dans l'indigo.

e — On a proposé plusieurs *procédés volumétriques* basés sur la propriété que possède la matière colorante de l'indigo d'être décomposée par différents moyens d'oxydation.

L'eau de chlore, le chlorure de soude ou la solution de chlorure de chaux (*Schlumberger*), le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique (on ajoute d'abord l'acide chlorhydrique, puis on verse goutte à goutte une solution titrée de chlorate de potasse, *Bolley*) ou le bichromate de potasse et l'acide chlorhydrique (*Penny*), et enfin le manganate de potasse ont été successivement indiqués comme moyens de décoloration. On peut à tous ces procédés reprocher l'inconvénient qui a déjà été signalé plus haut : en effet, l'oxygène qui devient libre ou le chlore ne

décompose pas seulement la matière colorante bleue de l'indigo, mais il agit aussi sur d'autres éléments organiques de ce dernier, le brun d'indigo, le gluten d'indigo et le rouge d'indigo.

Des expériences récentes ont démontré que l'action exercée sur ces substances par le chlore ou l'oxygène à l'état naissant est assez importante, de sorte que les méthodes sont toujours susceptibles de donner lieu à une erreur fâcheuse. Une autre source d'erreur dont l'importance n'est pas moins grande tient à ce que le chlore agit un peu lentement, de telle sorte que pour opérer une décoloration complète on ajoute une quantité trop grande du liquide décomposant. Mais les trois premiers réactifs chlorés ont un autre défaut beaucoup plus grave. L'eau de chlore, le chlorure de chaux et le chlorure de soude appartiennent aux combinaisons chimiques dont la tendance prédominante est de se décomposer. D'un jour à l'autre ces dissolutions se modifient par l'influence de la lumière, le contact de l'air et des matières organiques, l'évaporation, et en outre le chlorure de chaux a la propriété d'attirer l'humidité. En opérant avec ces corps on n'a pas par conséquent la certitude qu'un volume de la solution mesuré aujourd'hui renferme une quantité de chlore égale à celle qui se trouvait dans un même volume employé hier. Mais il est très-long et encore plus difficile de préparer de nouvelles dissolutions. Alors on devrait les titrer au moment de chaque opération, c'est-à-dire déterminer leur richesse actuelle en substance active. Ordinairement on se sert pour cela d'une solution d'indigo, et l'on se meut par conséquent dans un cercle d'erreurs, puisque l'on veut rechercher à l'aide d'une solution de chlore la richesse en bleu d'indigo que l'on ne connaît pas et avec une solution d'indigo la richesse en chlore qui est également inconnue.

On a à reprocher au chrômate de potasse de donner des liquides verts, qui rendent l'observation difficile. Le chlorate de potasse exige que l'on chauffe le liquide chlorhydrique, c'est pourquoi nous nous arrêtons au caméléon, d'autant plus que ce corps, en dehors de cet usage, est fréquemment employé dans les laboratoires ; nous décrirons également une autre méthode récemment indiquée par *Ullgrenn*.

C'est *F. Mohr* qui, le premier, a recommandé ce moyen. La première précaution que l'on doit prendre, et qu'il ne faut pas négliger pour toutes les méthodes nommées précédemment, c'est

de diviser aussi finement que possible la matière colorante ; il est en outre indispensable de dissoudre celle-ci entièrement et d'étendre la solution avec beaucoup d'eau. Après avoir pulvérisé l'indigo sec, *Mohr* pèse 1 gramme de la poudre, il l'introduit dans un flacon d'une capacité d'environ 200 centimètres cubes et muni d'un bouchon de verre, et il ajoute 20 ou 30 grammes de petites pierres bien propres et grosses comme des pépins de pomme, par exemple des grenats de Bohême, que l'on peut se procurer dans le commerce à un prix très-modéré ; il arrose avec environ 12 grammes d'acide sulfurique anglais, il agite et il expose le tout dans un lieu chaud, en ayant soin d'agiter fréquemment. Au bout de quelques heures il ajoute de l'eau, il agite, il verse la dissolution dans un flacon d'un litre et il lave les pierres avec de l'eau jusqu'à ce qu'il obtienne un liquide clair. Il amène à 1 litre le volume de la dissolution, il mélange bien et il prend 50 ou 100 centimètres cubes pour les soumettre à l'opération du titrage, après les avoir étendus avec 4 fois leur volume d'eau. De cette manière on conserve une quantité de liquide suffisante pour répéter l'expérience.

La solution de caméléon est déjà titrée, ou bien elle est rapportée à la solution de fer ou au titre de l'acide oxalique. On trouvera dans le chap. II des indications à ce sujet. On peut rapporter le titre soit à la matière colorante de l'indigo, soit à un indigo normal. On a par exemple titré suivant la manière indiquée une bonne espèce d'indigo du Bengale ou de Java : on note sa richesse en matière colorante, en indiquant le titre du fer ou celui de l'acide oxalique. Dans le dernier cas, par exemple, on exécute l'essai et le calcul de manière à savoir à combien de centimètres cubes d'acide oxalique normal correspond 1 gramme d'indigo. Lorsqu'on essaiera des indigos, on comparera avec cet indigo normal et l'on rapportera les résultats à 100 parties.

Le procédé de *C. Ullgrenn* est basé sur l'emploi d'une solution titrée de prussiate rouge de potasse.

On dissout l'indigo dans 10 fois son poids d'un mélange d'acide sulfurique fumant et d'acide sulfurique distillé (ce dernier doit être ajouté en proportion telle que le mélange ne dégage que peu de vapeurs). La température ne doit pas s'élever au-dessus de 50° centigrades, parce que, surtout lorsqu'on a affaire à des espèces impures, il se dégage une grande quantité d'acide sulfureux et il se forme avec l'acide sulfurique des com-

binaisons qui ne peuvent pas se dissoudre entièrement dans le liquide, lorsqu'on l'étend avec de l'eau. La solution ainsi obtenue doit être fortement étendue.

On prépare une solution normale d'indigotine en dissolvant 1 gramme de cette substance pure dans 10 grammes d'acide sulfurique. On ajoute de l'eau de manière à faire 1 litre de liquide, et l'on étend également à un litre 10 centimètres cubes de cette dissolution : on obtient ainsi une liqueur qui contient 10 milligrammes d'indigotine et qui sert de point de comparaison pour étendre la solution de l'indigo à essayer : cette dernière doit être étendue de telle sorte qu'elle soit bien claire et pas plus foncée que la liqueur normale, et il faut faire en sorte qu'elle contienne à peu près 10 milligrammes d'indigotine.

On a en outre besoin d'une solution de carbonate de soude pur saturée à froid. On mélange 20 centimètres cubes de ce liquide avec la solution d'indigo que l'on a mesurée et étendue pour être titrée.

Enfin, la liqueur d'épreuve, qui doit aussi être très-étendue, renferme 2^{gr},5115 de prussiate rouge de potasse par litre. 2 centimètres cubes de cette dissolution peuvent décomposer 1 milligramme d'indigotine (en transformant celle-ci en isatine).

Pour effectuer une détermination, on verse la solution de l'indigo à essayer (préparée comme il est dit plus haut et additionnée de 20 centimètres cubes de la solution de carbonate de soude) dans une grande capsule de porcelaine et l'on fait couler lentement la liqueur d'épreuve, en ayant soin d'agiter continuellement avec une baguette de verre. L'opération est terminée lorsque la couleur bleue du liquide a complètement disparu.

Parmi les méthodes volumétriques décrites jusqu'à ce jour, c'est celle de *C. Ullgrenn* qui donne les résultats les plus satisfaisants; l'erreur que l'on commet n'est jamais que de quelques centièmes, tandis qu'avec les autres procédés volumétriques elle peut s'élever jusqu'à 80 p. 100. La quantité d'indigotine trouvée à l'aide du prussiate rouge de potasse est presque aussi grande que celle que l'on obtient en opérant par voie de réduction, c'est-à-dire en dosant directement l'indigotine par l'une des méthodes mentionnées plus haut (voyez *a*).

§ 108. Orseille.

On rencontrera fréquemment l'orseille liquide (archil-liquor) mélangée avec de l'extrait de bois bleu ou de bois rouge.

En ajoutant une solution d'alun ou de sel d'étain à un liquide de ce genre on obtiendra une nuance tout autre que celle qui serait donnée par une solution d'orseille pure. Cependant la comparaison des réactions n'est pas suffisante pour permettre de conclure avec certitude à une falsification.

On est renseigné plus sûrement sur la présence du bois bleu ou du bois rouge en procédant comme il suit. Une solution d'orseille pure prend une coloration jaune pâle lorsqu'on la chauffe à l'ébullition après l'avoir fortement étendue et acidifiée avec de l'acide acétique, puis additionnée d'une solution de sel d'étain fraîchement préparée et de deux fois son volume d'eau. L'extrait de bois bleu soumis à ce même traitement n'éprouve pas d'altération, et il en est ainsi pour l'extrait de bois de Lima. L'orseille devient gris-bleu, si elle a été mélangée avec du bois bleu, et rouge si c'est le bois de Lima qui a servi à la falsifier. Mais ce procédé ne convient pas pour déterminer la quantité de ces matières étrangères.

Les nuances plus rouges ou plus bleues de l'orseille ne sont pas toujours dues à la prédominance de l'acide ou de l'alcali : les nuances bleues peuvent être transformées en nuances rouges en mélangeant avec la matière colorante quelques gouttes d'une solution de prussiate rouge de potasse. On peut découvrir cette altération en décomposant l'orseille avec de l'eau de chlore et en ajoutant quelques gouttes de sulfate de protoxyde de fer : ce réactif doit donner naissance à un précipité bleu (bleu de Berlin).

Pour déterminer la valeur de l'orseille on peut employer la méthode colorimétrique. Comme cette matière colorante offre des nuances très-variables, et que ces nuances sont difficiles à comparer entre elles, on peut se servir du prussiate rouge de potasse pour donner la même nuance aux liquidés essayés. Du reste on peut employer l'un ou l'autre des colorimètres précédemment indiqués.

§ 109. Acide picrique.

On le rencontrera falsifié de diverses manières. On y aurait trouvé :

1° Des *substances résineuses* — que l'on peut séparer en dissolvant dans l'eau bouillante, ajoutant un peu d'acide sulfurique et filtrant ;

2° De l'*acide oxalique*, — on dissout dans l'eau bouillante, on

ajoute de l'ammoniaque et un peu de chlorure de calcium, et on rassemble le précipité;

3° Du *salpêtre*, — on dissout dans 10 volumes d'alcool bouillant, on filtre, on lave avec de l'alcool bouillant et l'on pèse le résidu;

4° Du *sel de Glauber* — que l'on peut découvrir de la même manière que le salpêtre;

5° Du *sucré*, — on dissout dans l'eau, on sature avec du carbonate de potasse, on évapore à sec au bain-marie et on enlève le sucre avec de l'alcool bouillant. — Les réactifs ordinaires du sucre ne peuvent pas être employés dans ce cas.

Ces substances étrangères se rencontrent fréquemment dans l'acide picrique, mais nous devons faire remarquer que la présence des corps désignés en 1, 2 et 3 est due probablement au mode de préparation.

§ 110. **Outremer.**

On peut dans le bleu de l'outremer distinguer différentes nuances fondamentales : 1° celles qui ont un reflet bleu pur; 2° celles qui ont un reflet rouge; et 3° celles dont le reflet est bleu-vert. C'est sur le goût et l'usage auquel est destinée la matière colorante que l'on se base pour le choix de la nuance.

Mais quel que soit l'usage que l'on veuille faire de l'outremer, il faut avant tout être renseigné sur son *pouvoir colorant* ou sur sa *richesse en couleur*. L'expérience a appris que les outremer qui paraissent plus foncés que d'autres, sont cependant moins riches que ces derniers. Nous verrons que ce phénomène dépend en partie du degré de finesse de la poudre, puisque de deux espèces qui paraissent semblables, la plus divisée est celle qui rend le plus.

Dans tous les procédés proposés pour la détermination du *pouvoir colorant* de l'outremer, on mélange intimement une quantité pesée de la matière colorante avec une certaine proportion d'un corps réduit en poudre fine, l'opération peut être effectuée de deux manières différentes : ou bien on détermine quelle quantité du corps blanc il est nécessaire d'employer pour produire un bleu clair d'une certaine nuance, ou bien on a à sa disposition une échelle préparée en mélangeant un outremer normal avec des quantités différentes du corps blanc, et, après avoir ajouté à l'outremer en question une quantité du corps blanc, qui dans ce cas reste toujours la même pour tous

les essais, on recherche dans l'échelle le numéro qui se rapproche le plus du mélange. Naturellement il est indispensable que la matière blanche employée pour délayer l'outremer ait toujours le même degré de finesse. On peut se servir de craie purifiée, de sulfate de baryte, de blanc de plomb, de blanc de zinc, de lenzinite (substance analogue à l'halloisite et qui se trouve dans l'Eifel) et autres corps blancs.

On peut se former une échelle en mélangeant des quantités de 2 grammes d'un corps blanc avec 0^{gr},5, 0^{gr},3, 0^{gr},2, 0^{gr},1, 0^{gr},05, 0^{gr},03, 0^{gr},02, 0^{gr},01, 0^{gr},005 et 0^{gr},003 d'un outremer reconnu comme de qualité supérieure, et l'on conserve chacun des échantillons dans des flacons différents. Lorsqu'on a une espèce à essayer, on pèse 2 grammes du même corps blanc, on y ajoute 0^{gr},5 de l'outremer, on mélange bien et l'on compare. Les 10 échantillons qui forment l'échelle sont numérotés : celui qui contient 0^{gr},5 d'outremer normal pour 2 grammes du corps délayant représente 10 degrés, celui qui n'en renferme que 0^{gr},3 correspond à 9 degrés et ainsi de suite. Si c'est avec l'échantillon contenant 0^{gr},1 d'outremer normal que l'espèce soumise à la recherche a le plus d'analogie, on dira que cet outremer est à 7 degrés.

Les méthodes suivantes sont un peu plus simples.

Guimet, qui a découvert l'outremer en même temps que *Ch. Gmelin*, recommande de peser 0^{gr},1 des espèces à essayer, d'ajouter à chacune une quantité 6 fois plus grande de craie purifiée, par conséquent 0^{gr},6, et de mélanger exactement. L'échantillon qui après cette addition paraît le plus foncé est naturellement le meilleur et celui qui a le plus de valeur. Si l'on veut avoir une mesure comparative pour la valeur de chaque espèce en particulier, il faut ajouter à chacune d'elles une quantité de craie telle que les deux corps mélangés intimement fournissent des colorations dont l'intensité est la même pour chaque échantillon, et l'on détermine le poids des produits ainsi obtenus (pendant que l'on opère le mélange il faut faire en sorte de ne pas perdre de substance). L'échantillon le plus lourd, c'est-à-dire celui qui a absorbé le plus de blanc, est le meilleur, et les poids indiquent approximativement la valeur de chaque espèce.

Le procédé, tout en restant le même en principe, est modifié de la manière suivante par *Barreswill* : il pèse deux portions de chacune 20 grammes de sulfate de baryte artificiel obtenu par

précipitation, et il les place dans deux mortiers. Il pèse sur des verres de montre des quantités égales (1/2 gramme ou 1 gramme) de chaque espèce d'outremer à essayer. Il ajoute à la poudre de baryte une certaine proportion de la première espèce, il mêle intimement les substances en les triturant dans le mortier, jusqu'à ce que le mélange ait acquis une couleur bleu clair bien uniforme. Il fait la même chose avec l'autre espèce, et il s'arrange de manière à ce que les couleurs des deux poudres soient aussi semblables que possible. En pesant ce qui reste de chaque outremer on connaît la quantité employée, et celle-ci est en raison inverse de la qualité de la matière colorante.

Mais, indépendamment de la richesse en couleur, il existe encore d'autres propriétés importantes qui doivent aussi attirer l'attention de l'industriel et pour l'examen desquelles *W. Büchner* emploie les méthodes suivantes.

L'*inaltérabilité* de l'outremer au contact des *solutions d'alun* est nécessaire aussi bien lorsqu'on s'en sert pour colorer les pâtes de papier que lorsqu'on l'emploie (comme cela arrive quelquefois) dans l'impression des tissus. On pèse 0^{gr},03 de la matière colorante que l'on introduit dans un tube d'essai, on verse par-dessus un volume mesuré d'une solution d'alun saturée à froid, et l'on agite fréquemment le mélange. On procédera exactement de la même manière avec toutes les espèces que l'on voudra comparer. D'après le temps qui est nécessaire pour la décomposition de la couleur on juge de la qualité de la matière. En chauffant le tube au bain-marie on hâte l'action du réactif, et il en est de même lorsqu'on ajoute une solution chaude de gélatine qui se prend en gelée et maintient l'outremer en suspension. Les espèces grossièrement pulvérisées résistent plus longtemps que celles qui sont en poudre fine, il faut par conséquent expérimenter avant tout la richesse en couleur, laquelle dépend principalement de la finesse de l'outremer.

La *finesse* est une qualité que doit avoir l'outremer pour qu'il puisse être employé dans l'impression des tissus, parce que les poudres grossières se déposent avec plus de facilité au fond du mélange de la couleur avec la solution d'albumine, etc., et détériorent plus facilement les racles des machines à imprimer, L'examen de la poudre à l'aide de la loupe fournit un premier renseignement; si l'on frotte la matière avec le doigt sur une

feuille de papier à lettres, on ne doit sentir aucune partie grossière, et, après avoir fait tomber la poudre en secouant le papier, il doit rester sur celui-ci une tache bleue bien évidente. La meilleure manière d'essayer la finesse consiste à frotter l'outremer sur une plaque de laiton polie : celle-ci ne doit pas être rayée.

La quantité de gélatine qu'il est nécessaire d'ajouter à l'outremer pour qu'il puisse servir comme peinture n'est pas la même pour les différentes espèces. Pour être renseigné à ce sujet, on pèse quelques grammes d'outremer et une certaine quantité de gélatine sèche, on dissout cette dernière dans un certain volume d'eau bouillante et l'on ajoute de cette dissolution à l'outremer jusqu'à ce que, les deux corps étant mélangés, on obtienne la consistance voulue; cela fait, on étend la couleur sur un objet. On mesure le liquide non employé, et d'après son volume on détermine la quantité de gélatine mélangée. Il faut aussi, lorsque la peinture est sèche, essayer si en la frottant avec le doigt on peut en enlever des traces.

La facilité plus ou moins grande avec laquelle l'outremer peut être satiné, est importante pour la fabrication des papiers marbrés; pour essayer cette propriété, on enduit une feuille de papier avec une couleur d'outremer à la gélatine, et on brosse la couche ainsi obtenue. Tous les outremer n'acquerront pas le même éclat.

Le temps pendant lequel un outremer mélangé avec une solution de gélatine peut rester sans éprouver d'altération, n'est pas le même pour toutes les espèces. Quelques-unes placées dans ces conditions donneront même au bout de 12 heures, et principalement en été, un mélange épais, et en même temps il se produira un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré. D'après Denner, on peut se contenter d'un outremer qui, abandonné pendant 18 heures à une température de 20° centigrades, après avoir été mélangé avec son poids de blanc d'œuf et une quantité 5 fois plus grande d'eau tiède, ne forme pas une masse épaisse et visqueuse, et ne sent que très-peu l'hydrogène sulfuré.

CHAPITRE XIX.

ANALYSE DES COMBINAISONS ORGANIQUES.

Analyse organique élémentaire.

§ 111. Toutes les combinaisons organiques ont pour caractère commun d'être décomposées par l'action de la chaleur. Toutes sans exception elles contiennent du *carbone*, et dans la plupart des cas ce corps reste comme résidu lorsqu'elles sont décomposées par la chaleur (si le phénomène ne se produit pas en présence de l'oxygène). Par conséquent l'observation d'un résidu charbonneux laissé par une substance que l'on a chauffée dans un ballon de verre peut être considérée comme indiquant que l'on avait affaire à un composé organique. Cependant tous les corps organiques ne se comportent pas ainsi, quelques-uns sont volatils sans décomposition, d'autres sont décomposés, mais les produits qui en résultent se volatilisent sans laisser de résidu. Si l'on chauffe une matière organique mélangée avec un corps qui abandonne de l'oxygène, elle fournit de l'acide carbonique, et en dirigeant ce gaz dans de l'eau de chaux on le reconnaît au précipité blanc qu'il produit (voyez chap. III).

L'*hydrogène* et l'*oxygène* sont aussi des éléments des combinaisons organiques. On y rencontre fréquemment l'*azote*, dont la présence peut être reconnue au dégagement d'ammoniaque qui se produit, lorsqu'on chauffe dans un petit tube les matières organiques mélangées avec de la chaux sodée.

Quelques substances organiques renferment du *soufre* et du *phosphore*; on peut découvrir ces deux corps en chauffant la matière pulvérisée, après l'avoir mélangée avec 8 parties de carbonate de soude pur et anhydre, et 1 partie de salpêtre. Si les éléments que l'on vient de nommer étaient présents, on peut dans le résidu constater l'existence de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique (voyez chap. III).

On rencontre plus rarement le *chlore* et l'*iode*; ils se trouvent dans le résidu que l'on obtient en recherchant l'azote, si toutefois on avait employé de la chaux sodée tout à fait pure, c'est-à-dire exempt de chlore (voyez chap. III).

Enfin, les corps organiques renferment des substances non volatiles, que l'on nomme éléments des cendres, parce qu'elles restent comme résidu lorsqu'on brûle ces matières. Pour l'analyse qualitative de ce résidu on se guidera sur les indications données dans le chap. III.

§ 112. La **détermination quantitative** du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, du soufre, du phosphore, du chlore, de l'iode et de l'oxygène (ce dernier est dosé par différence, voyez plus bas) se fait à l'aide des procédés que l'on désigne sous le nom d'*analyse organique élémentaire*.

Nous ne devons pas négliger de faire observer que, si l'on veut obtenir un résultat ayant une valeur réelle, l'opération doit être exécutée d'après la méthode scientifique et avec autant d'exactitude que possible. Une analyse de ce genre sort peut-être du cercle des travaux *technologiques*, mais comme elle est d'un secours incontesté pour la solution de certains problèmes technologiques, nous ne devons pas omettre de décrire les opérations et les appareils qui s'y rapportent.

§ 113. Dosage du carbone et de l'hydrogène.

L'opération, qui dans une analyse organique élémentaire a pour but la détermination du carbone et de l'hydrogène, n'est autre chose qu'une *combustion* effectuée de manière à en recueillir les produits (acide carbonique provenant du carbone et eau provenant de l'hydrogène; tous deux prennent naissance par suite d'une combinaison avec l'oxygène); on détermine le poids de ceux-ci et, comme leur richesse en carbone et en hydrogène est invariable et parfaitement connue, on calcule à l'aide de la quantité trouvée combien il y a de ces derniers éléments dans la matière analysée.

Les matériaux nécessaires pour l'exécution d'une analyse de ce genre se divisent :

a — En substances ou appareils qui fournissent de l'oxygène, ce sont :

1° De l'*oxyde de cuivre* bien calciné et sous forme de grains presque aussi gros que des pois. On l'obtient en chauffant au rouge dans un creusét de Hesse de l'azotate de cuivre, jusqu'à ce que tout l'acide se soit dégagé et que la matière noire restée comme résidu se soit prise un peu en masse; on broie le produit ainsi obtenu, on tamise la poudre fine et l'on met à part les grains les plus gros.

2° Du gaz oxygène dans un gazomètre (*fig. 50 a*). Il doit être exempt de chlore et il doit, avant d'arriver au contact de la matière organique, avoir été complètement dépouillé d'acide carbonique et d'humidité; dans ce but, on le fait passer à travers des tubes de verre (*fig. 50 b*) recourbés en forme de fer à cheval, remplis avec des fragments de chlorure de calcium et de potasse caustique et unis les uns aux autres à l'aide de tubes de caoutchouc. Fréquemment aussi on place en *b* un petit flacon contenant de l'acide sulfurique pour dessécher l'oxygène;

b — En substances destinées à fixer les gaz ou les vapeurs qui se produisent pendant la combustion.

3° Pour la vapeur d'eau on se sert de chlorure de calcium également en morceaux gros comme des pois. On évapore à sec la solution de ce sel et l'on chauffe le résidu, jusqu'à ce qu'il n'abandonne plus d'eau et qu'il forme une masse blanche cohérente, mais non fondue. On broie cette masse, on tamise et l'on emploie pour l'analyse la partie formée de fragments ayant la grosseur voulue.

4° Pour l'acide carbonique on se sert d'une lessive de potasse caustique d'un poids spécifique de 1,25 à 1,35. Ce liquide ne peut pas être remplacé par une lessive de soude caustique.

5° Pour fixer l'acide carbonique de même que la vapeur d'eau, on emploie des morceaux de potasse caustique gros comme des pois;

c — En appareils pour chauffer et en appareils destinés à recevoir la substance organique, les matières désignées en *a* et *b* et les produits de la combustion.

6° Si la substance organique est solide, ou si elle est liquide mais non volatile, on la place dans une nacelle de platine ayant environ 0^m,06 de long et 0^m,0075 de large (*fig. 49*); si la substance est liquide et volatile, on se sert d'une



Fig. 49.

petite boule de verre terminée par une partie effilée ayant environ 0^m,03 de long et que l'on fait en étirant un tube de verre à la lampe. Elle doit pouvoir contenir à peu près 1/4 ou 1/2 centimètre cube.

7° Un tube à combustion en verre de Bohême difficilement fusible. Il doit avoir un diamètre d'environ 0^m,015 et ses parois ne doivent pas être trop minces. On se sert pour l'analyse d'un

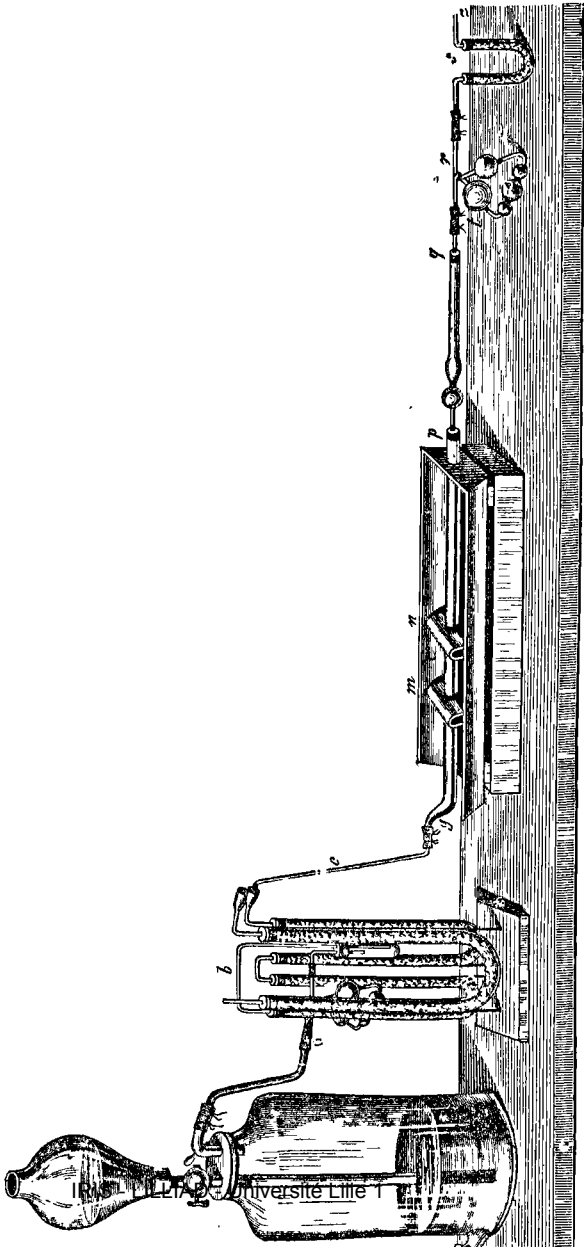


Fig. 50.

morceau ayant un peu plus de $0^m,60$ de long. On le nettoie d'abord avec beaucoup de soin à l'intérieur, puis on l'étire à une extrémité comme on peut le voir en *g* (fig. 50) ; la partie effilée doit avoir environ $0^m,15$ de long et $0^m,006$ à $0^m,009$ de diamètre, elle doit en outre être ouverte à l'extrémité. Dans ce tube on introduit la nacelle ou la boule de verre avec la substance organique et l'oxyde de cuivre. Le tube est réuni en *p* avec l'appareil suivant au moyen d'un bouchon percé.

8° Le tube à chlorure de calcium ayant environ $0^m,21$ de long et $0^m,009$ de diamètre (fig. 50 *p*, *q*, et fig. 51 et 52) ; il se termine à



Fig. 51.

une extrémité par un petit tube étroit dont le diamètre est à peu près égal à $0^m,0025$, et entre la partie la plus étroite et la



Fig. 52.

portion cylindrique la plus large, il est muni d'un renflement sphérique *a* (fig. 52) ou ovale *a* (fig. 51). En *f* le bouchon doit fermer hermétiquement et être recouvert avec de la cire à cacheter. Le petit tube *g* (fig. 51), qui est fixé dans ce bouchon, a environ $0^m,06$ de long et $0^m,0025$ de large, il ne dépasse pas le côté interne de celui-ci et au moyen d'un tube de caoutchouc il est uni à l'appareil suivant.

9° L'appareil à potasse de Liëbig (fig. 53 et fig. 50 *tz*). Il consiste en 5 boules de verre réunies les unes aux autres par des tubes. On le remplit avec une lessive de potasse :

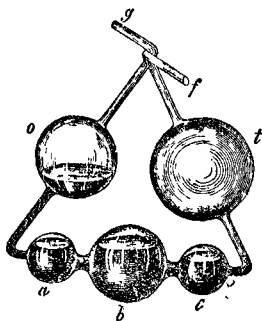


Fig. 53.

dans ce but, on plonge l'extrémité *f* (celle qui est près de la

grosse boule) dans un vase contenant la lessive et l'on aspire à l'aide d'une pipette *b* (fig. 54) adaptée à l'autre extrémité *g*.

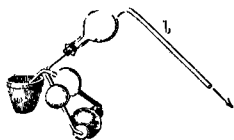


Fig. 54.

L'opération terminée, il faut nettoyer avec un peu de papier buvard l'intérieur des deux tubes. La boule *t* (fig. 53) est plus grosse que la boule *o* : la première, par conséquent le tube *f*, est tournée vers le tube à combustion lorsqu'on procède à l'analyse. La quantité de solution alcaline que l'on

introduit dans l'appareil doit être telle que les boules *a*, *b* et *c* soient aux trois quarts pleines et que le liquide remplisse à moitié les deux tubes qui portent les boules *t* et *o*.

10° Le tube *s* recourbé en fer à cheval (fig. 50). On le remplit avec des fragments de potasse caustique, que l'on couvre des deux côtés avec de l'amiante; les bouchons doivent fermer hermétiquement et être recouverts avec de la cire à cacheter. Il sert pour recueillir les traces de vapeur d'eau, qui pourraient s'échapper de l'appareil à potasse (fig. 50).

11° Le fourneau à combustion ou grille (fig. 55) en tôle ayant environ 0^m,75 de long et muni de deux écrans (*m* et *n*, fig. 50



Fig. 55.



Fig. 56.

et fig. 56) également en tôle. A la place d'une grille de ce genre qui est destinée à être chauffée au charbon de bois, on se sert aussi fréquemment de fourneaux à gaz construits de diverses manières, tels que ceux de *ron Babo*, de *Baumhauer*, de *Heinz* et de *A. W. Hoffmann*. La figure 57 représente le fourneau de *Hoffmann*¹; il est tout à fait commode et fort en usage en Angleterre. (Voyez pour la description de cet appareil : *Fresenius*, Analyse quantitative, traduction de *Forthomme*.)

Il faut en outre avoir un petit ballon pour conserver l'oxyde de cuivre avant de l'introduire dans le tube à combustion. Afin

¹ Les figures 49, 51, 52, 54 et 56 sont tirées du *Traité d'analyse quantitative* de *Fresenius*, traduction de *Forthomme*. (Note du traducteur.)

que la substance n'attire pas d'humidité, on fermera le ballon avec un bouchon percé d'un trou dans lequel est fixé un tube à chlorure de calcium. Une pince, quelques tubes de caoutchouc, du cordonnet de soie, quelques houppes d'amiante fraîchement calcinée que l'on emploie pour faire des bouchons

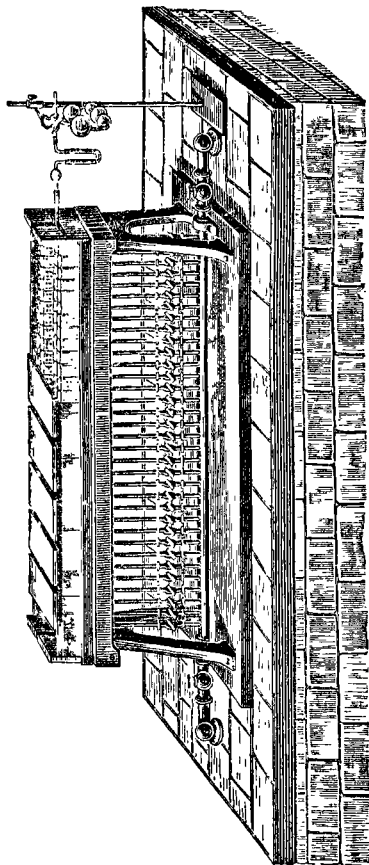


Fig. 57.

ne s'opposant pas au passage de l'air, tels sont les autres objets nécessaires pour l'exécution d'une analyse organique élémentaire.

L'analyse des substances qui ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène, ou indépendamment de ces éléments seulement de l'oxygène, s'effectue de la manière suivante.

α — Les substances sont solides, ou, si elles sont liquides, elles ne sont pas volatiles par elles-mêmes.

On commence par bien dessécher le tube à combustion : pour cela, on le chauffe sur un bain de sable ou au-dessus d'un feu de charbon peu intense, on y fixe un tube à chlorure de calcium et en aspirant on fait passer de l'air à travers ce dernier et le tube à combustion chauffé comme il vient d'être dit; on a eu soin avant cette opération d'introduire dans le tube à combustion en le poussant jusqu'en *g* (fig. 50) un tampon peu serré d'amiante fraîchement calciné. Lorsqu'on est sûr que toute l'humidité est enlevée, on ferme rapidement à l'aide d'une lampe à alcool la pointe qui termine le tube recourbé *g* (fig. 50).

On chauffe au rouge l'oxyde de cuivre dans un creuset de Hesse couvert et on le laisse refroidir dans un petit ballon fermé avec un bouchon dans lequel est fixé un tube à chlorure de calcium.

La substance organique a été chauffée dans le bain d'air ou dans l'étuve à eau (voyez p. 17 et 18) à la température de 120° centig., jusqu'à ce que, après avoir été pesée plusieurs fois, elle n'ait plus éprouvé de diminution de poids. On en place environ 0^{gr},3 dans la nacelle de platine que l'on a fait bouillir avec de l'acide azotique peu de temps avant l'expérience, puis chauffée au rouge.

Sur le tampon d'amiante on verse dans le tube à combustion 9 à 12 centimètres de l'oxyde de cuivre granulé, on y pousse ensuite avec précaution la nacelle de platine contenant la substance organique, puis on remplit le tube avec de l'oxyde de cuivre de manière à ce qu'il y ait entre cette substance et l'orifice du tube un espace de 0^m,045; par-dessus l'oxyde de cuivre on place un tampon d'amiante peu serré et l'on pose le tube sur la grille à combustion. Le tube à chlorure de calcium *pq*, l'appareil de *Liebig* et le petit tube à potasse *s* (fig. 50) sont pesés séparément peu de temps avant l'expérience : au moyen d'un bouchon sec et fermant bien, on fixe le premier à l'extrémité *q* du tube à combustion, et l'on place le second entre *q* et *s*, en le maintenant avec de petits tubes de caoutchouc et du cordonnet de soie un peu fort. On place la grille sur un support en briques dont l'intérieur est creux. A l'aide d'un tube de caoutchouc on unit l'appareil à dessécher *b* avec l'extrémité fermée

à la lampe du tube à combustion, et on le fait communiquer de la même manière avec le gazomètre, de telle sorte que l'appareil complet offre la disposition indiquée par la *fig.* 50. Pour s'assurer que tous les points de réunion sont hermétiquement fermés, on approche un charbon incandescent de la boule *t* de l'appareil à potasse. On expulse ainsi une petite quantité d'air. Si l'on éloigne le charbon, la boule se refroidit et en même temps la lessive de potasse s'élève dans cette même boule. Si toutes les parties sont unies de telle sorte que l'air extérieur ne puisse pas pénétrer dans l'appareil, le niveau de la lessive reste un peu plus élevé dans la boule *t*, et dans ce cas on procède à la combustion. Au moyen des écrans *m* et *n*, on isole à droite et à gauche la partie du tube à combustion où se trouve la substance organique, on place ensuite quelques charbons entre *m* et *g*, puis entre *n* et *p*, et l'on fait en sorte d'amener au rouge le tube et l'oxyde de cuivre qu'il renferme. Après avoir chauffé un peu plus fortement en la recouvrant de charbons (que l'on doit avoir allumés d'avance dans un fourneau) la partie comprise entre *m* et *n* (pendant cette opération il faut faire attention à ce que l'humidité n'arrive pas dans la pointe fermée à la lampe; la manière la plus sûre d'éviter cet inconvénient consiste à enlever le tube qui unit le tube à combustion avec l'appareil à dessiccation et à ne le fixer en *g* que lorsqu'on doit faire passer un courant d'oxygène), on enlève l'écran *n* pour le remplacer par quelques charbons, et en continuant d'ajouter peu à peu de nouveaux charbons de *n* en *m* : on opère la décomposition de la matière organique. Dans tous les cas cette dernière opération doit se faire lentement; la rapidité avec laquelle se succèdent les bulles d'acide carbonique, qui traversent la lessive de potasse de l'appareil *r*, indique comment marche la décomposition. On doit considérer que la combustion est bien dirigée, si environ toutes les secondes on voit arriver deux bulles dans les boules inférieures du tube de *Liebig r*. Lorsque tout le tube a été porté au rouge, et que le dégagement de l'acide carbonique a cessé, de telle sorte que la lessive commence à s'élever dans la boule *t*, on chauffe au-dessous de *g* à l'aide d'un charbon, et avec une pince on brise l'extrémité du tube à combustion, qui est étirée en pointe et renfermée dans le tube de caoutchouc; on ouvre alors très-lentement le robinet du gazomètre et, le tube à combustion étant maintenu au rouge vif, on y laisse arriver de l'oxygène sous forme d'un courant très-faible.

Si l'oxygène s'est ainsi dégagé pendant quelque temps, et si l'on remarque que la nacelle de platine est vide et rouge clair, on détache le tube de communication *c*, après avoir fermé le robinet du gazomètre, et on l'unit avec un tube en U rempli de chlorure de calcium (il est ordinairement fixé avec les autres tubes de l'appareil *b*, mais il ne communique pas avec ces derniers); au moyen d'une pipette fixée en *s*, on aspire pour faire passer de l'air à travers l'appareil, et l'on enlève *s*, *r* et *pq* pour les peser, après qu'ils se sont refroidis. La perte de poids de *pq* représente l'eau, celle de *s* et de *r* l'acide carbonique.

β. Lorsqu'on a affaire à une *combinaison liquide et volatile*, on ne l'introduit pas dans le tube à combustion après l'avoir placée dans la nacelle de platine, mais on remplace celle-ci par une petite boule de verre pesée et desséchée (voyez dans ce § *c*, 6). Pour remplir cette boule avec la substance à analyser, on chauffe celle-là, on plonge la pointe ouverte dans le liquide, et une certaine quantité de ce dernier monte dans l'appareil; on chauffe de nouveau, on plonge encore dans le liquide, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la boule soit presque remplie, enfin on fond la pointe à la lampe. On dessèche bien la surface externe de la petite boule, on la pèse, on fait un léger trait à la lime, tout près de la pointe, et on l'introduit dans le tube à combustion, en la poussant à la place qu'occupait la nacelle de platine dans le cas précédent; mais auparavant, il faut avoir eu soin de casser la pointe, opération que le trait à la lime permet de faire facilement et sans perte de substance.

On dirige la combustion entièrement comme en *α*, avec cette seule différence que l'on doit, à cause de la volatilité de la substance, chauffer plus doucement entre *m* et *n*.

Le calcul de la *composition centésimale* se fait de la manière suivante :

Soit *w* l'eau trouvée, elle contient 11,11 p. 100 d'hydrogène, par conséquent :

$$(100 : 11,11 = w : x)$$

x est la proportion de l'hydrogène contenu dans la quantité de substance qui a été brûlée.

L'acide carbonique contient 27,27 p. 100 de carbone, si *k* représente l'acide carbonique trouvé,

y est la proportion du carbone contenu dans la quantité de substance brûlée.

On additionne $x + y$. Si m était le poids total de la substance brûlée, et si celle-ci contenait de l'oxygène, $m - (x + y) =$ la quantité de l'oxygène.

On calcule maintenant pour 100 parties les quantités trouvées de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

§ 114. Analyse des **substances azotées**, c'est-à-dire de celles qui, indépendamment du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, renferment aussi de l'azote.

Le carbone et l'hydrogène de ces matières est dosé exactement comme il est indiqué dans le § précédent, avec cette seule différence qu'on ne remplit pas le tube à combustion de la même manière. Les corps azotés peuvent, lorsqu'on les brûle, donner facilement naissance à du bioxyde d'azote ou à de l'acide nitreux, ceux-ci seraient absorbés par la potasse, si on ne prenait des précautions particulières, et ils seraient par conséquent comptés dans le calcul comme de l'acide carbonique. On obvie à cet inconvénient de la manière suivante : après avoir introduit la boule de verre ou la nacelle dans le tube à combustion, on verse de l'oxyde de cuivre sur une hauteur d'environ 0^m,12, mais on met par-dessus une couche de même hauteur de cuivre métallique finement divisé, et enfin une nouvelle quantité d'oxyde de cuivre de façon à ce qu'il reste entre cette substance et l'orifice du tube un espace de 0^m,045. Les combinaisons oxygénées de l'azote sont décomposées par le cuivre chauffé au rouge, et l'azote ne fait que traverser la lessive de potasse. La meilleure manière de préparer le cuivre consiste à chauffer au rouge, au milieu d'un courant d'hydrogène sec, une certaine quantité d'oxyde de cuivre granulé ; lorsque la réduction est terminée, on laisse refroidir le produit dans l'appareil.

L'azote contenu dans ces substances est déterminé de différentes manières : ou bien on le dose à l'état gazeux, ou bien on le transforme en ammoniacque, et l'on détermine la quantité de ce corps basique à l'aide de l'une des méthodes indiquées dans le chapitre VII. Le dosage de l'azote sous forme de gaz est une opération qui exige plus de pratique et qui est plus compliquée que le procédé basé sur la conversion de cet élément en ammoniacque et sur la détermination de celle-ci. La première méthode est, pour quelques cas peu nombreux, la seule qui puisse convenir et donner des résultats exacts, mais la seconde est tout

à fait suffisante pour le plus grand nombre des usages techniques.

C'est pourquoi nous ne décrivons que cette dernière.

La manière la plus facile de produire de l'ammoniaque aux dépens de l'azote des matières organiques consiste à chauffer celles-ci en présence des bases alcalines organiques ou des terres alcalines. Mais comme les premières fondent avec trop de facilité, on emploie un mélange préparé de la manière suivante : on éteint de la chaux vive (2 parties) avec une lessive de soude caustique (contenant 1 partie NaO, HO), on dessèche la masse, puis on la chauffe au rouge dans un creuset de Hesse, et on la conserve dans un flacon bien bouché.

Le tube à combustion est en verre difficilement fusible ; il a



Fig. 58.

une longueur d'environ $0^m,45$, et la forme indiquée par la figure 58.

Dans un mortier de porcelaine on mélange avec la matière organique pesée et desséchée une quantité de *chaux sodée* bien desséchée, suffisante pour remplir à peu près la moitié du tube de verre ; après avoir introduit au fond du tube à combustion un tampon d'amiante, on verse sur celui-ci $0^m,03$ de chaux sodée pure, puis le mélange que l'on a fait dans le mortier, on nettoie le mortier avec une nouvelle quantité de chaux sodée,

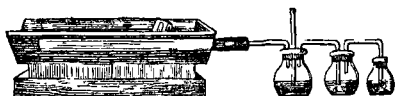


Fig. 59.

et l'on ajoute de cette dernière de manière à remplir le tube à combustion jusqu'à $0^m,03$ au-dessous de son orifice, enfin on place par-dessus un tampon d'amiante. On frappe le tube sur la table de manière à former un canal au-dessus des matières qu'il renferme, on le place sur la grille, et d'après *Nöller*, on l'unit avec trois flacons, dont la forme et la disposition sont indiquées par la figure 59.

Ces derniers sont des flacons à baume *opodeldoch* munis de bouchons élastiques de très-bonne qualité (les bouchons à champagne sont très-convenables pour cet usage). Le bouchon

du premier flacon est percé de trois trous, celui du second de deux et celui du troisième de un. Le premier flacon est muni d'un tube de sûreté vertical, le tube coudé qui fait communiquer ce vase avec le tube à combustion ne plonge pas dans le liquide, mais il n'en est pas de même pour les tubes correspondants des deux autres flacons. Les tubes de verre sont un peu forts et leurs bords sont émoussés. Dans le troisième flacon, le bouchon ne serre pas le tube de manière à fermer hermétiquement le vase.

Les trois flacons sont à moitié remplis avec de l'acide sulfurique normal (voyez chap. II, p. 47). On chauffe, en reculant peu à peu l'écran d'avant en arrière, comme il a été dit plus haut à propos du dosage du carbone et de l'hydrogène. L'ammoniaque qui se dégage se combine avec l'acide sulfurique étendu. Vers la fin de l'opération, on active plus fortement la combustion des charbons; il se forme du gaz hydrogène qui chasse complètement l'ammoniaque dans l'acide sulfurique, et la substance contenue dans le tube doit être devenue assez blanche. Lorsque l'appareil s'est refroidi, on le démonte, on verse le contenu des flacons dans un gobelet de verre, et l'on ajoute l'eau que l'on emploie pour débarrasser complètement les flacons de l'acide qu'ils renfermaient. On détermine, au moyen d'un titrage, la quantité d'acide libre (d'après le chap. VI, *Acidimétrie*, p. 153), et, à l'aide du résultat obtenu, on calcule la proportion d'ammoniaque qui s'est combinée à une partie de l'acide sulfurique. Il est bien entendu que l'on doit connaître le volume de l'acide sulfurique normal que l'on introduit dans les trois flacons; dans ce but, il faut verser le liquide normal avec une pipette exacte et prendre note de la quantité.

Péligot a proposé une méthode qui donne des résultats plus exacts : dans l'appareil *fig.* 59, il verse 10 centimètres cubes d'acide oxalique normal, quantité suffisante, si l'on brûle 0^{sr},5 d'une substance ne contenant pas plus de 20 p. 100 d'azote. On unit l'appareil à absorption avec le tube à combustion placé sur la grille, et-on y verse l'acide normal au moyen d'une burette à pince; on opère la combustion et, en aspirant, on fait passer un peu d'air à travers le tube à combustion et l'appareil à absorption; on fait tomber quelques gouttes de teinture de tournesol dans ce dernier, et on y laisse couler de la lessive normale de soude contenue dans une burette à pince, jusqu'à ce que le liquide commence à devenir bleu, on décante celui-ci

dans un gobelet de verre, on lave avec de l'eau distillée, et l'on achève de titrer comme on l'a déjà dit.

L'appareil de *Nöller* peut suffire, par exemple, pour le dosage de l'azote dans les engrais, la terre arable, etc.; celui de *Pétigot* convient mieux pour des déterminations plus exactes. Le calcul se fait de la manière suivante.

Si l'on a versé, par exemple, 30 centimètres cubes d'acide sulfurique normal dans l'appareil de *Nöller*, et si pour la saturation de ce liquide on emploie seulement 20 centimètres cubes de soude normale, cela indique que 20 centimètres cubes de l'acide sulfurique étaient combinés avec l'ammoniaque. Mais dans 1 centimètre cube d'acide sulfurique normal il y a 0^{gr},49 d'hydrate d'acide sulfurique, et par conséquent 0,49 dans 10 centimètres cubes, lesquels correspondent à 0^{gr},17 d'ammoniaque et à 0^{gr},14 d'azote. De cette manière, on peut facilement calculer la richesse en azote de la substance organique. Son carbone et son hydrogène sont déterminés d'avance et calculés pour 100 parties. On fait aussi ce même calcul pour l'azote, on additionne les trois éléments et la différence qui existe entre la somme, et le nombre 100 représente l'oxygène.

La méthode *Varentrapp* et *Will* repose également sur la transformation de l'azote en ammoniaque que l'on recueille dans un acide. On se sert de l'appareil *fig. 60*. On peut le remplir



Fig. 60.

comme les deux précédents avec un acide normal : pour cela on verse dans un gobelet de verre environ 20 centimètres cubes d'acide sulfurique normal mesurés avec une pipette, on plonge la pointe *c* de l'appareil à boules dans ce liquide, à l'aide de la bouche placée en *d*, on aspire quelques centimètres cubes, on laisse tomber dans le gobelet de verre la goutte qui est encore adhérente, et, lorsque la combustion est terminée, on vide l'ap-

pareil à boules dans le gobelet de verre, on le lave et enfin on titre comme il est dit plus haut; ou bien on remplit l'appareil à boules avec de l'acide chlorhydrique, et après l'absorption de l'ammoniaque, on verse dans une capsule un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorhydrate d'ammoniaque, on lave, on évapore et l'on dose l'ammoniaque sous forme de chlorure de platine et d'ammonium, d'après la méthode décrite chapitre VII, B.

§ 115. Pour la détermination du **soufre** deux opérations différentes sont nécessaires : 1° il faut prendre soin que la présence de ce corps ne trouble pas le résultat du dosage du carbone et de l'hydrogène ; 2° le soufre doit être déterminé séparément.

Pour détruire l'influence du soufre, on ajoute à l'appareil à combustion (voyez fig. 50, p. 446), entre le tube à chlorure de calcium et l'appareil à potasse, un petit tube en U contenant du bioxyde de plomb. Celui-ci retient l'acide sulfureux qui se forme dans le tube à combustion, de telle sorte qu'il ne peut pas arriver dans l'appareil à potasse, et on évite ainsi qu'il ne soit compté comme de l'acide carbonique.

Le dosage du soufre s'effectue de la manière suivante : On broie une quantité pesée de la substance bien desséchée avec un mélange de deux parties de carbonate de baryte et d'une partie d'azotate de potasse, on l'introduit dans un tube étroit en verre difficilement fusible, ayant environ 18 centimètres de long et fermé par un bout, on place par-dessus une certaine quantité du même mélange salin, on pose le tube sur une grille comme celle qui sert pour l'analyse élémentaire, et on l'entoure peu à peu et d'avant en arrière avec des charbons incandescents. Le soufre se transforme en acide sulfurique, et celui-ci se combine avec la baryte. On enlève avec soin la cendre contenue dans le tube refroidi, on place celui-ci dans une éprouvette un peu plus haute et un peu plus large, et on remplit le vase avec de l'acide chlorhydrique étendu ; ce liquide dissout tout, à l'exception du sulfate de baryte qui reste sous forme d'une poudre blanche insoluble que l'on rassemble sur un filtre. On lave avec de l'eau, on dessèche le filtre, on fait tomber son contenu dans un creuset de porcelaine ou de platine, en ayant soin de ne pas en perdre, on brûle le filtre sur le couvercle du creuset ou sur une lame de platine, on ajoute la cendre dans le creuset, on chauffe et l'on pèse ; le précipité contient 13,73 p. 100 de soufre (voyez chap. VI, Dosage de l'acide sulfurique).

Pour représenter le soufre dans le résultat rapporté à 100 parties, on opère comme pour l'azote.

§ 116. Pour brûler des matières organiques contenant du **chlore**, du **brôme** ou de l'**iode**, il faut prendre soin que le chlore soit retenu dans le tube à combustion et qu'il ne soit pas chassé dans l'appareil à potasse. Dans ce but, on place à la partie supérieure du tube à combustion, rempli avec l'oxyde de cuivre et la substance organique, une couche de cuivre métallique haute de 7 à 8 centimètres ; pendant la combustion, on chauffe le métal seulement de manière à ce que de l'eau ne vienne pas à se condenser dans l'espace qu'il occupe. Le cuivre retient le chlore, etc.

Pour doser le chlore, le brôme et l'iode, on mélange une quantité pesée de la matière organique avec de la chaux caustique pure et l'on chauffe au rouge : il se forme du chlorure de calcium, du bromure de calcium ou de l'iodure de calcium dans lesquels on dose le chlore, le brôme ou l'iode d'après le chap. V.

CHAPITRE XX

COMBUSTIBLES, ESSAI DE LEUR PUISSANCE CALORIFIQUE.

§ 117. Il existe deux méthodes principales tout à fait différentes pour déterminer la puissance ou l'effet calorifique d'un combustible.

Nous pouvons nommer l'une *méthode directe*, elle consiste à brûler une matière combustible et à chercher à mesurer à l'aide d'un moyen quelconque l'effet produit par la chaleur dégagée pendant la combustion.

Dans la seconde méthode on cherche à calculer l'effet calorifique en prenant pour point d'appui la *composition chimique* déterminée d'avance. Le calcul est basé sur certaines propositions de physique et de chimie ; le résultat que l'on obtient de cette manière est appelé *effet calorifique calculé* ; c'est ce qui fait qu'on le désigne aussi sous le nom d'*effet calorifique théorique*.

Dans les deux cas on a besoin d'un moyen pour *mesurer* l'effet de la chaleur de combustion.

Le moyen reconnu jusqu'à présent comme le plus sûr pour la détermination des effets est la mesure thermométrique de l'élévation de température qu'éprouve un certain poids d'eau sur lequel on dirige, autant que possible d'une manière non interrompue, la chaleur de combustion produite. Mais on comprend que la mesure ne suffit pas, on a en effet besoin, pour rendre comparables entre elles les différentes mesures, d'une expression qui les réduise toutes à la même unité. L'expression la plus généralement admise est la suivante : on nomme *unité de chaleur* ou *calorie* cette quantité de chaleur qui est nécessaire pour élever de 1° centigrade la température de 1 gramme, de 1 kilogramme, en un mot d'une quantité d'eau déterminée. Dans le cas qui nous concerne le poids d'eau choisi comme point de départ est indifférent, mais on comprend de soi-même que le même poids serve aussi comme unité pour les combustibles à essayer, c'est-à-dire que l'on représente les résultats obtenus de la manière suivante : 1 gramme de combustible élève la température de 1 gramme d'eau de x° centigrades, 1 kilogramme de combustible élève la température de 1 kilogramme d'eau de x° centigrades.

Les effets calorifiques des combustibles sont fréquemment exprimés en calories, notamment dans les expériences scientifiques. Cependant les praticiens se sont beaucoup écartés de ce mode de désignation dans le but d'avoir une expression indiquant plus directement l'effet utile que l'on retire dans la pratique, lorsqu'on emploie des combustibles.

Dans les grands travaux, par exemple dans celui de *Brix* sur les combustibles de la Prusse, dans celui de *Hartig* sur les combustibles de la Saxe, l'effet calorifique de ces substances est mesuré par les quantités de vapeur d'eau qui peuvent être produites par un poids déterminé de la matière combustible. Si dans cette terminologie modifiée on prenait pour base l'eau à 0° et la vapeur à 100°, il ne serait pas difficile de ramener cette désignation à la première et réciproquement. Il est démontré que pour élever une unité en poids d'eau de 0° centigrade à 100° centigrades, il faut 100 fois plus de chaleur que pour élever cette même unité d'eau à 1° centigrade. On sait en outre qu'il faut 540 (en nombre rond) unités de chaleur pour transformer en vapeur à 100° centigrades une unité en poids

d'eau à 100° centigrades, que par conséquent pour opérer la transformation en vapeur à 100° centigrades d'une unité en poids d'eau à 0° centigr., il faut en tout 640 unités de chaleur. Cela posé, si nous admettons, par exemple, que l'effet calorifique de 1 kilogramme de charbon de bois complètement sec ait été indiqué = 16, c'est-à-dire que 1 kilogramme de ce charbon pourrait transformer en vapeur à 100° 16 kilogrammes d'eau, l'effet de ce charbon serait, exprimé en calories, = $16 \times 640 = 10240$.

Les renseignements qui se trouvent dans les travaux de très-grande valeur indiqués plus haut, ont été obtenus à l'aide d'expériences qui reposent sur des bases un peu différentes.

Brix, par exemple, représente l'effet calorifique en pfunds (1 pfund = 500 grammes) de vapeur à 90° Réaumur = 112°,5 centigrades, *Hartig* en pfunds de vapeur à 150° centigrades. Mais ils admettent tous les deux l'eau à 0° centigrade.

Du reste, l'erreur que l'on commet, lorsqu'on multiplie par 640 les indications de *Brix* ou de *Hartig* pour les transformer en calories, n'est pas considérable, et si l'on considère les autres sources d'erreur qui sont inévitables dans des expériences de ce genre, elle peut être facilement négligée.

Pour produire avec de l'eau à 0° centigrade

des vapeurs à 100°,	il faut 637	calories,
— à 112°,	— 640,6	—
— à 150°,	— 652,2	—

et les expressions de *Brix* et de *Hartig* devraient être multipliées par ces nombres pour être rendues exactement comparables avec les expressions usitées dans les expériences scientifiques.

§ 118. Méthodes directes pour la détermination de la puissance calorifique.

On doit distinguer

a — La méthode dans laquelle on a pour but de transmettre à l'eau toute la chaleur dégagée, et c'est l'élévation de la température de ce liquide qui doit servir pour mesurer l'effet calorifique. C'est la détermination de l'effet calorifique à l'aide du calorimètre. Cet instrument a été construit sur des modèles

très-différents. Un calorimètre assez simple est représenté dans les figures 61 à 64.

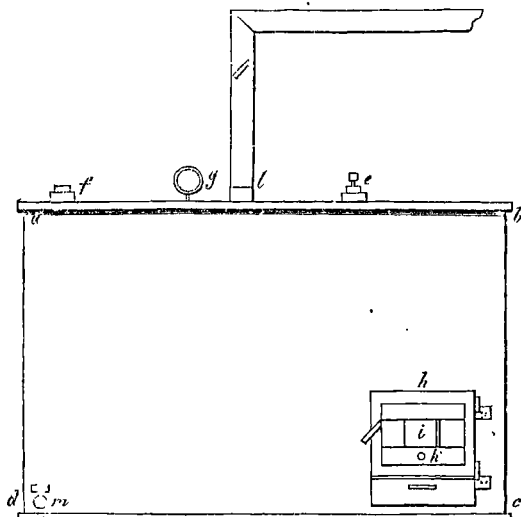


Fig. 61.

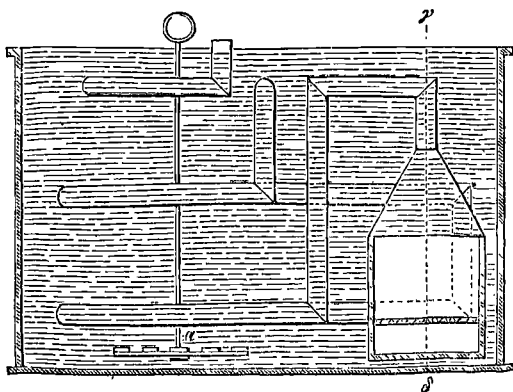


Fig. 62.

Figure 61 : vue de la face antérieure; *abcd*, boîte à eau en

tôle étamée, ayant environ 100 litres de capacité et remplie jusqu'au couvercle; *e*, ouverture pratiquée dans le couvercle pour introduire un thermomètre; *g*, poignée d'un agitateur (*fig. 62 a*); *h*, porte de la boîte à combustion (*fig. 64 z*); *i*, coulisse pour ajouter et disposer le combustible sur la grille; *k*, ouverture pour placer la douille d'un soufflet; *m*, robinet pour faire écouler l'eau.

Figure 62 : coupe de l'appareil. Figure 63 : *id.*, suivant la ligne $\gamma\delta$ de la figure 62.

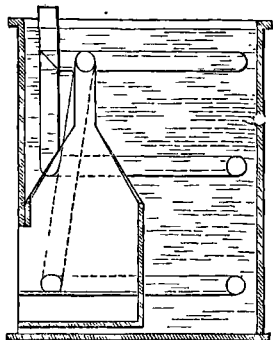


Fig. 63.

Figure 64 : boîte à feu et canal pour les produits de la combustion, ce dernier a une longueur total de 6 mètres.

Lorsqu'on fait l'expérience, on remplit presque complètement la boîte avec de l'eau, on agite celle-ci au moyen d'un agitateur *ga* muni à sa partie inférieure d'une espèce de grille plane; on lit la température en *e* et on la note; on introduit le combustible pesé, on l'allume, on ferme la porte et la coulisse *i*, on souffle

de l'air par l'orifice *k*, on agite fréquemment, on ajoute du com-

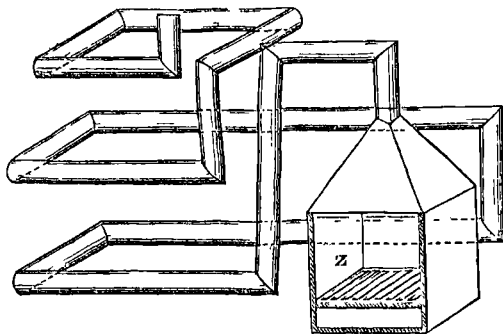


Fig. 64.

bustible et l'on note sa quantité ainsi que la température de l'eau à la fin de l'expérience et la durée de celle-ci.

Après le refroidissement on sépare à l'aide d'un tamis la cendre de la portion du combustible qui n'a pas été brûlée, et l'on retranche cette portion du poids total.

Le calcul se fait de la manière suivante. On connaît le nombre de kilogrammes d'eau contenus dans le calorimètre, ainsi que l'élévation de la température. On *multiplie ces deux valeurs l'une par l'autre* et on *divise* le produit par la quantité (exprimée en kilogrammes) du combustible. Le résultat ainsi obtenu représente les calories non corrigées.

Il est nécessaire de corriger ce résultat 1° à cause de la chaleur qui est absorbée par la masse de l'instrument; 2° à cause de l'échauffement de l'air froid introduit dans l'appareil de chauffage; 3° à cause de la perte de chaleur par conductibilité et rayonnement, qu'éprouve l'appareil pendant l'expérience.

L'influence des deux derniers facteurs n'est ni grande ni facile à mesurer, ces corrections peuvent donc être complètement négligées, notamment dans les expériences techniques; on peut empêcher presque complètement la perte indiquée au n° 3 de se produire en entourant la boîte de tôle avec une enveloppe de bois qui est à peine échauffée. L'influence de l'absorption de la chaleur par l'instrument est la plus importante. Il faut alors, suivant l'expression adoptée, réduire celui-ci *en eau* et ajouter au résultat brut la valeur ainsi obtenue. Dans ce but, on multiplie le poids total de l'appareil par la chaleur spécifique du métal qui le compose, et l'on ajoute le produit au poids de l'eau.

Si l'appareil contenait 90 kilogrammes d'eau, s'il pesait 10 kilogrammes (supposons qu'il soit en tôle dont la chaleur spécifique = 0,11), si la température de l'eau s'est élevée de 17° centigrades à 37° centigrades, si enfin on a employé 0,4 kilogrammes de combustible, l'échauffement communiqué à l'eau et à l'appareil est $10 \times 0,11 = 1,1$ kilogramme + 90 kilogrammes = $91,1 \times 20 = 1822$, et $\frac{1822}{0,4} = 4555 =$ le nombre de calories que fournirait le combustible.

Ces expériences, même faites avec le plus grand soin et en effectuant toutes les corrections possibles, ont toujours un défaut très-grand, qui tient à ce qu'il n'y a pas un seul de nos combustibles qui puisse brûler *complètement*, c'est-à-dire sans fumée.

Ce calorimètre à eau chaude offre un inconvénient, c'est qu'on ne peut opérer qu'avec de petites quantités de combustible, et l'on serait obligé de donner à la boîte à eau de trop grandes

dimensions, si l'on voulait employer une quantité plus considérable de matière. Les appareils qui sont disposés pour *produire de la vapeur* exigent un poids de combustible beaucoup plus grand pour chaque expérience, sans que pour cela il soit nécessaire de leur donner de très-grandes dimensions. Mais il est avantageux d'employer de grandes quantités de combustibles, parce que ces matières n'ont jamais une composition tout à fait uniforme.

b — Les *expériences en grand*, par exemple avec des *chaudières à vapeur* et des moyens de chauffage convenablement disposés, fourniront par conséquent au sujet de la puissance calorifique des renseignements presque tout aussi sûrs, et elles ont l'avantage de donner une idée du résultat que l'on peut atteindre dans la pratique. On ne fait des expériences de ce genre que dans le but de déterminer l'effet qui *peut être utilisé*.

Lorsqu'on exécute ces expériences, dans lesquelles on a toujours pour but de *comparer* entre eux différents combustibles, il faut bien faire attention à ce que la boîte à feu et surtout la surface totale de la grille soient autant que possible appropriées à la nature du combustible, et il est convenable de disposer cette partie de l'appareil de telle sorte que l'on puisse changer l'étendue de cette surface, afin de pouvoir par les expériences de combustion trouver non-seulement ce que le combustible peut produire, mais encore ce qu'il est susceptible de donner dans les circonstances les plus favorables à la combustion.

Du reste ces expériences peuvent être facilement modifiées, suivant les besoins de celui qui veut les exécuter, et en se basant sur la disposition que l'on vient d'indiquer.

On doit recommander,

1° De *peser* exactement le combustible et non de le mesurer ;

2° De ne pas négliger de faire attention au degré d'humidité des matières, c'est-à-dire de ne pas essayer comparativement deux combustibles dont l'un est frais et très-humide et dont l'autre, exposé à l'air depuis longtemps, est exempt d'humidité (voyez dans le paragraphe suivant) ;

3° De faire avant les expériences, notamment pour le charbon de terre, un mélange de morceaux prélevés dans différents *endroits du dépôt*, parce que la proportion de la cendre est souvent *extrêmement variable* même pour des charbons provenant du même gisement.

4° Si les expériences se font à des époques éloignées les unes

des autres, de ne pas opérer une fois dans la chaudière fortement incrustée, et une autre fois dans ce même vase dépouillé de ses incrustations;

5° De laisser les vapeurs se dégager avec la même tension dans toutes les séries d'expériences;

6° De faire durer chaque expérience pendant longtemps (un jour) et de donner à toutes à peu près la même durée, afin d'amoindrir autant que possible l'influence de la basse température de la maçonnerie du foyer, laquelle se fait sentir au commencement de l'expérience, et en outre de conduire le chauffage uniformément et assez vivement pour que le contenu de la chaudière soit toujours en ébullition;

7° D'alimenter la chaudière à des intervalles aussi égaux que possible pour toutes les expériences, de maintenir pendant toute la durée de l'expérience, l'eau à peu près au même niveau, et de ne pas interrompre l'ébullition en ajoutant une trop grande quantité d'eau;

8° Afin de déterminer la quantité de la vapeur produite, de retrancher le contenu de la chaudière à la fin de l'expérience du volume formé par le liquide qui s'y trouvait en commençant et par l'eau d'alimentation, au lieu de recueillir l'eau de condensation, parce qu'avec ce dernier procédé on éprouve facilement beaucoup de perte;

9° Il est convenable, et cela contribue beaucoup à l'exactitude du résultat, de faire la correction indiquée dans ce paragraphe à propos des expériences à l'aide du calorimètre, et qui est relative à l'absorption de la chaleur par le métal de la chaudière. Il y aurait encore beaucoup à dire au sujet du choix de l'appareil, de la conduite de l'expérience, de l'utilisation du résultat brut et de la transformation de celui-ci en résultat corrigé, mais les considérations qui se rattachent à ces différentes questions ne peuvent pas être exposées dans cet ouvrage. Des expériences de ce genre exécutées sur une grande échelle et destinées à la publication demandent que l'on étudie les ouvrages de *Johnson*¹, de *Brix*² et de *Hartig*³.

¹ A report to the Navy department of United States on American coals, etc.

² Untersuchungen über die Heiz Kraft der wichtigen Brennstoffe des Preussischen Staates. Berlin, 1853.

³ Untersuchungen über die Heiz Kraft der Steinkohlen Sachsens. Leipzig, 1860.

§ 119. La **détermination de l'effet calorifique théorique** suppose la connaissance des faits suivants.

Tous les éléments qui peuvent faire partie de la composition d'un combustible, peuvent être partagés en éléments combustibles et en éléments non combustibles.

Les éléments combustibles principaux sont le carbone et l'hydrogène (il est vrai que l'on y trouve aussi du soufre, cependant ce corps doit être considéré comme un élément nuisible et il ne se rencontre pas dans les combustibles, par exemple dans le charbon de terre, en proportion assez considérable pour que sa chaleur de combustion puisse avoir une grande influence). Ordinairement ces matières renferment aussi de l'oxygène qui n'est pas combustible. Indépendamment de ces éléments on y trouve presque sans exception, 1° de l'humidité; 2° des substances minérales ou parties constituantes des cendres.

Nous supposons que nous avons affaire à un combustible tout à fait sec, ne contenant pas de cendres et qui serait formé de carbone et d'hydrogène.

L'expérience a appris que l'effet calorifique d'une série de substances, qui sont composées de carbone et d'hydrogène, est exactement égal à la somme des effets calorifiques obtenus en brûlant des quantités de carbone et d'hydrogène libres, aussi grandes que celles qui se trouvent contenues dans les corps organiques en question. Au point de vue du problème que nous nous proposons de résoudre, nous considérons ce principe comme général, c'est-à-dire que nous admettons que la même chose a lieu pour toutes les combinaisons combustibles.

On a trouvé que l'effet calorifique de 1 partie en poids de carbone qui brûle en passant à l'état d'acide carbonique, = 8080 (en nombre rond 8000) calories, et que celui de 1 partie en poids d'hydrogène qui brûle en se transformant en eau = 34462 (en nombre rond 34000) calories.

Par conséquent, si l'on multiplie par 8000 la proportion centésimale du carbone, et par 34000 celle de l'hydrogène, et si l'on ajoute les produits, on obtient l'effet calorifique d'un combustible formé seulement de carbone et d'hydrogène.

Quelle influence exerce l'oxygène?

Le calcul peut être exécuté de la même manière; seulement il faut commencer par retrancher une quantité d'hydrogène égale à celle qui est nécessaire pour que l'oxygène du combus-

tible se transforme en eau. Un exemple fera comprendre cette opération.

Le bois de tilleul contient 49,40 p. 100 de carbone,
6,86 p. 100 d'hydrogène
et 43,73 p. 100 d'oxygène.

L'oxygène exige 5,466 d'hydrogène pour former de l'eau, il reste encore par conséquent 1,39 d'hydrogène.

Maintenant, l'effet calorifique

du carbone est $4,940 + 8,000 = 393,200$,

celui de l'hydrogène, $139 + 34,000 = 47,260$,

et $442,460$ représente l'ef-

fet total de 100 parties du bois, et 41,24 l'effet de 1 partie. C'est-à-dire que l'effet calorifique de 1 partie de bois de tilleul est à peu près moitié aussi grand que celui de 1 partie de charbon pur (si celui-ci brûle en se transformant en CO^2).

L'opération qui doit précéder le calcul est par conséquent l'analyse élémentaire du combustible. Des indications sont données à ce sujet dans le chapitre précédent. Mais on doit aussi déterminer la *richesse en eau* qui, on le comprend, exerce une très-grande influence sur l'effet calorifique des combustibles. Cette eau doit être retranchée de la masse totale, non-seulement parce qu'elle constitue une matière non combustible et par conséquent inactive, mais encore parce qu'elle exige, pour passer à l'état de vapeur, une certaine quantité de chaleur, qui alors devient latente.

La détermination de l'humidité est par conséquent très-importante. Cette opération s'exécute entièrement comme il est indiqué dans le chapitre précédent à propos de l'analyse élémentaire.

Pour le charbon de terre l'eau hygroscopique est déterminée en chauffant à une température beaucoup plus élevée, parce que ce combustible n'est pas aussi facilement décomposé par une chaleur plus forte que le bois par exemple, et il retient l'eau avec beaucoup d'énergie. Pour produire cette température d'une manière uniforme, on peut se servir du bain d'air (voyez chap. 1, p. 10). On fait bien de peser la masse pulvérisée dans un vase couvert (un creuset ou une capsule), afin qu'elle n'attire pas d'humidité pendant qu'elle est exposée sur le plateau de la balance.

Si l'on doit rechercher la quantité d'humidité que renferme le bois, on le dessèche comme le charbon après l'avoir réduit

en copeaux. Cependant il ne faut pas oublier que le bois que l'on a laissé sécher à l'air pendant plusieurs mois contient encore 15 à 18 p. 100 d'humidité. C'est pourquoi, lorsqu'on publie les analyses, on distingue le bois *frais*, le bois *séché à l'air* et le bois *desséché à une température plus élevée* (qui peut aller jusqu'à 120° centigr.).

La *détermination de la quantité de cendre* est très-importante, notamment pour le charbon de terre et la tourbe, ainsi que pour le coke de tourbe et le coke de charbon de terre, parce que les éléments minéraux peuvent être contenus en très-grande proportion dans ces substances.

On pèse une petite quantité de charbon, etc., pulvérisé et desséché comme il vient d'être dit (pour le charbon de terre il suffit de peser 1 ou 2 grammes, on prend un poids un peu plus grand des substances qui sont plus pauvres en matières minérales), on introduit la poudre dans un creuset de porcelaine pesé et l'on place celui-ci, en le maintenant ouvert et un peu penché afin que l'air puisse y pénétrer, au-dessus de la flamme d'une lampe à alcool tirant bien, ou bien au-dessus d'une flamme de gaz; on chauffe jusqu'à ce que le résidu ne contienne plus de parties noires combustibles, et l'on pèse.

Une autre question peut encore être posée au sujet de la cendre contenue dans le charbon, c'est celle de savoir comment elle se comporte dans le foyer. Beaucoup de cendres de charbons de terre entrent un peu en fusion et se prennent promptement en masse en enveloppant une certaine quantité de particules charbonneuses. C'est pourquoi, lorsqu'on fait des expériences pour arriver à connaître l'effet utile pratique d'un combustible, il faut avoir soin de remarquer et de noter la manière dont se comporte la cendre. Il est vrai qu'on ne peut juger qu'approximativement de la valeur de certains combustibles, notamment de la tourbe et des charbons, en se basant uniquement sur la connaissance de la *richesse en eau et en matières minérales (cendres)*. Ce qui vient d'être dit suffit pour démontrer que ce procédé ne saurait être exact.

Nous devons encore faire remarquer que les anciennes déterminations faites sur la puissance calorifique des combustibles, d'après le procédé de *Berthier* (qui consiste à mélanger la substance avec de la litharge et à chauffer le tout dans un creuset), sont devenues complètement inutiles. La méthode elle-même repose sur l'hypothèse tout à fait inexacte que l'effet calorifique

d'une substance organique est proportionnel à la quantité d'oxygène que celle-là absorbe pendant la combustion, ou, ce qui est la même chose, proportionnel à l'intensité de l'action réductrice que la matière exerce sur l'oxyde de plomb.

CHAPITRE XXI.

NOIR ANIMAL (CHARBON ANIMAL).

§ 120. Le **noir animal**, surtout le **noir d'os**, est principalement employé dans les raffineries de sucre pour la décoloration du sirop. On se sert pour quelques usages de noir animal lavé, c'est-à-dire de noir auquel on a enlevé à l'aide des acides la plus grande partie des substances minérales. Le noir d'os notamment contient environ 80 à 82 p. 100 de son poids de matières non combustibles, parmi lesquelles le phosphate de chaux est la plus importante, on y trouve aussi du carbonate de chaux, mais en proportion moins considérable (4 p. 100 en moyenne). Ces éléments peuvent être enlevés au noir animal au moyen de l'acide chlorhydrique.

Le noir d'os à cause de son prix élevé est soumis à de nombreuses falsifications. On l'a trouvé mélangé avec : 1^o le charbon animal qui sert dans la préparation du prussiate de potasse et qui est fait avec du sang, de la corne et des débris de plumes; 2^o du poussier de charbon de bois; 3^o de la limaille de fer, des scories de fer; 4^o certaines espèces de schistes noir-bleu et des matières terreuses.

Pour reconnaître ces matières étrangères, on incinère une quantité pesée du noir et l'on détermine le poids de la cendre; les substances 1 et 2 diminueront la proportion de cette dernière, les substances 3 et 4 l'augmenteront. Le mélange 3 peut être reconnu dans la cendre à la simple vue, mais le mélange 1 et quelquefois le mélange 4 rendent aussi la *cendre un peu ferrugineuse* et lui donnent un reflet rougeâtre, tandis que la cendre du noir d'os pur est vert-grisâtre. Pour reconnaître avec plus de certitude la présence du fer, on traite la cendre par l'acide

chlorhydrique, qui produit une solution jaunâtre, et l'on ajoute du prussiate de potasse. Mais le noir d'os non falsifié donnera aussi la réaction du fer d'une manière peu intense.

Les substances schisteuses contiennent ordinairement du sulfure de fer, qui lors de l'incinération est transformé partiellement en sulfate et que l'on peut reconnaître en versant du prussiate de potasse dans la solution aqueuse de la cendre. La craie et le carbonate de chaux se reconnaissent à la vive effervescence qui se produit lorsqu'on ajoute un acide ; on pourrait aussi, dans un appareil comme celui de *Will* et *Fresenius* employé pour l'alcalimétrie, déterminer la quantité de l'acide carbonique dégagé, parce que la perte éprouvée par suite du dégagement de ce gaz doit pour le noir d'os normal s'élever tout au plus à 8 p. 100.

Comme, lorsqu'on emploie le noir d'os dans la fabrication du sucre, on ne s'occupe que de son pouvoir décolorant, on néglige souvent de faire l'essai chimique de cette substance pour le remplacer par l'expérimentation directe de son pouvoir décolorant. Cette opération, qui consiste à comparer le noir à essayer avec une espèce dont la bonne qualité est connue, s'exécute de la manière suivante : on pèse deux quantités égales de chaque matière, on les place dans un appareil à filtrer et l'on mesure deux volumes égaux d'eau à laquelle on donne, en y ajoutant du caramel (sucre brûlé), une couleur brune d'une certaine intensité ; on fait passer de ce liquide à travers chaque filtre, jusqu'à ce que le meilleur des deux noirs ne le décolore plus, c'est-à-dire jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule ait une teinte aussi foncée que celle qu'il avait primitivement. On mélange par l'agitation chacune des deux parties du liquide filtré, et l'on compare les nuances. La liqueur qui a passé à travers le meilleur noir sera moins foncée que l'autre. Afin de pouvoir établir par comparaison *de combien* un noir est meilleur qu'un autre, *Payen* a construit un instrument particulier assez simple désigné sous le nom de *décolorimètre*. Il consiste en un tube de cuivre vertical dont la partie inférieure porte un second tube horizontal ; celui-ci est fermé à ses deux extrémités par des plaques de verre, et en outre il peut être allongé ou raccourci comme une lunette. Après avoir raccourci autant que possible le tube horizontal de cet appareil analogue à un T renversé, on verse par le tube vertical de la liqueur d'épreuve non décolorée. Avec le liquide plus ou moins décoloré on remplit un autre appareil

tout à fait semblable et l'on allonge le tube horizontal, jusqu'à ce qu'en regardant à travers ce tube dans les deux appareils les deux liquides paraissent colorés avec une égale intensité. Si, par exemple, la couche du liquide décoloré est trois fois aussi épaisse que celle du liquide non décoloré, cela indique que la décoloration du premier liquide est seulement égale à $\frac{1}{3}$ de celle de l'autre, que par conséquent, il a abandonné au charbon les $\frac{2}{3}$ de sa matière colorante; si pour un liquide décoloré par un autre noir la couche était 4 fois plus épaisse (le tube horizontal ayant été allongé de 4 longueurs), c'est que sa coloration était seulement égale à $\frac{1}{4}$ de celle de la liqueur d'épreuve, il avait donc abandonné $\frac{3}{4}$ de sa matière colorante; les qualités des noirs employés pour la décoloration sont par conséquent entre elles comme $\frac{2}{3} : \frac{3}{4}$, c'est-à-dire comme 8 : 9.

On comprend que cet essai peut aussi être effectué avec l'un ou l'autre des colorimètres indiqués dans le chapitre XVIII.

A la place de l'essai du pouvoir décolorant, *Corenwinder* propose de déterminer la quantité de chaux qu'un certain poids de noir est susceptible de retenir. Il prépare une solution de saccharate de chaux dont il fixe la richesse à l'aide de l'acide sulfurique normal. Il met en digestion 50 grammes du noir à essayer avec environ $\frac{1}{10}$ de litre de cette liqueur, il filtre au bout de quelque temps et il titre un certain volume du liquide filtré. La qualité du noir est regardée comme proportionnelle à la perte éprouvée par la solution calcaire. Il est nécessaire que toutes les espèces de noirs comparés les uns aux autres par ce procédé aient autant que possible le même grain.

Pour déterminer la quantité d'acide chlorhydrique qui est nécessaire pour la révivification d'un noir ayant déjà servi, il faut connaître la richesse de ce noir en carbonate de chaux. Le procédé le plus sûr est le suivant : on décompose une quantité pesée de la substance en la faisant bouillir avec un excès d'acide chlorhydrique, on mélange avec de l'ammoniaque exempté d'acide carbonique, on filtre, on lave, on précipite la chaux dans le liquide filtré avec de l'oxalate d'ammoniaque, on rassemble le précipité, on décompose celui-ci, et l'on détermine par les liqueurs titrées la richesse en acide oxalique, en un mot on opère comme il est indiqué page 99, à propos du dosage de la chaux contenue dans les eaux.

CHAPITRE XXII

HUILES GRASSES ET GRAISSES (HUILE DE POISSON, DE BALEINE, ETC.
CIRE, BLANC DE BALEINE, BEURRE).

§ 121. **Huiles grasses et huile de poisson, de baleine, etc.** — Par leurs propriétés physiques, toutes les graisses liquides se rapprochent beaucoup les unes des autres. La couleur d'une huile éprouve des variations assez grandes avec le temps, le mode de préparation, la méthode de purification, de sorte qu'elle ne peut pas être employée comme caractère distinctif, et elle convient encore beaucoup moins lorsqu'il s'agit de reconnaître des mélanges d'une huile avec d'autres huiles.

Le poids spécifique indiqué déjà depuis longtemps comme caractère propre à faire reconnaître chaque graisse liquide en particulier a été nouvellement remis en usage. Il y a très-longtemps que l'on a observé la différence qui existe entre les poids spécifiques de tous ces corps, et c'est pour cela que l'on s'est efforcé de construire des aréomètres destinés à indiquer de très-petites différences de densité. Parmi ces instruments se rangent les pèse-huiles de *Fischer*, de *Gobley* et autres. On a en outre reconnu, malgré l'emploi d'instruments exacts, les difficultés que présentent les mesures aréométriques avec des liquides aussi épais, et voilà pourquoi *Laurot* a proposé d'exécuter ces expériences sur les huiles chauffées à 100° centigr. ; il se sert d'un appareil construit spécialement pour cet usage. Mais avec tous ces moyens on ne peut pas arriver à des résultats utiles, car des expériences exactes prouvent que les variations occasionnées par le temps, le mode de préparation, etc., dans le poids spécifique d'une seule et même espèce d'huile sont fréquemment tout aussi grandes que les différences qui existent entre une huile et une autre huile employée comme moyen de falsification ¹. Toutes les huiles soumises à l'action de la chaleur deviennent moins épaisses, mais cet avantage, mis à profit par *Laurot*, est plus que détruit par cette circonstance que les huiles grasses ne se dilatent pas toutes uniformément lorsqu'on vient

¹ La petite table suivante montre d'une manière évidente le désac-

à les chauffer. Une huile *a*, plus lourde qu'une autre huile *b* à la température ordinaire, peut par conséquent être plus légère à 100° centigr. que cette dernière. De ces faits *Scharling* tire la conclusion suivante : les déterminations du poids spécifique doivent être regardées comme un moyen applicable seulement à quelques cas isolés et dans lequel on ne peut avoir aucune confiance pour reconnaître les huiles grasses.

Cependant le poids spécifique peut être considéré comme un caractère distinctif utile, lorsqu'il s'agit de savoir si deux huiles sont différentes ou identiques. D'après *Donny*, on colore un peu en rouge avec de l'alkanna l'un des deux échantillons et on en fait tomber doucement une goutte dans l'autre échantillon. Celle-là restera suspendue dans le liquide, ou elle flottera à sa surface, ou bien elle s'enfoncera ; ce n'est que dans le premier cas que l'on doit admettre que les huiles sont différentes. On peut opérer avec de petites quantités, on n'a pas besoin de thermomètre, et on ne s'occupe pas de la température, si seulement les deux huiles ont été exposées pendant un certain temps dans le même endroit.

La constitution chimique des graisses liquides, en permettant de distinguer ces corps en huiles siccatives et en huiles non siccatives, fournit un signe caractéristique que nous pouvons mettre à profit ; toutefois il n'a qu'une importance secondaire, notamment dans les cas où il s'agit de découvrir dans une huile la présence d'une autre huile appartenant à la même classe. C'est pourquoi les réactions chimiques que l'on a employées pour distinguer les huiles les unes des autres s'adressent plutôt à des éléments secondaires que, pendant la préparation, elles ont

cord qui existe entre les déterminations du poids spécifique des substances qui nous occupent.

	SCHARLING.	LEFEBVRE.	SCHUBLER.
Huile de navette d'hiver.....	0,9228	0,9154	0,9128
Huile de lin.....	0,9383	0,9350	0,9347
Huile d'aillette (vieille).....	0,9630	0,9253	0,9243

Suivant les espèces.

Huile de poisson, de.....	0,9178 à 0,9317	0,9240	0,9231
Huile d'olive.....		0,9180	0,9176

Lefebvre avance que toutes les huiles soumises à une élévation de température éprouvent une dilatation qui est exactement proportionnelle aux nombres de degrés dont s'élève la température. *Scharling* a démontré que cela n'était pas exact.

enlevés aux plantes ou aux corps animaux desquels elles dérivent et qu'elles ont retenus.

En résumé, nous devons dire que jusqu'à présent nous n'avons aucun moyen satisfaisant pour distinguer chaque graisse liquide en particulier; la difficulté devient encore plus grande lorsque les huiles en question sont mêlées ensemble, et en outre nos moyens ne sont pas suffisants pour déterminer dans quelles proportions ces liquides se trouvent mélangés.

Le cas le plus facile est celui dans lequel il s'agit de reconnaître si des *substances étrangères*, c'est-à-dire des huiles non grasses, sont mélangées avec des huiles grasses. Nous nous occuperons d'abord de cette question.

On doit surtout faire attention à la *colophane* et aux *autres résines*, ainsi qu'aux *huiles de résine*. D'après *Smith*, pour reconnaître ces matières on mélange l'huile à essayer avec de l'alcool rectifié (d'un poids spécifique de 0,88 à 0,90), on fait bouillir pendant quelques minutes, on laisse refroidir, on décante la solution alcoolique et l'on ajoute une dissolution alcoolique d'acétate neutre de plomb. Si l'huile essayée contenait de la colophane ou une résine, il se produit un précipité blanc sous forme de grumeaux, et le liquide ne fait que se troubler s'il y avait une huile de résine.

D'après *Jungst*, les *huiles de résine* peuvent également être découvertes au moyen de l'alcool. 100 parties en poids de ce liquide ayant une densité de 0,83 dissolvent à 15° centigr. 0,534 partie en poids d'huile de navette, 0,602 d'huile de lin, 0,561 d'huile de raisin, mais 4,97 d'huile de résine. On peut aussi déterminer la quantité de cette dernière; dans ce but, on introduit 20 centimètres cubes de l'huile grasse à essayer dans une burette contenant 200 centimètres cubes et divisée en 0,2 de centimètre cube, on remplit ce vase avec de l'alcool de la densité indiquée, on agite et on laisse reposer 24 heures. Le volume de l'huile est devenu plus petit, et la diminution trouvée, multipliée par 20, indique la quantité d'huile de résine contenue dans 100 parties (en volume). Les *huiles minérales* pourraient sans doute être reconnues et dosées à l'aide de ce procédé.

Jacobsen recommande l'emploi de la fuchsine pour reconnaître la présence des *acides gras libres* dans les huiles. La fuchsine est complètement insoluble dans ces liquides, mais elle se dissout très-facilement dans les acides gras, par conséquent, si l'huile à essayer prend avec la fuchsine une coloration

IRIS - LIULIAD - Université Lille 1
+ ou d'huile de Su, de cheval, de vache n°

tion rouge, on peut en conclure qu'elle a été falsifiée. Pour faire l'essai on prépare une dissolution alcoolique de fuchsine et on en ajoute quelques gouttes à l'huile suspecte ; on chauffe au bain-marie pour chasser l'alcool, puis on examine la couleur du mélange ; dans le cas où l'on aura opéré avec une huile complètement pure, on n'observera aucune coloration ; la fuchsine se sera déposée au fond du tube d'essai. Si, au contraire, l'huile renferme des acides gras libres, ou si elle est très-rance, elle se sera colorée en rouge plus ou moins foncé selon la proportion des matières étrangères qui s'y trouvent.

L'*acide oléique* (résidu de la fabrication de l'acide stéarique), ajouté à une huile quelconque, même si elle est devenue rance, peut être reconnu à la propriété qu'il possède de rougir le papier bleu de tournesol humide ; après avoir plongé ce dernier dans l'huile on le dessèche entre deux feuilles de papier buvard. Les huiles n'agissent pas ainsi. (L'acide sulfurique provenant de la rectification de l'huile peut produire une réaction analogue.)

L'*acide sulfurique*, le *plomb* et l'*alun* peuvent être rencontrés dans plusieurs huiles ; leur présence est due à ce que lors de la purification de ces substances ils en ont été enlevés incomplètement. Pour reconnaître le premier on agite fortement l'huile avec de l'eau distillée, on laisse déposer et l'on ajoute du chlorure de baryum ; en agitant avec de l'acide acétique et quelques gouttes d'acide azotique et ajoutant de l'hydrogène sulfuré on découvrira le plomb ; enfin, pour trouver l'alun, on agite avec de l'eau mélangée avec un peu d'acide azotique, on évapore la solution aqueuse et on la mélange avec de l'ammoniaque.

D'après *Chevallier*, l'huile d'olive serait quelquefois mélangée avec du *miel* (?). La simple agitation de l'huile avec de l'eau suffira pour faire reconnaître la présence de ce corps.

§ 122. **Caractères généraux des huiles grasses considérées isolément et lorsqu'elles sont mélangées.** — On doit d'abord mentionner l'observation de *Mailho* comme fournissant un caractère distinctif général qui peut être appliqué à une série assez considérable d'huiles grasses. *Mailho* trouva que l'huile de toutes les *crucifères* traitée à chaud par une lessive de potasse ou de soude forme par suite de la combinaison sulfurée qu'elle renferme du sulfure de potassium ou de sodium, tandis que cela n'a pas lieu lorsqu'on soumet au même traitement une quelconque des autres huiles. Il fait bouillir pendant quelques minutes 25 à 50 grammes de l'huile en question avec une solu-


tion de 2 grammes d'hydrate de soude pur dans 20 grammes d'eau et il verse le liquide sur un filtre mouillé. Une bande de papier imprégné d'acétate de plomb ou d'azotate d'argent plongée dans le liquide filtré devient noire si l'huile provenait d'une crucifère ou bien si elle était mélangée avec une huile ayant cette origine. Si l'on fait bouillir dans une capsule d'argent, celle-ci devient noire, même si l'huile essayée ne renfermait que 1 p. 100 d'une huile de crucifère.

Le procédé de *Schneider* doit être regardé comme une modification du précédent: on agite l'huile, que l'on veut essayer pour savoir si elle renferme de l'huile de navette, avec deux fois son volume d'éther, on ajoute 20 à 30 gouttes d'une solution alcoolique saturée d'azotate d'argent, et l'on observe la coloration de l'huile. Lorsqu'elle renferme de l'huile de navette, elle devient brune ou noire. Les huiles d'œillette, d'amandes, d'olive et de sésame ne colorent pas le sel d'argent.

L'acide azoteux est un autre moyen propre à faire reconnaître la présence des huiles siccatives dans celles qui ne le sont pas et dont la valeur a été vantée par les uns et contestée par les autres. Dans un tube d'essai contenant un peu d'eau on verse quelques gouttes du mélange huileux et l'on y fait arriver le gaz qui se produit en mettant en contact de la limaille de fer et de l'acide azotique. Il se forme aux dépens de l'acide oléique des huiles non siccatives (huiles d'amandes, d'olive), une masse solide (acide élaïdique) et les huiles siccatives (huile d'œillette par exemple) se séparent sous forme de gouttes liquides. Le résultat de l'expérience peut présenter quelque incertitude, parce que ces dernières peuvent être renfermées dans la masse solide et ne pas se séparer de manière à ce qu'on puisse toujours les reconnaître d'une manière évidente.

L'exposition méthodique la plus complète des caractères chimiques de chaque graisse liquide en particulier a été faite par *Calvert*,

Par ce travail, qui, comme nous l'avons déjà remarqué, a de même que tous les autres beaucoup d'imperfections, quelques réactions déjà connues, mais très-incertaines et peu exactes, ont acquis une précision un peu plus grande. Nous exposerons d'abord ses indications générales, puis nous nous occuperons de quelques cas qui se rencontrent fréquemment et pour lesquels on connaît des méthodes spéciales.

Calvert  UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK - Université Lille 1

1° Une solution de soude caustique d'un poids spécifique de 1,340. On prend 1 partie en volume de ce liquide pour 5 parties en volume d'huile et l'on chauffe à l'ébullition. Ce réactif sert principalement pour distinguer l'huile de poisson d'avec les autres huiles, parce que celle-là devient rouge. En outre, l'huile de lin produit un savon mou et l'huile de chènevis un savon dur.

2° De l'acide sulfurique d'un poids spécifique 1,475. On en prend 1 volume pour 5 volumes d'huile et l'on abandonne au repos pendant 10 minutes. Les huiles de lin et de chènevis sont colorées en vert intense, une addition de 10 p. 100 de ces dernières à d'autres huiles peut encore être facilement reconnue à l'aide de cet acide.

Les huiles de poisson traitées par le même réactif se colorent en rouge, de telle sorte qu'il est possible de reconnaître dans des mélanges 1 p. 100 de ces liquides.

3° De l'acide sulfurique d'un poids spécifique de 1,530. 1 partie pour 5 d'huile, on laisse reposer 5 minutes. Les huiles de chènevis, de lin, de noix, de poisson donneraient seules par ce moyen des colorations bien nettes.

4° De l'acide sulfurique d'un poids spécifique de 1,635; le mélange et le traitement se font comme au n° 3. Cet acide mérite une attention particulière, parce qu'il fournit des réactions qui diffèrent de celles précédemment indiquées. On peut avec ce réactif reconnaître 10 p. 100 d'huile de navette dans une huile d'olive; il permet aussi de découvrir l'huile de poisson dans l'huile de pieds de bœuf, l'huile de saindoux dans l'huile d'ailette, l'huile de noix dans l'huile d'olive.

Calvert pense que de l'acide sulfurique d'une concentration plus grande que celle de ce dernier est tout à fait impropre pour l'essai des huiles, parce que celles-ci (ou plutôt certains de leurs éléments) se carbonisent trop rapidement, et les signes caractéristiques se trouvent par conséquent effacés.

5° De l'acide azotique d'un poids spécifique de 1,180. On en prend 1 partie en volume pour 5 d'huile, on agite fortement et on laisse reposer 5 minutes. Avec ce réactif on peut facilement découvrir 10 p. 100 d'huile de chènevis dans l'huile de lin. Il est vrai que l'huile d'olive donne aussi comme celle-là une couleur verte, mais la nuance est tout à fait différente.

6° De l'acide azotique d'un poids spécifique de 1,220. Mélange et traitement comme au n° 5. Les huiles de sésame, de chène-

vis, de noix et d'œillette donneraient avec ce liquide des réactions très-nettes non-seulement lorsqu'elles sont pures, mais encore lorsqu'elles sont mélangées avec d'autres huiles dans une proportion qui peut descendre jusqu'à 10 p. 100.

7° De l'acide azotique d'un poids spécifique de 1,330. Traitement comme aux nos 5 et 6. A l'aide de ce réactif il est facile de reconnaître l'huile de noix ou de sésame dans l'huile d'olive, mais il n'en est pas de même pour une falsification avec l'huile d'œillette. Lorsqu'on soupçonne que l'huile d'olive a été mélangée avec de l'huile de noix, ou de l'huile de sésame ou de l'huile d'œillette, on sera renseigné à ce sujet en faisant suivre la réaction de l'acide azotique d'un traitement par la lessive de soude caustique du poids spécifique de 1,340. L'huile de noix donne une masse fibreuse demi-saponifiée; les deux autres ne se saponifient pas, l'huile flotte à la surface du mélange et le liquide inférieur est rouge s'il y a de l'huile de sésame, incolore si c'est de l'huile d'œillette.

Le traitement par l'acide azotique d'un poids spécifique de 1,330 suivi du traitement par la lessive caustique donne le moyen de distinguer l'huile de navette et l'huile de noix. La première devient rouge au contact de l'acide azotique; un excès de potasse caustique augmente cette coloration et fournit une masse visqueuse demi-saponifiée.

8° De l'acide phosphorique sirupeux (avec 3 équiv. d'eau). 1 volume pour 5 volumes d'huile. Cet acide donne en présence de l'huile de poisson, de baleine, etc., une réaction extrêmement nette, à l'aide de laquelle on peut reconnaître dans une autre huile un millième d'huile de poisson, parce que celle-ci prend une coloration rouge intense devenant rapidement noire.

9° De l'acide azotique et de l'acide sulfurique, le poids spécifique du premier doit être de 1,335, celui du second de 1,845, et on les mélange à volumes égaux; on ajoute 1 volume du liquide ainsi obtenu à 5 volumes d'huile. Il n'y a que les huiles d'œillette, d'olive et de noix qui ne soient pas colorées par ce réactif, par conséquent toutes les huiles avec lesquelles elles seront mélangées pourront être facilement reconnues (notamment l'huile de sésame, qui devient verte).

10° De l'eau régale formée avec 25 volumes d'acide chlorhydrique et 1 volume d'acide azotique d'un poids spécifique de 1,330; on prend un volume de ce mélange pour 5 volumes de l'huile à essayer.

Les réactions fournies par ce liquide employé seul sont peu caractéristiques, mais il n'en est pas ainsi lorsqu'on fait usage immédiatement après lui de la lessive de soude caustique. Le tableau suivant montrera quel profit on peut tirer de ces réactions.

L'exemple qui suit fait voir comment les réactions doivent être exécutées et quelles conclusions peuvent en être tirées.

Supposons que l'on ait une huile de navette que l'on soupçonne être falsifiée. On emploie d'abord la lessive de soude caustique qui, donnant une masse blanche, prouve l'absence des huiles de poisson, de lin et de chènevis. On traite ensuite l'échantillon par les trois acides sulfuriques et les trois acides nitriques : ces liquides ne donnant aucune réaction nette, il en résulte que les huiles d'œillette et de sésame sont absentes. D'après cela, il est probable que les huiles de pieds de bœuf, de ricin, d'olive, de saindoux et de coco peuvent seules se trouver dans l'échantillon.

On traite d'abord par l'acide azotique (densité = 1,33), puis par la soude caustique et par ces deux actions réunies on n'obtient qu'une masse liquide demi-saponifiée, il n'y a donc ni huile de pieds de bœuf, ni huile de ricin, ni huile de coco, et il reste encore à rechercher les huiles d'olive et de saindoux. La première manque également si l'acide phosphorique ne produit pas une coloration verte, la seconde se reconnaît à sa réaction en présence de l'eau régale et de la lessive caustique.

NOMS DES HUILES.	SODRE CAUSTIQUE	ACIDE SULFURIQUE.			ACIDE AZOTIQUE.		ACIDE AZOTIQUE + CAUSTIQUE	ACIDE phosphorif. az. sulfurif.	ACIDE AZOTIC. et ac. sulfurif.	EAU + caustique, 1,340
		1,475	1,530	1,635	1,180	1,220				
Huile d'olive. . . .	Brun pâle.	Verdâtre pâle.	Verdâtre.	Vert.	Verdâtre.	Verdâtre.	Masse blanche fluide.	Verdâtre.	Orange.	Masse blanche fluide.
— de coco. . . .	Blanchâtre.	—	Blanc sale	Brunâtre.	—	Masse blanche solide.	—	—	Orange pâle.	Masse blanche épaisse.
— de navette.	Blanc jaune sale.	—	Rose.	Brun.	—	Masse blanche liquide	—	Brun foncé.	—	Masse vis- queuse jaune- blanc.
— d'oilette. . . .	Id.	—	Blanc sale	—	—	Masse rose fluide.	—	Jaune pâle.	—	Masse rose fluide.
— de noix. . . .	Id.	Brunâtre.	Vert.	Brun.	Jaune.	Masse rouge solide.	Rouge foncé.	Brun jaune.	Brun foncé.	Masse orange visqueuse.
— de sésame.	Id.	Verdâtre.	Vert sale.	—	Jaune orange.	Masse rouge fluide, surna- geant une li- queur brune.	Id.	—	Vert devenant rouge foncé.	Id.
— de Ricin. . . .	Blanc.	—	Blanc sale	—	—	Masse blanche visqueuse.	Vert-brun	—	Rouge- brun.	Masse vis- queuse rouge pâle.
— de chaîne- vis.	Jaune-brun épais.	Vert foncé.	Vert foncé.	Vert foncé.	Vert sale.	Masse vis- queuse brune.	—	Vert.	Vert ti- rant sur le jaune.	Vert. Masse brune visqueuse.
— de lin.	Jaune fluide.	Vert.	Vert sale.	Vert.	Jaune.	Jaune fluide.	Brun-ver- dâtre.	Id.	Id.	Vert- jaune. Masse fluide orange.
— de salu- doux.	Rouge blanc.	Blanc sale	Blanc sale	Brunâtre.	—	Masse fluide.	Vert devenant brun.	Brun.	Brun.	Masse fluide brûlé.
— de pieds de bœuf.	Blanc-jaun- nâtre sale.	Jaunâtre	Brunâtre sale.	Brun.	Jaune pâle.	Masse fluide blanche.	Brun pâle.	—	Brun.	Jaune pâle. Masse vis- queuse brun- jaune.
— de baleine.	Rouge foncé.	Rouge pâle.	Rouge.	Brun foncé.	Jaune pâle.	Masse fluide.	Rouge.	Id.	Id.	Id. Masse fluide orange.
— de fole de morue.	Id.	Pourpré.	Pourpre.	Id.	—	Id.	Id.	Id.	Id.	Jaune. Id.

Réactions spéciales de chaque mélange en particulier.

§ 123. Huile d'olive.

Depuis quelque temps l'huile d'olive est fréquemment falsifiée avec l'huile de sésame importée d'Égypte. Plusieurs chimistes et industriels se sont occupés de découvrir des moyens pour reconnaître la présence de cette dernière huile. Il résulte de leurs recherches qu'il n'existe pas de caractères tout à fait certains (*Pohl*), mais que le meilleur moyen à employer est le mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique (voyez le tableau précédent), à l'aide duquel on peut reconnaître jusqu'à 10 p. 100 d'huile de sésame dans l'huile d'olive. (*Behrens, Guibourt et Réveil.*)

En ce qui concerne la recherche des huiles siccatives dans l'huile d'olive des indications suffisantes ont été données dans le paragraphe précédent.

L'huile d'arachide ou l'huile de souchet mélangée avec l'huile d'olive dépose dès la température de 8° centigr. des grumeaux ayant l'aspect du sable et qui gagnent le fond du vase, tandis que l'huile d'olive pure ne se concrète qu'à 8° centigr. en donnant des grumeaux qui restent suspendus dans le liquide.

Maumené a fait connaître un moyen à l'aide duquel on pourra d'une manière générale distinguer les huiles siccatives de celles qui ne le sont pas; cependant les indications les plus étendues qu'il fournit ne s'adressent qu'à la falsification de l'huile d'olive, notamment avec l'huile d'œillette. On a besoin pour cette expérience : 1° d'acide sulfurique anglais, aussi déshydraté que possible (concentré par ébullition, si c'est nécessaire, afin de l'amener à 66° Baumé), 2° d'un bon thermomètre. Si dans un verre à expérience on mélange 50 grammes d'huile d'olive avec 10 centimètres cubes d'acide sulfurique, qui avant l'expérience a la même température que l'huile, la température s'élève à environ 42 degrés de l'échelle centésimale. Si l'on opère de la même manière avec de l'huile d'œillette, la température monte à 71 ou 74 degrés. Pour *Maumené* la falsification de l'huile d'olive est prouvée si la température du mélange s'élève au-dessus de 42° centigr.

Faisst et *Knauss* ont soumis les recherches de *Maumené* à un contrôle exact et ils en ont confirmé les résultats. Mais il est indispensable que les différents détails de l'expérience soient aussi semblables qu'il est possible pour tous les essais, parce que

sans cela des différences de plusieurs degrés peuvent se produire pour une seule et même huile. Les deux chimistes que l'on vient de nommer ont pris 5 grammes d'acide sulfurique pour 15 grammes d'huile. Mais ils conviennent que de plus grandes quantités d'huile sont plus avantageuses. Pour 50 grammes d'huile, que l'on a pesés dans un verre, il faut 17 grammes d'acide sulfurique ; au moyen d'une burette on ajoute celui-ci goutte à goutte pendant que l'on agite continuellement le mélange avec un bon thermomètre. Pour la recherche de l'huile d'œillette dans l'huile d'olive, il faut employer de l'acide sulfurique très-concentré ; on prend les deux liquides à la température du lieu de l'expérience.

Le tableau suivant, où sont consignés des résultats obtenus, donnera une idée de la précision que l'on peut atteindre à l'aide de ce procédé.

En employant 5 grammes d'acide sulfurique et 15 grammes d'huile d'olive contenant :

Huile d'œillette p. 100.	La température s'élève à
0	38° centigr.
5	39°,6
10	41°,2
15	42°,8
20	44°,4
25	46°
30	47°,6
40	50°,8
50	54°
60	57°,2
70	60°,4
80	63°,6
90	66°,8
100	70°

D'après *Lailler*, si l'on mélange 8 grammes d'huile d'olive avec 2 grammes d'une solution aqueuse d'acide chromique contenant 12,5 p. 100 de ce corps, si l'on agite et si on laisse reposer 24 heures, le mélange restera parfaitement clair et transparent, si l'huile est tout à fait pure, mais s'il n'en est pas ainsi, la liqueur paraîtra trouble.

Si l'on agite 8 grammes d'huile d'olive pure avec 3 grammes d'un mélange formé de 2 parties de l'acide chromique indiqué plus haut et de 1 partie d'acide azotique à 40° Baumé, 1° il ne

doit se produire aucune élévation de température, mais après 24 heures une concrétion doit commencer à se former ; 2° cette concrétion doit être complète au bout de 2 jours, elle doit être colorée en bleu, et l'acide doit être entièrement absorbé. D'après *Lailier*, les autres huiles grasses ne donnent pas lieu à ces phénomènes, et toute huile d'olive qui ne les produit pas d'une manière complète peut être regardée comme falsifiée.

§ 124. **Huile de lin.** — Le procédé indiqué dans le paragraphe précédent peut, avec quelques modifications, être employé pour découvrir la falsification de l'huile de lin avec l'huile de navette. L'acide sulfurique ne doit pas être très-concentré, parce que sans cela la température s'élève trop haut. On mélange 9 parties en poids d'acide sulfurique anglais avec 1 partie en poids d'eau et l'on emploie le mélange obtenu dans la proportion de 50 grammes d'huile pour 17 grammes d'acide (ou 3 : 1).

Faisst et *Knauss* ont trouvé les élévations de température suivantes pour des mélanges d'huile et d'acide opérés d'après les proportions et le procédé indiqués.

				Degrés centigr.	
Huile de lin pure.....				75°
Huile de lin avec	5 p. 100 d'huile de navette.....				73°,1
—	— 10	—	—	71°,2
—	— 15	—	—	69°,4
—	— 20	—	—	67°,5
—	— 25	—	—	65°,6
—	— 30	—	—	63°,7

D'après *Zabludowski*, le procédé suivant peut être employé pour distinguer l'huile de lin de l'huile de navette. On agite fortement 8 grammes de l'huile à essayer avec 15 grammes de beurre d'antimoine, on ajoute 30 grammes d'ammoniaque liquide et on verse peu à peu dans ce mélange savonneux 30 grammes d'acide sulfurique étendu (1SO³ : 6HO) : si l'on avait affaire à de l'huile de navette, le mélange savonneux se décompose instantanément et l'huile se sépare ; si au contraire c'était de l'huile de lin, la décomposition ne se produit qu'au bout de quelques heures.

§ 125. **Huile de poisson.** — L'huile de poisson sera quelquefois falsifiée avec une huile de lin de qualité inférieure, ayant une couleur brunâtre un peu foncée. D'après *Davidson*, cette falsification peut être reconnue de la manière suivante (si l'huile de lin employée n'a pas été blanchie) : on mélange l'huile

de poisson à essayer avec son volume d'alcool d'un poids spécifique de 0,815 (alcool à 95 ou 96 p. 100), et on agite pendant quelques minutes. La présence de l'huile de lin se manifeste par une coloration jaune-verdâtre que prend l'alcool, tandis que l'huile de poisson pure ne colore pas ce liquide.

§ 126. **Huile d'amandes.** — D'après *Seyfried*, on la distingue de l'huile d'olive, de l'huile d'œillette et de l'huile de noix au moyen de l'acétate neutre de plomb : dans un tube d'essai incolore on agite l'huile à essayer avec ce réactif, et il se produit un trouble qui est jaunâtre avec toutes les huiles que l'on vient de nommer, et tout à fait blanc avec l'huile d'amandes pure. Cependant cette réaction ne pourra se produire que si les trois huiles indiquées n'ont pas été blanchies. Pour reconnaître la présence de l'huile d'œillette, ou des autres huiles siccatives dans l'huile d'amandes, voyez § 123.

L'huile d'amandes douces du commerce et des pharmacies contient toujours une proportion plus ou moins grande d'*huile d'abricots*. (Cette huile se prépare sur une grande échelle dans le Midi. Moins chère que l'huile d'amandes, elle est ordinairement ajoutée à celle-ci, quand elle n'est pas purement et simplement vendue comme telle.) La réaction suivante (partagée, il est vrai, par d'autres huiles, — huiles de chènevis, de pavots, d'arachide, de noix, de lin, et de coton, — mais que l'huile d'abricots possède à un haut degré), a été indiquée par *Nicklès*, comme un moyen propre à faire reconnaître cette altération : l'huile d'abricots forme avec l'hydrate de chaux en poudre une émulsion qui prend, peu à peu et même à froid, une consistance onctueuse. Au contraire, l'huile d'amandes douces traitée par le même réactif ne s'émulsionne pas ; par le repos, la poudre calcaire se sépare peu à peu du mélange, et l'huile reprend sa limpidité première ; mais si elle contient une certaine quantité d'huile d'abricots, elle s'émulsionne par l'agitation et laisse, à la longue, déposer une matière onctueuse qu'on peut séparer par filtration à froid. Étant donnée de l'huile d'amandes douces qu'on soupçonne contenir de l'huile d'abricots, voici comment on procède pour s'assurer du fait : on prend une douzaine de grammes de cette huile, on l'agite avec un peu (environ 1^{gr},5) de chaux hydratée, on chauffe au bain-marie ou autrement avec la précaution de rester au-dessous de 100° centigrades, enfin on filtre à chaud, soit dans une étuve, soit à l'aide d'un entonnoir à filtration chaude, afin d'obtenir que la matière onctueuse

reste en dissolution. Le plus souvent, le liquide huileux, filtré, se trouble et blanchit à mesure que le refroidissement fait des progrès ; on peut naturellement hâter le phénomène en plongeant dans de l'eau froide, ou mieux encore, dans de la glace, le tube contenant l'huile filtrée.

§ 127. Cire.

La cire est falsifiée soit avec des substances que l'on peut séparer mécaniquement, soit avec des matières reconnaissables par des moyens chimiques, et qui peuvent être constituées par d'autres espèces de cire, des graisses et des résines.

On rencontre plus rarement :

a — De l'eau, que l'on incorpore à la cire fondue par une vive agitation ; on peut la reconnaître à la cassure mate et granuleuse de la substance, et lorsqu'on pétrit celle-ci entre les doigts on en fait sortir le liquide. On peut déterminer la proportion de l'eau de la manière suivante : on fond au bain-marie dans une petite capsule tarée une quantité pesée de cire, jusqu'à ce que la masse paraisse tout à fait claire, on laisse refroidir, on enlève la couche de cire, on la dessèche sur du papier buvard, en chauffant très-doucement, et on la pèse.

b — *Certains corps pulvérulents.* Les uns, comme le *spath pesant*, le *blanc de plomb*, la *craie*, etc., se sépareront au fond du vase lorsqu'on fera fondre la cire dans de l'eau, les autres, comme la *farine*, l'*amidon*, etc., resteront suspendus dans l'eau, et même dans la couche de cire fondue.

Le moyen le plus sûr est de dissoudre la cire dans l'essence de térébenthine rectifiée, de filtrer le liquide bouillant, de laver le filtre avec de l'éther, et de peser après dessiccation. Cela fait, on soumet le résidu à l'analyse qualitative. Au moyen de la solution d'iode on reconnaît la farine et l'amidon ; dans ce cas le microscope (voyez chap. XXX), sera aussi très-utile, si, en faisant fondre la cire, on a eu soin de ne pas chauffer trop fortement et d'éviter la formation de l'empois. Maintenant, si les substances organiques indiquées sont absentes, on recherche avec l'acide azotique si l'on peut dissoudre quelque chose, par exemple du blanc de plomb, du blanc de zinc, de la craie, de la magnésie, et l'on essaye les dissolutions d'après le chap. III. Si le précipité ne se dissout pas, il faudra également, d'après le chap. III, y rechercher le spath pesant, le gypse, l'argile, ainsi que l'ocre qui peut se trouver dans la cire jaune.

c — Le *soufre*, qui se rencontrera dans la cire non blanchie,

peut être facilement reconnu de la manière suivante : on fait bouillir la substance avec une lessive de soude caustique étendue, on laisse refroidir, et l'on mélange le liquide alcalin avec de l'acide chlorhydrique, qui donne naissance à une odeur d'hydrogène sulfuré, ou bien on y plonge une bande de papier d'acétate de plomb.

On rencontre plus fréquemment :

a — De la *résine* ; on reconnaît facilement cette substance au résidu dur et friable que l'on obtient en faisant bouillir la cire avec 4 ou 5 fois son poids d'esprit-de-vin, laissant refroidir, filtrant et évaporant le liquide filtré. La résine blanche servira fréquemment à falsifier la cire ; l'odeur de térébenthine dégagée par de la cire que l'on chauffe, ou que l'on pétrit dans la masse ne doit pas toujours être regardée comme l'indice d'une falsification avec de la résine, parce que de la cire produite par des abeilles qui vivent dans le voisinage des forêts de sapins s'imprègne de cette odeur d'une manière très-évidente.

b — Le *blanc de baleine* n'est pas employé pour falsifier la cire, mais, comme cela a été fréquemment démontré, on se sert dans ce but d'acide stéarique et de suif, et il n'est pas très-facile de découvrir leur présence.

c — D'après *Landolt*, on peut découvrir et déterminer approximativement la *paraffine* de la manière suivante : dans une capsule de porcelaine, on chauffe avec une quantité convenable d'acide sulfurique fumant un morceau de la cire en question à peu près gros comme une noix, et préalablement pesé ; il se produit une vive effervescence pendant laquelle la cire est réduite en charbon, tandis que la paraffine qui s'y trouve mélangée flotte à la surface de la masse, et se solidifie promptement. On dessèche et on pèse. Le poids trouvé ne représente pas tout à fait celui de la paraffine ajoutée, parce qu'une petite quantité de cette dernière est aussi décomposée. *Dullo* considère l'éther comme le meilleur moyen pour découvrir la paraffine ; l'éther dissout environ 50 pour 100 de cire : par conséquent, s'il se dissout dans ce liquide une plus forte proportion de la cire à examiner, c'est une preuve qu'elle est falsifiée avec de la paraffine. Du reste, cet hydrocarbure rend la cire cassante, et difficile à pétrir, et, en outre, il en abaisse le point de fusion. *Dullo* avance que ce n'est pas la paraffine proprement dite, que l'on mélange avec la cire, mais le *beurre de paraffine*, non encore traité par l'acide sulfurique. Cette paraffine brute abaisserait

encore plus le point de fusion, elle donnerait un mélange qui serait à peine débarrassé de l'odeur de goudron, et l'on pourrait toujours reconnaître la paraffine à l'aide du procédé de *Landolt*, mais il ne serait pas possible d'en déterminer la quantité.

Payen a conseillé dans ces derniers temps de se baser sur le point de fusion pour la recherche de la paraffine, mais ce procédé ne peut pas donner de bons résultats, puisque cette substance, suivant sa provenance ou son mode de préparation, peut présenter des points de fusion très-différents. La méthode proposée par *R. Wagner*, et qui repose sur la détermination de la densité de la cire, doit être préférée; en effet, les différentes cires normales ont un poids spécifique presque identique, et les diverses paraffines n'offrent pas de grandes différences de densité, en outre les densités de la cire et de la paraffine présentent un écart assez considérable.

Wagner a d'abord déterminé les poids spécifiques de la cire et des diverses paraffines, et il a obtenu les résultats suivants:

Densité de la cire jaune: 0,968 — 0,963; de la cire blanche: 0,969 — 0,966.

Densité de la paraffine d'un lignite de Save, variété dure, 0,875; variété molle, 0,871.

Paraffine de Boghead, 0,873; de pétrole (Belmontine), 0,873; du goudron de Raugloon, 0,869 — 0,870; paraffine des schistes du Rhin (de *P. Vagenmann*, 0,877 — 0,876 — 0,853; paraffine du goudron de hêtre (de *Reichenbach*), 0,874.

L'auteur s'est ensuite assuré qu'en faisant des mélanges de cire et de paraffine, la densité du mélange correspondait à la proportion des substances employées, comme le montre le tableau suivant:

SUR 100 PARTIES		DENSITÉ DU MÉLANGE	
CIRE.	PARAFFINE.	TROUVÉE.	CALCULÉE.
0	100	0,871	»
25	75	0,893	0,895
50	50	0,920	0,925
75	25	0,942	0,945
80	20	0,948	0,949
100	0	0,969	»

La cire pure (exempte de paraffine) doit tomber au fond d'un alcool d'une densité de 0,964, composé de 33 volumes d'alcool absolu, et de 67 volumes d'eau, et correspondant à 15°, 8 Baumé. Si elle surnage, on peut soupçonner une falsification avec de la paraffine.

d — Cire végétale. On rencontre sous ce nom plusieurs produits qui ne se comportent pas du tout de la même manière; c'est pourquoi on ne peut pas se servir du procédé proposé par *Robineaud* pour reconnaître cette altération; ce procédé est basé sur l'emploi de l'éther, qui ne dissout que 50 p. 100 de cire d'abeilles, tandis que la cire végétale est presque entièrement soluble dans ce même liquide. *Dullo* recommande de faire bouillir, pendant une minute seulement, 10 grammes de la cire à essayer avec 120 grammes d'eau et 1 gramme de carbonate de soude. La cire végétale (cire du Japon) forme immédiatement un savon, qui, après le refroidissement, se solidifie lentement, tandis que la cire des abeilles soumise pendant aussi peu de temps à l'action de la solution étendue ne se saponifie pas, mais se sépare et flotte à la surface du liquide. Le savon de la cire du Japon forme un magma granuleux, et il exige pour se dissoudre plus d'alcool que le savon de stéarine.

e — Le suif mélangé avec la cire peut être reconnu au goût que donne la substance lorsqu'on la mâche, si toutefois les proportions ne sont pas trop petites. *Robineaud* avance que la cire blanche travaillée serait toujours additionnée de 5 p. 100 de suif, non pas dans l'intention de tromper, mais pour des raisons de fabrication. Les bougies de cire qui sont mélangées avec du suif dégagent, lorsqu'on les éteint, l'odeur désagréable de l'acroléine. Cependant, ces caractères sont un peu trompeurs. Le point de fusion de la cire est un peu abaissé par une addition de suif, mais une proportion de cette substance allant jusqu'à 12 p. 100 produit une différence si faible qu'on ne peut pas se servir du thermomètre pour reconnaître la présence du suif. D'après *Gottlieb*, qui a fait de l'essai de la cire un objet d'expériences précises, le meilleur moyen que l'on connaisse consiste à rechercher l'acide oléique; il procède de la manière suivante, Dans une capsule d'argent ou de cuivre, on saponifie, en agitant continuellement, 15 grammes de cire avec 90 ou 100 grammes d'une lessive de potasse d'un poids spécifique de 1,2; au bout d'une demi-heure, il s'est produit une masse saponneuse, que l'on brasse encore pendant une demi-heure, et que l'on fait

bouillir. On décompose le savon formé avec de l'eau froide et un peu d'acide sulfurique étendu, et l'on maintient le mélange continuellement en ébullition, jusqu'à ce que la graisse qui surnage soit devenue claire; après le refroidissement on peut enlever celle-ci. Maintenant, on fait fondre la couche de graisse au bain-marie, et, en remuant continuellement, on y ajoute de la litharge finement pulvérisée, jusqu'à ce que la masse n'en absorbe plus, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'elle ne se décolore plus. On introduit la masse contenant un savon de plomb dans un ballon que l'on peut boucher, on l'arrose avec de l'éther, et on l'abandonne à l'action de ce liquide pendant trois heures, en ayant soin d'agiter fréquemment. On sépare à l'aide du filtre la solution éthérée de la masse solide contenant de la graisse et de l'oxyde de plomb, et l'on recherche la présence de l'oléate de plomb, qui est soluble dans l'éther. Si la cire avait été mélangée avec au moins 8 p. 100 de suif, l'hydrogène sulfuré donne dans la liqueur un abondant précipité noir-brun, mais si la proportion du suif ne s'élevait pas à plus de 3 p. 100, le réactif produit encore une coloration brune très-évidente. Cependant, lorsqu'on soumet de la cire pure au traitement précédent, une petite quantité d'oxyde de plomb est enlevée par l'éther, et le liquide est faiblement coloré par l'hydrogène sulfuré; comme cette circonstance pourrait induire en erreur, on doit conseiller d'agiter le liquide éthéré avec un peu d'acide chlorhydrique étendu, qui enlève le plomb, de décanter la couche d'éther, de laisser évaporer et de comprimer entre deux feuilles de papier collé la graisse restée comme résidu: si la cire contenait du suif, la matière laisse sur le papier une tache de graisse, qui ne se produit pas lorsqu'on a affaire à de la cire pure. On peut, après l'évaporation de l'éther, traiter par l'ammoniaque une autre partie du résidu, et mélanger la solution avec du chlorure de calcium. Si la cire essayée était tout à fait pure, la coloration du liquide est à peine modifiée; mais s'il y avait seulement 3 p. 100 de suif, il se produit un précipité blanc bien manifeste.

f — L'acide stéarique, qui du reste se rencontre plus rarement, parce qu'il diminue une des propriétés principales de la cire, la malléabilité, sera encore un peu plus difficile à découvrir. *Gottlieb* recommande le procédé suivant: on fait bouillir avec de l'alcool la cire à essayer, ce liquide dissout l'acide céroléique, la céroléine, un peu de myricine, et l'acide stéarique

s'il est présent. Par le refroidissement, la myricine et l'acide cérotique se séparent. Mais il reste à côté de la céroline une quantité d'acide stéarique au moins suffisante pour modifier essentiellement les propriétés du résidu. La céroline constitue une masse analogue à du beurre, et non cristalline ; elle devient un peu plus dure, et acquiert un aspect nettement cristallin, si elle se trouve mélangée avec une proportion d'acide stéarique égale à celle qui peut se maintenir en dissolution dans l'alcool refroidi.

Comme la quantité d'acide stéarique qui se dissout dans l'alcool froid est peu considérable, on peut découvrir une falsification effectuée avec de faibles proportions de cette matière, mais pour la même raison il n'est pas possible à l'aide de ce procédé d'arriver à connaître la quantité de la substance étrangère. *Fehling* simplifie le procédé de la manière suivante : il fait bouillir pendant quatre ou cinq minutes la cire avec 20 fois son poids d'alcool, et il abandonne la masse au repos pendant plusieurs heures jusqu'à refroidissement complet ; il filtre et il mélange le liquide filtré avec de l'eau. L'acide cérotique s'est déjà déposé pendant le refroidissement de l'alcool, mais il reste en dissolution un peu d'acide stéarique, qui, lorsqu'on ajoute de l'eau à la liqueur, donne naissance à un précipité laiteux, ce qui n'arrive pas si la cire était tout à fait pure. Ce procédé sera aussi convenable pour reconnaître une falsification avec du suif ; dans ce cas il faut d'abord saponifier avec une lessive de soude pas trop concentrée, décomposer avec de l'eau et un acide le savon de soude, faire bouillir avec de l'alcool, après l'avoir desséchée, la masse grasseuse qui s'est séparée, et la traiter comme il est indiqué. On pourra de cette manière reconnaître avec certitude de faibles quantités d'acide stéarique, ou de suif.

§ 128. L'**huile de palme** est maintenant une des huiles qui se vendent le moins cher ; il y a par conséquent de grandes chances pour qu'elle ne soit pas falsifiée. Nous devons cependant mentionner que l'on a rencontré dans le commerce non pas de simples mélanges, mais des produits ne contenant pas d'huile de palme et vendus pour cette dernière, tels que, par exemple, de la cire, du suif, de l'axonge, colorés avec du curcuma et aromatisés avec des racines de violette. En traitant ces mélanges par l'*éther acétique*, on ne dissout que l'huile de palme et les autres substances restent comme résidu. La coloration

brune que prend l'huile lorsqu'on la mélange avec de la lessive de soude fait reconnaître le curcuma.

Braconnot a trouvé qu'un mélange du poids de 1000 kilogr. contenait 65 p. 100 d'eau, 13 p. 100 de suif, 19-20 p. 100 d'acide stéarique et d'huile de palme véritable, 0,8 p. 100 de soude et 0,4 p. 100 de magnésie. Cette fraude serait cependant par trop grossière. C'est peut-être par inadvertance que la matière dite graisse à l'huile de palme employée pour le graissage des wagons de chemins de fer a été indiquée comme un produit falsifié. — Elle a une composition tout à fait analogue à celle du mélange analysé par *Braconnot*.

§ 129. **Blanc de baleine.** — Les caractères extérieurs de cette substance s'opposent à ce qu'on puisse la falsifier autrement qu'en y ajoutant de l'acide stéarique et du suif. Pour découvrir l'acide stéarique on chauffe le blanc de baleine au bain-marie, on verse de l'ammoniaque liquide, on agite et on laisse refroidir. L'acide stéarique forme un savon ammoniacal au-dessous de la couche du blanc de baleine qui s'est solidifié; l'acide stéarique peut être précipité de ce savon à l'état libre au moyen de l'acide chlorhydrique ou sous forme de stéarate de chaux à l'aide du chlorure de calcium. On peut de cette manière reconnaître dans le blanc de baleine jusqu'à 1 p. 100 d'acide stéarique.

Gottlieb a trouvé que cette méthode se complique beaucoup, aussitôt (ce qui arrivera fréquemment) que l'on a affaire à des falsifications avec des quantités un peu grandes d'acide stéarique. Il se forme alors un savon ammoniacal qui absorbe le blanc de baleine et forme avec lui une espèce d'émulsion, au lieu de le laisser se solidifier à sa surface.

Toutefois la formation d'un savon dénote aussi dans ce cas la présence de l'acide stéarique et indique en outre que celui-ci est en grande proportion, mais s'oppose à ce que l'on puisse en effectuer la détermination quantitative.

Le suif est plus difficile à découvrir pour les raisons suivantes : 1° il se saponifie à peu près de la même manière que le blanc de baleine ; 2° les produits de la saponification et de la distillation sèche, qu'ils proviennent du blanc de baleine lui-même ou de l'huile de blanc de baleine qui fait rarement défaut, bien qu'inégaux sous le rapport de la quantité, sont cependant les mêmes pour les deux corps ; 3° la solubilité du suif et celle du blanc de baleine ne diffèrent pas assez l'une de l'autre ;

enfin 4^o la température de fusion des mélanges ne fournit aucun point d'appui.

La coupe du blanc de baleine éprouve une assez grande modification lorsque celui-ci est mélangé avec du *suif*: elle perd tout son éclat.

Les résultats auxquels ont conduit les efforts tentés dans le but de découvrir un moyen plus sûr pour reconnaître et déterminer le *suif* sont plus négatifs. Mais, malgré cela ils devaient être mentionnés ici, parce qu'ils peuvent servir de guide dans les cas qui se présenteront. Ce qui a été dit repose sur des indications fournies par *Gottlieb*.

§ 130. **Beurre.** — Il faut faire attention non-seulement aux falsifications proprement dites, mais encore aux imperfections qui tiennent à une mauvaise préparation et qui peuvent diminuer la valeur de cette substance.

La quantité d'eau et de caséum (lait de beurre) contenue dans le beurre non falsifié varie beaucoup et exerce une très-grande influence sur la valeur de ce produit.

Ce qu'il y a de mieux à faire, c'est de se servir de l'éther pour dissoudre la graisse du beurre et de séparer de cette manière les autres éléments. On peut décantier avec précaution dans une petite capsule tarée la solution étherée de la graisse, évaporer l'éther à une douce chaleur et en l'absence de toute flamme, et peser le résidu; on ne doit pas apercevoir de dépôt au fond du vase pendant que ce résidu est encore à l'état liquide. Le poids du beurre soumis à cette expérience est connu, la perte de poids représente l'eau et le caséum, — ainsi que le sel marin, si l'on avait affaire à du beurre salé. On peut par des lavages faire tomber dans une capsule la partie qui est restée au-dessous de la couche d'éther, évaporer à sec au bain-marie, peser, arroser avec un peu d'eau, filtrer et dessécher le résidu retenu par le filtre; de cette manière on détermine le caséum et (en chauffant au rouge et en notant la différence des poids trouvés dans les deux pesées) le sel marin, par conséquent aussi la proportion de l'eau, si l'on additionne le caséum, le sel marin et la graisse, et si on les retranche du poids total. Les précautions qu'il faut prendre pour exécuter les pesées, la dessiccation, l'extraction, etc., ne diffèrent pas de celles que nécessitent les travaux ordinaires. Mais il est à remarquer que cette méthode est assez longue, et souvent dans les cas où la police intervient, il n'est accordé que très-peu de temps pour effectuer l'essai. Pour cette

dernière raison nous devons mentionner une simplification du procédé, qui, d'après *v. Babo*, donnera des résultats tout à fait satisfaisants.

Quelques instruments sont nécessaires pour exécuter l'opération, nous en donnons d'abord la description :

1° Pour mesurer le beurre on se sert d'un tube de verre ouvert aux deux bouts, long de 0^m,075 et ayant dans toute son étendue un diamètre égal à 0^m,0045. L'une de ses extrémités, l'inférieure, est usée en biseau, et l'autre, la supérieure, perpendiculairement à l'axe. Un bouchon fixé solidement à l'extrémité d'un fil de fer et qui peut être déplacé avec facilité s'ajuste dans le tube et le ferme presque hermétiquement. Lorsqu'on veut se servir de cet instrument, on retire le bouchon vers l'extrémité supérieure, et, en le plongeant dans la motte de beurre, on le remplit avec cette substance ; pendant l'opération il faut avoir soin d'éviter d'entraîner de l'air entre les particules de beurre. Le tube porte une marque qui sert à indiquer la quantité de substance que l'on doit employer pour l'essai.

2° Un tube gradué fermé hermétiquement à une extrémité, long de 0^m,165 et ayant dans toute son étendue un diamètre égal à 0^m,0055 ; à l'extrémité inférieure il est divisé en 10 parties égales et de telle sorte que ces 10 parties correspondent exactement au volume du beurre qui remplit la mesure précédente jusqu'à la marque. Pour trouver ce volume, on amène le bouchon au niveau de la marque de la mesure, on remplit celle-ci avec de l'eau, on verse le liquide dans le tube que l'on veut graduer, on attend environ 1/2 minute, afin que toute l'eau se rassemble, et l'on indique le niveau de celle-ci avec un trait de lime ; on prend ce niveau au point qui correspond à la partie la plus basse du ménisque formé par le liquide. On divise en 10 parties l'espace qui se trouve au-dessous de cette marque et on les indique avec la lime. On fait également avec la lime 0^m,10 au-dessus de cette partie graduée une autre marque dont le but sera ultérieurement indiqué.

3° Le tube gradué s'adapte dans un tube de fer-blanc fermé par en bas de 0^m,015 plus court que le tube de verre, et juste assez large pour que ce dernier puisse y être introduit. L'extrémité supérieure de ce tube porte par l'intermédiaire de deux anneaux une anse de fil de fer mobile, de manière à ce que l'on puisse introduire ou retirer le tube de verre avec facilité ; cette disposition permet, en outre, lorsque le tube est suspendu au

moyen de l'anse, de placer l'appareil perpendiculairement. Le tube de fer-blanc est fixé à une tige de 2 mètres à 2^m,5 de long, et de 0^m,0225 de diamètre au moyen d'une forte corde ; celle-ci s'attache à un petit cylindre mobile ajusté à l'extrémité supérieure de la tige, de telle sorte qu'on peut imprimer au tube un mouvement circulaire sans que la corde s'enroule autour de la tige. L'extrémité inférieure de la tige est terminée en pointe.

Pour essayer le beurre au moyen de ces instruments, on remplit la mesure un peu au-dessus de la marque en la plongeant, comme on l'a déjà dit, dans la substance. On parvient, surtout lorsqu'on a affaire à des morceaux de beurre de peu d'épaisseur, à faire cette opération sans introduire de l'air dans le tube en enfonçant perpendiculairement celui-ci dans le beurre placé sur une assiette, jusqu'à ce que le bord du tube de verre arrive à se trouver au contact de cette dernière. Après avoir retiré l'instrument, on fait arriver le beurre un peu en dehors du bord du tube en le poussant au moyen du bouchon, on enlève de la même manière un deuxième morceau de beurre et l'on répète l'opération jusqu'à ce que le tube soit suffisamment rempli. On ferme l'orifice avec le doigt, on comprime le beurre avec le bouchon de manière à bien réunir toutes les parties, on enlève le doigt, on amène le bouchon exactement à la marque et l'on coupe ce qui dépasse l'extrémité du tube. On pose la mesure contenant le beurre sur le bord ouvert du tube gradué, avec le bouchon on pousse la substance dans celui-ci, et l'on racle sur le bord du tube ce qui reste encore adhérent au bouchon. Maintenant on remplit le tube jusqu'à la marque avec de l'éther pur et anhydre (pour préparer ce liquide on introduit 30 grammes de carbonate de potasse pur et fraîchement calciné dans 180 grammes d'éther pur du commerce, on agite et au bout de quelque temps on décante l'éther clair dans un flacon sec et bien propre, et on le conserve pour l'usage), on ferme hermétiquement l'extrémité ouverte avec le doigt, et, en agitant, on dissout le beurre dans l'éther. Toute la graisse entre en dissolution au bout d'une demi-minute, tandis que les impuretés, lait de beurre, eau et substances étrangères, que le beurre peut contenir flottent dans le liquide sous forme de flocons ou de gouttelettes. Si l'on abandonne le tube au repos, toutes ces impuretés se déposent complètement au fond du vase après environ 24 heures et forment une couche dont l'épaisseur peut être appréciée en lisant

les divisions du tube. On s'est assuré à l'aide d'expériences faites par d'autres moyens que chaque degré correspond assez exactement à 10 p. 100 d'impuretés, que celles-ci soient constituées par de l'eau ou par d'autres substances. Comme il est très-facile d'apprécier un demi-degré, on peut par conséquent de cette manière déterminer exactement à 5 p. 100 près la richesse en beurre.

Les espèces de beurre de moyenne qualité déposent une couche de 2 degrés; elles contiennent par conséquent 80 p. 100 de beurre et 20 p. 100 d'impuretés; pour de mauvaises espèces, qui pourraient encore être considérées comme susceptibles d'être vendues, cette couche ne devrait pas s'élever au-dessus de 2 degrés $\frac{1}{2}$ (75 p. 100 de beurre, 25 p. 100 d'impuretés); on a essayé des espèces dont les impuretés s'élevaient jusqu'à 3 et 3 degrés $\frac{1}{2}$ (70-65 p. 100 de beurre, 30-35 p. 100 d'impuretés), l'une d'elle a même indiqué 4 degrés, elle ne contenait par conséquent que 60 p. 100 de beurre.

Pour éviter le long repos qui aurait pour conséquence, surtout pour les recherches ordonnées par la police, de restreindre beaucoup sinon d'empêcher l'emploi de cette méthode, on se sert avec les meilleurs résultats de la force centrifuge. Comme la séparation des impuretés repose sur la différence qui existe entre le poids spécifique de la solution éthérée du beurre et celui des impuretés, et comme cette différence peut facilement être rendue à peu près 10 fois plus grande par l'emploi de la force centrifuge, la séparation peut par conséquent être effectuée dans un temps très-court d'une manière tout aussi complète que par un long repos.

Dans ce but, on ferme le tube avec un bouchon, et on introduit celui-là dans la boîte de fer-blanc décrite précédemment. On se rend dans un endroit libre, on enfonce un peu la pointe de la tige dans le sol et l'on fait mouvoir celle-là de manière à ce que la boîte de fer-blanc décrive un cercle horizontal autour de la tige. On accélère le mouvement de telle sorte que la rotation s'accomplisse en une demi-seconde, c'est-à-dire aussi rapidement que possible. Après environ 60 ou 80 rotations, on laisse la boîte arriver peu à peu à l'immobilité, on en retire le tube de verre et on lit le résultat obtenu. On répète cette opération et l'on observe si les deux résultats sont concordants. Si cela n'était pas (ce qui du reste arrivera rarement), on fait une nouvelle rotation. Maintenant les résultats obtenus sont certaine-

ment d'accord, et aussitôt qu'il en est ainsi, on peut être assuré que la séparation est complète, et considérer le résultat comme exact. On décante l'éther et, si c'est nécessaire, on soumet le résidu à d'autres essais chimiques, on recherche par exemple l'amidon, etc.

Les substances que jusqu'à présent on a trouvées dans le beurre *falsifié*, peuvent être divisées en les groupes suivants :

1° Eau. On emploiera en outre le borax et l'alun afin que ce liquide soit retenu plus facilement ;

2° Substances minérales en poudre : argile, gypse, craie, spath pesant ;

3° Substances organiques en poudre : amidon, farine, pulpe de pommes de terre, fromage blanc ;

4° Matières destinées à le colorer : rocou, safran, curcuma ;

5° Autres graisses.

Pour découvrir le *borax* et l'*alun*, on enlève la graisse en la dissolvant dans l'éther, on mélange avec de l'eau distillée la portion laissée par le dissolvant, on filtre, on évapore le liquide filtré et l'on cherche à produire les réactions de l'alumine, de l'acide sulfurique et de l'acide borique (voyez chap. III).

Les *substances minérales en poudre* se déposeront avec facilité au fond de la couche d'eau qui se trouve au-dessous de l'éther, et l'on pourra les reconnaître à leurs propriétés physiques et les essayer avec précision d'après le chap. III.

Les *substances organiques en poudre* apparaîtront en suspension dans le liquide lorsqu'on étendra la couche qui se trouve au-dessous de l'éther. La farine des céréales, la farine de pommes de terre, l'amidon, peuvent être reconnus à leur réaction sur la solution d'iode, ainsi qu'au moyen du microscope. Si l'on est assuré de l'absence de ces substances, on mélange le liquide avec un peu de soude caustique : le caséum se dissout en donnant un liquide visqueux un peu trouble duquel il peut être de nouveau séparé au moyen d'un acide. Si l'on évapore le liquide dans lequel la caséine est suspendue, et si l'on brûle le résidu, ce dernier dégagera une odeur désagréable de corne brûlée. La différence de poids qui existe entre le résidu sec et le résidu calciné donne le poids du caséum.

En agitant le beurre avec de l'eau bouillante ou de l'alcool faible on peut en enlever les *matières colorantes*.

On reconnaît le *curcuma* à la couleur plus foncée que prend le beurre lorsqu'on y ajoute quelques gouttes d'un alcali. La

matière colorante du rocou enlevée par l'alcool laisse lorsqu'on évaporé ce liquide un extrait rouge-jaune, qui devient bleu au contact d'une goutte d'acide sulfurique concentré.

Graisses. — Le saindoux, la graisse d'oie, etc., font partie de ces corps ; ce sont les moins faciles à découvrir, et il est impossible d'en déterminer la quantité à l'aide des moyens que nous connaissons. On obtient quelques renseignements en agitant le beurre avec de l'alcool à 80 p. 100 : ce liquide enlève les graisses très-fusibles et avec celles-ci les substances volatiles qui ont une odeur caractéristique, et au moyen desquelles un organe délicat de l'odorat peut reconnaître chaque graisse en particulier. Inutile de dire que ce procédé est très-incertain.

On rencontre maintenant très-fréquemment un *beurre fondu fabriqué de toutes pièces*. Il est composé de graisse de porc venant d'Amérique, et colorée avec un peu de jaune de safran ou de curcuma. Si l'on chauffe un beurre de ce genre, et si on le laisse refroidir, les matières colorantes sont décomposées ; tandis que le beurre pur reste jaune, la graisse colorée artificiellement prend une coloration brunâtre d'un vilain aspect. La différence qui existe entre l'odeur du beurre et celle d'un succédané de ce genre se manifeste également avec plus d'intensité sous l'influence de la chaleur. Si l'on expose pendant quelques heures à la lumière solaire, une petite quantité de beurre fondu véritable en le plaçant au-dessous d'un verre retourné, et en présence d'une bande de papier de tournesol bleu humide, celle-là deviendra rouge par suite de la formation d'une certaine proportion d'acide butyrique, phénomène qui n'aura pas lieu avec le succédané que l'on vient d'indiquer. Ajoutons encore que ce dernier n'a pas la structure granuleuse du beurre fondu.

§ 131. **L'axonge de porc** ou **saindoux** constitue maintenant un important article du commerce en gros, que l'on retire principalement de l'Amérique du Nord. Cette graisse est aussi fréquemment mélangée intimement avec de l'eau, et l'on y rencontrera jusqu'à 10 ou 12 p. 100 de ce liquide ; cette quantité pourra être complètement dissimulée au moyen d'une addition de 2 ou 3 p. 100 d'alun, et de 1 p. 100 de chaux caustique. En faisant fondre la substance et en la laissant refroidir, ces corps forment au-dessous de la graisse une couche dans laquelle ils peuvent facilement être reconnus et dosés.

§ 132. **Beurre de cacao.** — Depuis quelque temps on ren-

contre fréquemment dans le commerce du beurre de cacao mélangé avec d'autres graisses. D'après *Björklund*, on mélange dans un tube d'essai 4 grammes de la marchandise suspecte avec 8 grammes d'éther, on ferme le tube avec un bouchon, et l'on agite à la température de 8°. S'il y a de la cire, le mélange reste très-trouble, même lorsqu'on chauffe. Mais s'il est clair on le place, après qu'il a acquis la température de 18°, dans de l'eau ou dans un mélange réfrigérant à 0°, et l'on observe le temps qui s'écoule jusqu'à ce que le mélange devienne trouble. Pour que ce phénomène se produise, il doit s'écouler plus de 8 minutes.

Un mélange de beurre de cacao avec

5 de suif de bœuf se troubla en 8 minutes et redevint liquide à 22° C.					
10 — — — 7 — — — 25°					
15 — — — 5 — — — 27°,5					
20 — — — 4 — — — 28°,5					
Beurre de cacao pur — — 10-15 — — 19-20°					

Ce procédé ne saurait être regardé comme très-sûr.

CHAPITRE XXIII.

HUILES VOLATILES, BAUMES, EAUX AROMATIQUES ET MATIÈRES RÉSINEUSES.

§ 133. Parmi les substances étrangères que l'on mélange avec les huiles volatiles dans l'intention de tromper, on doit surtout nommer l'*alcool*, les *huiles grasses* et les *matières résineuses*. Mais indépendamment de ces corps, on rencontre d'autres *huiles volatiles* qui se vendent moins cher, comme par exemple l'essence de térébenthine, l'essence de romarin, etc.

Nous examinons d'abord la manière dont se comportent les huiles volatiles en général, pour passer ensuite aux cas particuliers.

1. *Alcool*. — Si ce liquide est en quantité un peu considérable, on le reconnaît en agitant l'huile avec de l'eau dans un tube gradué ; après quelque temps de repos, le volume de l'huile

aura diminué et celui de l'eau se sera accru par suite de l'absorption de l'alcool.

Borsarelli propose de remplir aux deux tiers avec l'huile un tube gradué, d'y projeter de temps en temps de petits morceaux de *chlorure de calcium sec*, de boucher et de placer le tout dans un bain-marie pendant 4 ou 5 minutes, en ayant soin d'agiter plusieurs fois. Le chlorure de calcium se dissout dans l'alcool, et la couche d'huile diminue d'une quantité qui correspond à la proportion de l'alcool. S'il y a seulement une petite quantité d'alcool, le chlorure de calcium devient humide et visqueux ; s'il n'y en a pas du tout, le chlorure de calcium n'éprouve aucune altération.

Bernouilli recommande de remplacer le chlorure de calcium par l'acétate de potasse, qui, employé de la même manière, se dissout dans l'alcool, mais qui reste inaltéré dans les huiles volatiles pures.

On a, par exemple dans l'huile volatile de bergamotte, découvert l'alcool en agitant l'essence avec de l'huile d'olive ; l'alcool se sépare, et l'huile volatile est dissoute par l'huile grasse : avec une essence pure, le mélange se fait plus facilement et d'une manière complète.

Pour découvrir l'alcool dans l'essence d'amandes amères, *Redwood* recommande d'ajouter à un petit échantillon de l'essence le double de son volume d'acide azotique ayant un poids spécifique égal à au moins 1,42. Si elle est pure, l'acide ne produit au commencement de l'expérience aucune réaction sur l'huile qui surnage, mais au bout de 2 ou 3 jours, elle se transforme en acide benzoïque cristallisé ayant une coloration jaunâtre. Si elle contient 8 p. 100 d'alcool, il se produit immédiatement un dégagement de vapeurs nitreuses. Lorsqu'on emploie un acide d'une densité de 1,5, ce phénomène a lieu même lorsqu'il n'y a que 3 p. 100 d'alcool.

Oberdorffer reconnaît la présence de l'alcool dans les huiles essentielles à la propriété que possède un mélange de ce genre, de former de l'acide acétique au contact de l'oxygène. Sur une assiette plate, il verse 10 à 12 grammes de l'huile à essayer, et il place au milieu un petit support en verre (le col d'une fiole à médecine), sur lequel il pose un verre de montre avec 25 ou 50 centigrammes de noir de platine. Il recouvre le tout avec une cloche de verre. Une bande de papier de tournesol fixée au-dessus du verre de montre devient promptement rouge dans le cas

cù l'essence renferme de l'alcool, et il est également possible de reconnaître à leur odeur les vapeurs d'acide acétique. On peut aussi, après avoir ajouté au produit de cette opération du carbonate de soude, évaporer et chauffer le résidu sec avec un peu d'acide arsénieux : il se produit alors, même en présence de très-petites quantités d'alcool, une odeur de cacodyle facilement reconnaissable.

2. On reconnaît la présence de *l'esprit de savon* à la mousse abondante qui se forme lorsqu'on agite l'huile. En ajoutant un acide il se sépare une graisse (quelquefois solide), et le liquide qui se trouve au-dessous de l'huile contient, indépendamment de l'acide, l'alcali du savon.

3. Les *huiles grasses* rendent les huiles volatiles un peu plus épaisses ; par l'agitation il se forme des bulles d'air qui demeurent facilement adhérentes à la surface d'une huile ainsi falsifiée. Une huile volatile mélangée avec 8 fois son volume d'alcool à 40° Baumé se dissout entièrement, mais si elle est additionnée d'une huile grasse (à l'exception de l'huile de ricin qui est soluble dans l'alcool), on le reconnaît parce que celle-ci se sépare du mélange.

D'après *Draper*, on pourra aussi découvrir la présence de *l'huile de ricin*, en laissant évaporer sur un verre de montre l'huile volatile suspecte, jusqu'à ce que son odeur ait disparu, et en ajoutant au résidu quelques gouttes d'acide azotique. Lorsque la réaction de cet acide sur l'huile est terminée, l'addition d'une petite quantité de carbonate de soude doit donner naissance à l'odeur caractéristique de l'acide œnanthylrique. — Cependant, comme il est presque impossible d'éviter qu'il ne reste des traces de l'huile volatile, l'odeur de l'acide œnanthylrique n'est peut-être pas toujours suffisamment caractéristique.

Une huile volatile mélangée avec une huile grasse donne sur du papier blanc une tache qui ne disparaît pas par l'action de la chaleur.

4. Une essence qui renferme de la *résine* laisse également sur le papier une tache, qui peut en être facilement enlevée par l'alcool, mais qui persiste si l'on a affaire à un mélange avec une huile grasse.

5. La falsification avec *d'autres huiles volatiles* de moindre valeur est souvent très-difficile à reconnaître.

On a récemment indiqué deux réactions au moyen desquelles les huiles volatiles peuvent être séparées en deux groupes.

On sait qu'une partie de ces huiles ne renferme pas d'oxygène, mais que ce corps entre dans la composition du plus grand nombre des essences. D'après *Hoppe*, on reconnaîtra de la manière suivante si une huile appartient à l'un ou à l'autre groupe.

Lorsqu'on fait bouillir pendant quelques minutes dans un tube d'essai une toute petite quantité (un petit fragment gros comme une tête d'épingle), de *nitroprussiate de cuivre* parfaitement desséché (pour préparer ce corps on précipite un sel soluble de cuivre avec du *nitroprussiate de soude*, on rassemble et on lave le précipité sur un filtre, et on dessèche à 100° centigrades) avec quelques gouttes d'une huile volatile, et lorsqu'on abandonne le tout au repos, il se produit, si l'on a affaire à une huile non oxygénée, notamment à l'essence de *térébenthine*, un précipité vert ou vert-bleu, mais l'huile qui surnage est incolore ou faiblement colorée en jaune. Dans les huiles oxygénées qui ne sont pas mélangées avec les huiles de l'autre groupe, le *nitro-prussiate de cuivre* devient noir, vert ou brun, et l'huile qui surnage prend une coloration plus foncée, elle devient jaune foncé, brun-jaune, ou brun-vert.

Les essences d'orange, de *néroli*, de baies de *genièvre*, de *citron*, de *sabine*, de *moutarde* et d'*amandes amères* se comportent comme l'essence de *térébenthine*. Les essences de *carvi*, de *fenouil*, de *lavande*, de *menthe crépue*, de *menthe poivrée*, de *mélisse*, de *marjolaine*, de *sauge*, d'*absinthe*, de *semen-contra*, de *girofle*, de *cajeput*, de *sassafras*, de *cannelle* et de *rue* donnent l'autre réaction.

Les huiles volatiles ne peuvent pas à l'aide du réactif suivant être séparées en les deux groupes que l'on vient de nommer.

Greville Williams a trouvé que lorsqu'on prend une feuille de papier préalablement humectée avec une solution d'*acétate de plomb*, puis noircie en l'exposant au-dessus d'un courant d'*hydrogène sulfuré*, et que l'on y fait goutter certaines huiles essentielles, celles-ci en s'évaporant blanchissent le papier; mais il en est d'autres qui ne produisent pas cet effet.

Le papier serait blanchi par les essences de *térébenthine*, de *menthe*, de *lavande*, et, d'après *Overbeck*, par l'essence de *romarin*. Il n'en serait pas de même avec les essences d'orange, d'*anis*, de *cannelle*, et, d'après *Overbeck*, pour les essences de *citron*, de *sabine*, de *bergamotte*, de *cajeput*, de baies de *genièvre* et de *thym*.

Par conséquent, cette propriété n'est pas précisément en

connexion avec la présence de l'oxygène dans les huiles ; l'ozone, oxygène actif contenu mécaniquement dans l'huile et qui se forme dans l'essence de térébenthine par l'influence de la lumière et l'agitation avec l'air atmosphérique, semble jouer ici un certain rôle. A cette question se rattache celle de savoir si l'ancienneté, la méthode de conservation, la nature de la lumière qui éclaire pendant l'expérience n'exercent pas elles-mêmes une grande influence sur le résultat.

§ 134. Les **cas spéciaux** sur lesquels l'attention a été surtout attirée sont les suivants :

1. On ajoute quelquefois à l'essence de *néroli* (huile volatile de fleurs d'oranger) de l'essence dite de petit-grain (préparée avec les calices et les boutons à fleurs des orangers), parce que celle-ci a une valeur moindre. On reconnaîtra cette falsification en dissolvant dans l'eau un morceau de sucre imprégné avec l'huile suspectée : si l'essence de petit-grain est présente, elle communique une saveur amère au liquide ainsi obtenu (?).

2. L'essence de roses contient quelquefois du *blanc de baleine*, indépendamment des substances nommées précédemment. En plongeant dans de l'eau à 25° centigrades le petit flacon qui renferme le mélange, l'huile volatile se liquéfie et le blanc de baleine se dépose ; outre cet essai, on recherchera, comme il est dit plus haut, la présence des graisses. Si, comme cela arrive aussi fréquemment, les flacons contiennent une *gelée transparente*, qui est seulement imprégnée et recouverte avec de l'essence de roses pure, on se sert également de la chaleur pour découvrir cette fraude, et dans ce cas la température de la main est bien suffisante. L'huile volatile de *géranium* est aussi employée pour falsifier l'essence de roses. Lorsqu'on mélange à parties égales de l'essence de roses et de l'acide sulfurique anglais, l'odeur de rose conserve toute sa pureté ; l'huile de *géranium* traitée par le même acide acquiert une odeur très-forte et désagréable, de telle sorte qu'on peut par ce moyen reconnaître avec assez de certitude un mélange des deux essences. L'essence de bois de Rhodes qui sert aussi pour falsifier l'essence de roses, est, de même que celle de *géranium*, brunie par l'acide sulfurique, tandis que l'essence de roses pure n'est pas colorée. On peut aussi reconnaître de la manière suivante la présence de ces deux essences : on place deux verres de montre sur une assiette, dans l'un on verse une certaine quantité de l'essence de roses que l'on suppose mélangée, dans

l'autre un peu d'iode et l'on recouvre le tout avec une cloche de verre ; si les essences en question ont été ajoutées à l'essence de roses, celle-ci est très-rapidement colorée en brun ou en noir par l'iode qui s'évapore, tandis que la coloration de l'essence de roses pure n'est pas modifiée.

3. L'essence de cannelle est souvent mélangée avec de l'essence de girofle ; *Ulex* essaye de la manière suivante : l'essence de cannelle véritable répand, lorsqu'on la chauffe, une vapeur ayant une odeur douce et suave. Lorsque l'essence de girofle est présente, cette vapeur est piquante et excite la toux.

L'essence de cannelle véritable ne fait pas effervescence avec l'acide azotique fumant, mais elle cristallise ; le premier phénomène se produit avec l'essence de girofle et il reste une huile brun-rouge.

L'essence de cannelle contenant de l'essence de girofle traitée par une lessive de potasse très-concentrée se solidifie, ce qui n'a pas lieu avec l'essence de cannelle pure.

Une ou deux gouttes d'essence de cannelle dissoutes dans l'alcool se colorent en brun pur, lorsqu'on ajoute quelques gouttes de solution de perchlorure de fer. L'essence de girofle traitée de la même manière devient bleue, si elle est fraîche, et verte, si elle est ancienne, le mélange des deux donne une couleur entre le bleu et le vert.

4. L'huile de pétrole se rencontrait autrefois plus fréquemment que maintenant mélangée avec de l'essence de térébenthine ou de l'huile de goudron ; d'après *Saladin* cette falsification peut être reconnue en broyant l'huile suspecte avec 10 ou 15 centigrammes d'iodure de potassium et un peu d'eau. Si l'huile de pétrole renferme de l'essence de térébenthine, l'eau devient immédiatement jaune ou couleur orange, phénomène qui n'a pas lieu si l'essence de térébenthine est absente. A l'aide de ce moyen on pourra découvrir 1/30 d'essence de térébenthine.

Si l'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec à travers un échantillon de pétrole contenu dans un tube de verre bien refroidi à l'extérieur (entouré avec de la neige ou un mélange de sel de Glauber et d'acide chlorhydrique), et si le liquide essayé renferme seulement quelques centièmes d'essence de térébenthine, il se sépare promptement, et surtout après un repos de plusieurs heures à une basse température, des cristaux de la substance désignée sous le nom de camphre

artificiel ; ces cristaux ne se forment pas dans l'huile de pétrole pure.

(Pour l'essai de l'huile de pétrole, voyez chap. XXIV, matières employées pour l'éclairage.)

L'essence de térébenthine peut aussi à l'aide de ce moyen être découverte dans l'*huile volatile de succin*.

5. Le nitrobenzol, succédané de l'*essence d'amandes amères* et auquel on a donné le nom d'essence de mirbane, est vendu dans le commerce à la place de celle-là. Il est vrai que l'odeur de ce produit n'est pas tout à fait la même que celle de l'essence d'amandes amères ; toutefois la différence est si petite qu'elle ne peut être appréciée que par des personnes exercées. L'essence de mirbane n'est pas seulement vendue à la place de l'essence d'amandes amères, on l'ajoute aussi à cette dernière dans l'intention de tromper.

Pour reconnaître avec certitude cette falsification, on peut, d'après *Maisch*, se servir de la réaction produite par la solution alcoolique de potasse sur le nitrobenzol. Tandis que l'essence d'amandes amères véritable se transforme au contact de ce réactif en acide benzoïque qui s'unit à la potasse, le nitrobenzol soumis à la même influence, se convertit en une résine d'un brun foncé, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool ou l'éther, qui s'en sépare sous forme de cristaux jaunes et à laquelle *Zinin*, son inventeur, a donné le nom d'azoxybenzide.

L'expérience est conduite de la manière suivante : on dissout environ 1 gramme de l'huile suspecte dans 8 grammes d'alcool, on ajoute 1 gramme d'hydrate de potasse, on chauffe le tout jusqu'à ce que les deux tiers de l'alcool soient expulsés, et l'on met de côté. Si l'essence d'amandes amères était pure, on n'a qu'un liquide jaune-brun sans aucun dépôt cristallin et qui peut se mêler avec l'eau en donnant une liqueur claire. Mais si elle renfermait du nitrobenzol, on trouve, suivant le degré de la falsification, une quantité plus ou moins considérable d'une substance cristalline dure et de couleur brune, et le liquide alcalin qui s'y trouve mélangé est incolore.

Le procédé de *Dragendorf* est un peu différent. Un globule de sodium introduit dans de l'essence d'amandes amères pure se recouvre d'une masse floconneuse blanche et en même temps il se produit un dégagement gazeux très-faible, qui est plus intense lorsqu'on ajoute de l'alcool ; il se produit aussi dans ce cas des flocons de couleur blanche. Le nitrobenzol traité de la

même manière ne donne naissance presque à aucun dégagement gazeux et il ne se forme pas de flocons ; mais s'il y a seulement une petite quantité d'alcool, il se dégage un gaz et le liquide devient brun, noir et épais. Lorsqu'on a affaire à une essence d'amandes amères qui contient du nitrobenzol, il suffit d'y ajouter une petite quantité d'alcool et de sodium pour obtenir, outre le dégagement gazeux, des flocons jaunes ou bruns suivant la quantité du corps étranger.

D'après *R. Wagner*, le procédé suivant, basé sur la facile solubilité de l'essence d'amandes amères dans une solution aqueuse de bisulfite de soude, dans laquelle l'essence de mirbane est insoluble, peut être employé pour déterminer quelle quantité de cette dernière se trouve contenue dans un mélange des deux essences :

On mesure exactement 5 centimètres cubes de l'essence à analyser, on les introduit dans un flacon et l'on y ajoute 35 à 40 centimètres cubes de solution de bisulfite de soude ayant une densité d'au moins 1,225 (28° Baumé) ; on agite fortement, on ajoute assez d'eau pour faire 50 centimètres cubes, et l'on verse le tout, après avoir agité, dans une burette graduée, où l'on abandonne le liquide jusqu'à ce que l'essence de mirbane se soit séparée, à la surface de la solution plus dense, sous forme d'une couche huileuse dont on détermine le volume. Si l'on mesure le volume de l'essence de mirbane avec une pipette graduée en dixièmes de centimètre cube, on peut évaluer la falsification à 1 ou 2 centièmes près. Pour diminuer la consistance de l'huile et faciliter le rassemblement des gouttelettes en une couche huileuse, il peut être utile d'ajouter exactement 5 centimètres cubes de benzine ou d'huile de schiste légère dont on tient ensuite compte.

6. On rencontrera le *baume du Pérou falsifié* avec de l'huile de ricin et du baume de copahu. D'après *Ulex*, pour reconnaître la première, on mélange 10 gouttes du baume à essayer avec 20 gouttes d'acide sulfurique concentré : il doit se former une résine cassante non poisseuse (si le baume ne contient pas d'huile de ricin). S'il y avait du baume de copahu, le même acide employé de la même manière dégagerait une odeur d'acide sulfureux. Si l'on distille le baume du Pérou en le chauffant dans un bain d'acide sulfurique (à 190° centigrades), il fournit un liquide qui, si l'on a affaire à un produit pur, se solidifie tout entier, et qui, mélangé avec de la potasse caustique, ne

laisse aucune gouttelette huileuse. S'il reste de l'huile, on enlève le liquide salin, et l'on ajoute à celle-là un peu d'iode : ce corps donnera lieu à une explosion, si le produit de la distillation renferme de l'huile de copahu.

§ 135. Les **eaux distillées** ou *eaux aromatiques* sont, comme on le sait, des dissolutions aqueuses d'huiles essentielles qui pendant la distillation ont été entraînées avec la vapeur d'eau. Dans ce cas on rencontrera aussi des eaux aromatiques mélangées avec d'autres de moindre valeur. Si l'on ne peut pas avoir une grande confiance dans les moyens employés pour distinguer les huiles volatiles, ceux que l'on connaît pour les eaux distillées sont encore moins certains. Toutefois l'observation suivante mérite notre attention. Les eaux, notamment l'eau de fleurs d'oranger, contiennent du cuivre et du plomb qui pro-

viennent des estagnons dans lesquels on les transporte ; les estagnons sont des vases en cuivre mince, soudé et souvent mal étamé. En concentrant l'eau et faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans le liquide évaporé au quart, on peut reconnaître ces métaux.

§ 136. **Matières résineuses** (gemmes, térébenthines, résines, goudrons, etc.).

On peut à l'aide du procédé suivant (1), indiqué par *Maxwell Lyte*, déterminer la proportion de l'eau et des matières étrangères qui se trouvent

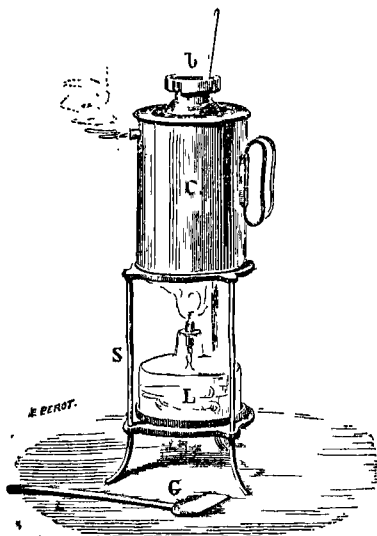


Fig. 65.

mélangées avec les produits résineux.

¹ La description de ce procédé et les figures représentant l'appareil sont extraites d'une notice qui nous a été communiquée par notre habile constructeur, *M. Salleron*. (Note du traducteur.)

Ce procédé est basé sur ce fait, que presque toutes les matières résineuses sont solubles dans les hydrocarbures liquides (essence de térébenthine, benzine, huiles de schiste et de pétrole), et qu'après leur dissolution, il est facile de séparer par décantation ou par filtration l'eau et les substances étrangères avec lesquelles elles sont mélangées.

L'appareil nécessaire pour effectuer un essai de ce genre, et que son inventeur désigne sous le nom de *rytinimètre* (mesure des résineux), se compose des objets suivants :

1° Une petite chaudière A (*fig. 66*) dans laquelle se fait la dissolution de la substance.

2° Un bain de vapeur (*fig. 65*) C dans lequel on chauffe la chaudière A au moyen de la lampe à alcool L.

3° Un flacon B (*fig. 66*) portant un trait de jauge, avec lequel on mesure d'abord les 100 grammes du dissolvant (essence de térébenthine, benzine, pétrole, suivant la nature de la substance essayée) nécessaires pour l'opération, et qui sert ensuite à recueillir le produit de la filtration du mélange de la substance et du dissolvant à travers le filtre *b*.

4° Un petit tube de verre *t* (*fig. 66*) pouvant s'adapter au moyen d'un bouchon de caoutchouc à la tubulure *a* de la chaudière et servant à y insuffler de l'air pour faciliter la filtration.

5° Un tube de verre T (*fig. 67*) qui peut être ajusté sur le col du flacon B et qui sert à mesurer l'eau contenue dans la matière essayée.

6° Un support S (*fig. 65, 66 et 67*) dont l'usage sera indiqué ultérieurement.

7° Une cuiller en métal G (*fig. 65*) pour prendre l'échantillon

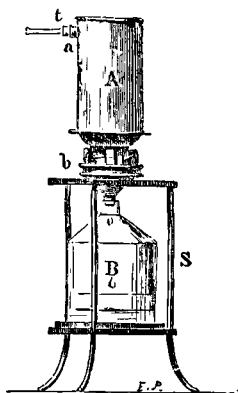


Fig. 66.

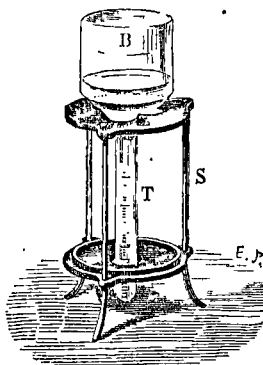


Fig. 67.

de la substance à essayer, et enfin deux disques métalliques pour découper de grandeur convenable les rondelles de flanelle qui constituent le filtre *b* (fig. 66).

Si maintenant on veut, à l'aide de cet appareil, déterminer l'eau et les matières solides étrangères contenues, par exemple, dans une *gemme* (térébenthine brute), on procède comme il suit :

On commence par prendre un échantillon de *gemme* du poids de 100 grammes : pour cela, on place sur l'un des plateaux d'une balance la chaudière *A*, dont la tubulure *a* a été fermée à l'aide d'un petit bouchon de liège, puis à côté le filtre *b* muni de sa rondelle de flanelle ; on rétablit l'équilibre en mettant des poids en quantité suffisante dans l'autre plateau, puis on ajoute sur le même plateau un poids de 120 grammes ; cela fait, on rétablit de nouveau l'équilibre en introduisant dans la chaudière *A* l'échantillon de *gemme* au moyen de la cuiller *G*.

Les 100 grammes de *gemme* étant ainsi pesés et introduits dans la chaudière, on mesure dans le flacon *B* 100 grammes d'essence de térébenthine, en faisant coïncider le niveau du liquide avec le trait de jauge que porte le flacon, et on les verse dans la chaudière ; celle-ci est alors introduite dans le bain de vapeur *C* contenant environ 1 centimètre de hauteur d'eau et placé sur le support *S* (fig. 65). On porte l'eau du bain de vapeur à l'ébullition en la chauffant à l'aide de la lampe *L*, et on facilite la dissolution de la *gemme* en remuant le mélange à l'aide d'une baguette de verre.

Lorsque la *gemme* est complètement dissoute, on retire la chaudière du bain de vapeur, on recouvre son orifice avec une rondelle de flanelle que l'on a découpée entre les deux disques de fer-blanc et que l'on serre au moyen du couvercle *b* (fig. 65), puis on retourne la chaudière sur le support *S* au-dessus du flacon *B* (fig. 66) qui doit recevoir le produit de la filtration. On remplace le bouchon de liège qui fermait la tubulure *a* de la chaudière par le tube de verre *t*, et on insuffle de l'air par ce tube pour faciliter la filtration lorsque celle-ci est trop lente. Il peut arriver que les pores du filtre se trouvent bouchés par les matières terreuses que contient la *gemme*, et que par suite la filtration s'arrête ; on remédie à cet inconvénient en aspirant un peu par le tube *t* et en soufflant ensuite comme précédemment. Lorsque la filtration est achevée, on ajoute encore par la tubulure *a* une petite quantité d'essence pour dissoudre les dernières

parties de gomme qui peuvent rester dans la chaudière ; on agite cette dernière et l'on fait de nouveau écouler le liquide à travers le filtre *b*.

Lorsque cette deuxième filtration est terminée, toute l'eau que pouvait renfermer la gomme et la dissolution de la gomme pure dans l'essence de térébenthine se trouvent superposées dans le flacon B (*fig. 66*) ; pour mesurer facilement la quantité d'eau contenue dans ce vase, on le bouche avec le tube T et on le retourne sur le support S (*fig. 67*). L'eau, à cause de sa plus grande densité, se rassemble au fond du tube T, et il est facile de lire le nombre de centimètres cubes et de demi-centimètres cubes occupés par ce liquide. Ce nombre indique en centièmes et en demi-centièmes la quantité d'eau contenue dans la gomme.

Toutes les matières solides qui se trouvaient mélangées avec la gomme sont restées après la filtration sur le filtre *b* dans la chaudière A, on n'a plus maintenant qu'à en déterminer le poids. Dans ce but, on remplace le bouchon de caoutchouc qui se trouve fixé à la tubulure *a* par le bouchon de liège qui la fermait lors de la première pesée, puis on remet la chaudière sur le plateau de la balance ; on enlève le poids de 100 grammes contenu dans l'autre plateau, mais on y laisse la tare de l'instrument ; s'il y a équilibre, c'est que la gomme ne renfermait pas de matières solides étrangères ; si l'équilibre n'existe plus, on le rétablit en ajoutant des poids en quantité convenable. Le nombre de grammes et de fractions de gramme qu'il a fallu ajouter exprime en centièmes et en fractions de centième la quantité des matières solides contenue dans la gomme.

Supposons que dans l'opération destinée à faire connaître la proportion de l'eau, on ait trouvé que le liquide occupe dans le tube 4 grandes divisions et une petite, cela indique immédiatement que l'échantillon analysé renferme 4 1/2 p. 100 d'eau. Si maintenant, après avoir retiré le poids de 100 grammes (en laissant la tare), il est nécessaire d'ajouter dans le même plateau pour rétablir l'équilibre 10^{gr,5}, on en conclut que la gomme contient 10,5 p. 100 de matières étrangères solides ; cette quantité ajoutée aux 4,5 p. 100 d'eau donne 15 p. 100, et si de 100 grammes, poids brut de l'échantillon, on retranche 15 p. 100, on trouve que la gomme soumise à l'essai ne renferme en définitive que 85 p. 100 de gomme pure.

S'il s'agissait d'essayer, non plus une gemme, mais une résine, une colophane, un asphalté, un bitume ou un goudron, on opérerait de la même manière, seulement il faudrait avoir soin de choisir le liquide dans lequel ces matières sont le plus solubles, comme, par exemple, la benzine ou l'essence de pétrole.

CHAPITRE XXIV.

MATIÈRES SOLIDES, LIQUIDES ET GAZEUSES EMPLOYÉES POUR L'ÉCLAIRAGE.

§ 137. — La question technique la plus importante et la plus fréquemment soulevée, qui doit être résolue par l'essai d'une substance destinée à l'éclairage, est celle qui concerne le pouvoir éclairant de cette dernière. Si, lorsqu'il s'agit d'essayer des combustibles, la composition chimique met à même de tirer une conclusion sur l'effet calorifique, il n'en est pas ainsi lorsqu'on a affaire à des substances destinées à l'éclairage. C'est pourquoi l'analyse chimique de ces corps ne convient pas pour le but que nous nous proposons. L'analyse élémentaire notamment ne peut pas donner des renseignements suffisants. Toutefois, dans quelques cas particuliers, on pourrait à l'aide de cette méthode de recherche arriver à savoir si, par exemple, une huile brûle en produisant des fuliginosités, ou bien pourquoi ce phénomène a lieu, et les deux problèmes seront résolus si l'on a découvert que la proportion du carbone contenu dans cette huile s'élève beaucoup au-dessus de celle des autres éléments; l'analyse élémentaire pourrait aussi convenir pour des questions analogues d'une importance moins grande.

La détermination du point de fusion des matières éclairantes solides et de la facilité plus ou moins grande avec laquelle celles-ci cristallisent, et la détermination du point d'ébullition et du degré de fluidité des substances liquides sont des problèmes d'une utilité pratique immédiate qui peuvent être résolus à l'aide d'un essai technique.

Comme les gaz employés pour l'éclairage sont toujours des

mélanges 1° de gaz combustibles éclairants, 2° de gaz combustibles peu éclairants et 3° de gaz non combustibles, on peut avoir à déterminer à combien s'élève la quantité de chaque élément en particulier, bien que la nature d'une telle recherche s'oppose à ce que l'on puisse la considérer comme une opération technique. La gazométrie, c'est-à-dire l'analyse des gaz, par les méthodes qu'elle emploie ainsi que par les principes sur lesquels elle est basée, s'écarte du but et des limites d'un guide de recherches chimico-techniques; c'est pour cela que nous omettons de la décrire et que nous renvoyons pour les faits qui la concernent aux ouvrages suivants :

1° *Robert Bunsen*: Méthodes gazométriques, traduction de *Th. Schneider*, Paris, 1858, et 2° *J. Schiel*: Anleitung zur organischen Analyse und Gasanalyse. Erlangen, 1860.

La principale opération que l'on a à faire, lorsqu'on veut essayer une matière destinée à l'éclairage, est par conséquent la détermination du pouvoir éclairant et, sauf quelques modifications peu importantes, elle s'effectue de la même manière pour chaque espèce de matière; d'autres questions qui se rapportent aux recherches de ce genre seront traitées à la fin du chapitre à propos de chaque substance en particulier.

§ 138. Détermination du pouvoir éclairant par la photométrie.

L'essai de l'effet utile d'un gaz, d'une huile ou d'une graisse employés pour l'éclairage ne peut être que comparatif, c'est-à-dire que l'on peut seulement arriver à savoir de combien l'effet produit par une substance éclairante est supérieur ou inférieur à celui d'une autre substance. Mais la qualité d'une matière destinée à l'éclairage, c'est-à-dire son pouvoir éclairant, dépend 1° de l'intensité de la lumière qu'elle fournit comparativement à une autre, 2° de la quantité de matière qui est employée dans un temps donné pour produire cette intensité. L'effet utile d'une substance éclairante est donc d'autant plus grand que l'intensité de la lumière est elle-même plus considérable et que la quantité de matière employée est plus petite; il est, par conséquent, égal à l'intensité de la lumière divisée par la quantité de substance employée.

Pour des matières solides ou liquides, cette dernière quantité peut être très-simplement trouvée en pesant avant l'expérience la substance éclairante et en déterminant de nouveau le poids de celle-ci après une combustion d'une durée déterminée. Pour

les gaz on mesure le volume employé dans un temps également déterminé.

Dans les expériences photométriques, il est un fait auquel il faut faire beaucoup attention, c'est que l'intensité de la lumière que donne une flamme dépend non-seulement de la substance et de la consommation, mais aussi de l'appareil dans lequel celle-là est brûlée. Ainsi, par exemple, les effets produits par les diverses formes de becs employés pour l'éclairage au gaz sont tout à fait différents. La forme de la lampe dans laquelle une huile est brûlée doit aussi être prise en considération, et l'effet produit par la substance d'une bougie dépend également du diamètre de celle-ci et de la grosseur de la mèche. Par conséquent, pour essayer d'une manière complète la valeur d'une matière éclairante, on doit exécuter les expériences en brûlant les liquides et les gaz dans des appareils différents et en employant les substances solides sous des formes également différentes.

On détermine l'intensité de la lumière à l'aide des instruments qui sont connus sous le nom de *photomètres*.

Ces instruments sont basés sur le principe de physique suivant : l'intensité avec laquelle une surface est éclairée est en raison inverse du carré de la distance entre cette surface et la source lumineuse. Les degrés d'intensité lumineuse de deux sources de lumière, qui sont inégales, ne peuvent être rendus comparables qu'en faisant varier les distances entre celles-ci et la surface qui reçoit la lumière, jusqu'à ce que les effets produits par les deux corps éclairants soient égaux, et en mesurant ensuite les distances.

Par conséquent, si deux lumières, dont l'une est éloignée de 2 décimètres d'une surface blanche, et l'autre de 3 décimètres, éclairent cette surface avec une intensité tout à fait semblable, l'intensité lumineuse de l'une est $= 2^2 = 4$, tandis que celle de l'autre est $= 3^2 = 9$. Pour trouver les intensités lumineuses, il suffit de placer les deux flammes à une distance telle qu'elles envoient sur la surface qui leur est opposée une égale quantité de lumière, de mesurer les distances et de les élever au carré. Afin de pouvoir apprécier à quel moment les deux flammes éclairent la surface avec une égale intensité, on se sert des photomètres.

Le photomètre le plus ancien et le plus simple est celui de Rumford (*fig. 68*). A une distance de 7 ou 8 centimètres de l'é-

cran CD est fixée une tige de fer *s* ronde et un peu noircie ; en face de celle-ci, on dispose les deux flammes L et I, de telle sorte que les deux ombres de la tige produites par chacune d'elles sur l'écran se trouvent rapprochées l'une de l'autre. Lorsque ces ombres *a* et *b* (pénombres) paraissent également foncées, c'est-à-dire lorsque l'ombre produite par la lumière L

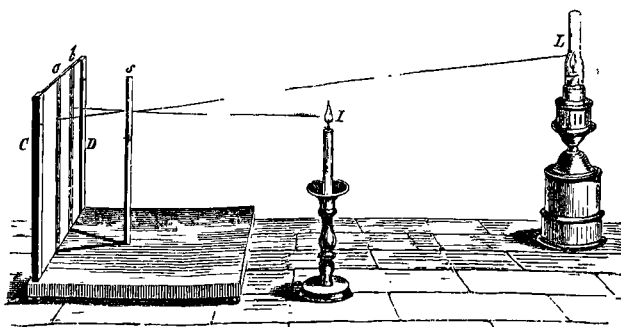


Fig. 68. .

est devenue par l'action éclairante de la flamme I tout aussi claire que celle qui correspond à la flamme I, laquelle est éclairée par L, les intensités lumineuses avec lesquelles les deux flammes éclairent l'écran sont égales entre elles. Le plus ordinairement on emploie pour recueillir les ombres une grande feuille de papier blanc, et on juge de leur intensité en se plaçant du même côté que les lumières. Dans ce cas on doit conseiller de regarder l'écran aussi perpendiculairement que possible ; mais il vaut mieux tendre un papier transparent sur un châssis et y projeter les deux ombres. Un observateur placé derrière le châssis avec une lumière trouve facilement en rapprochant ou en éloignant celle-ci si les deux ombres disparaissent tout à fait en même temps, c'est-à-dire si elles sont également foncées.

Un autre photomètre qui repose aussi sur des principes très-simples est celui de *Ritchie* (fig. 69). AB est une boîte de bois longue noircie extérieurement et intérieurement et munie à chacune de ses extrémités d'une ouverture demi-circulaire ; Cest un prisme recouvert de papier blanc, D est une pyramide tronquée, fixée sur le couvercle BB et dans la paroi supérieure

de laquelle est pratiquée une petite ouverture; dans le couvercle BB, il y a aussi une ouverture circulaire un peu plus grande; ces deux orifices sont disposés perpendiculairement l'un au-dessus de l'autre et de telle sorte que l'angle de C coïncide avec leurs diamètres. Les lumières à comparer sont placées de telle

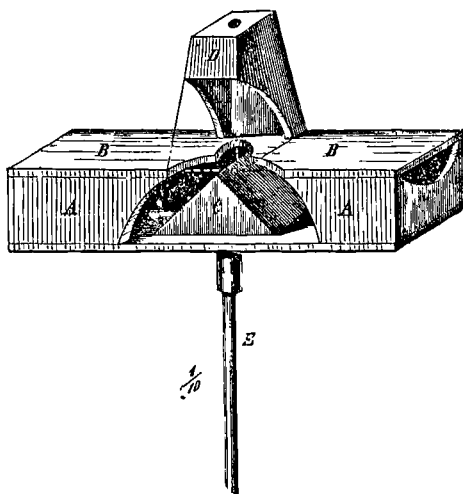


Fig. 69.

sorte qu'elles éclairent le prisme C à travers les ouvertures circulaires des extrémités. On déplace sur une table horizontale l'une des lumières jusqu'à ce que les deux faces de C paraissent éclairées avec la même intensité. Des erreurs sont facilement occasionnées par la différence de couleur des deux lumières, laquelle a pour conséquence de donner aux deux surfaces réfléchissantes des colorations différentes.

Le photomètre *Bunsen* a été construit avec différentes modifications; la disposition que *Wright* a donnée à cet instrument est très-fréquemment employée dans les fabriques de gaz.

Sur les supports verticaux *s, s* (fig. 70), repose la tringle *aa* ayant environ 2^m,50 à 3 mètres de longueur; le support de droite *s* est muni à son extrémité supérieure d'un bec de gaz *n* (si l'on doit mesurer le pouvoir éclairant d'un gaz), qui reçoit le gaz par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc *b*, et après avoir

traversé un compteur exact ; le volume du gaz est par conséquent mesuré. A l'autre extrémité *a* de la tringle est placée la bougie *m* qui doit servir de type. Entre les deux flammes qui doivent être comparées se trouve une coulisse *c* que l'on peut faire mouvoir sur *a* à droite ou à gauche et qui porte un écran *d*. La coulisse *c* et l'écran sont représentés (*fig. 71*) dans des proportions un peu plus grandes.

L'écran est formé d'une feuille de papier portant en son milieu une tache *b* ronde, faite avec une solution de blanc de baleine dans l'huile de pétrole et un peu plus transparente que le reste du papier. En admettant que les deux flammes aient des pouvoirs éclairants tout à fait égaux, la tache *b* ne paraîtra pas plus claire à droite qu'à gauche, aussitôt que l'écran sera placé en *g*, exactement au milieu de la distance qui sépare les deux flammes. Mais si on recule l'écran à

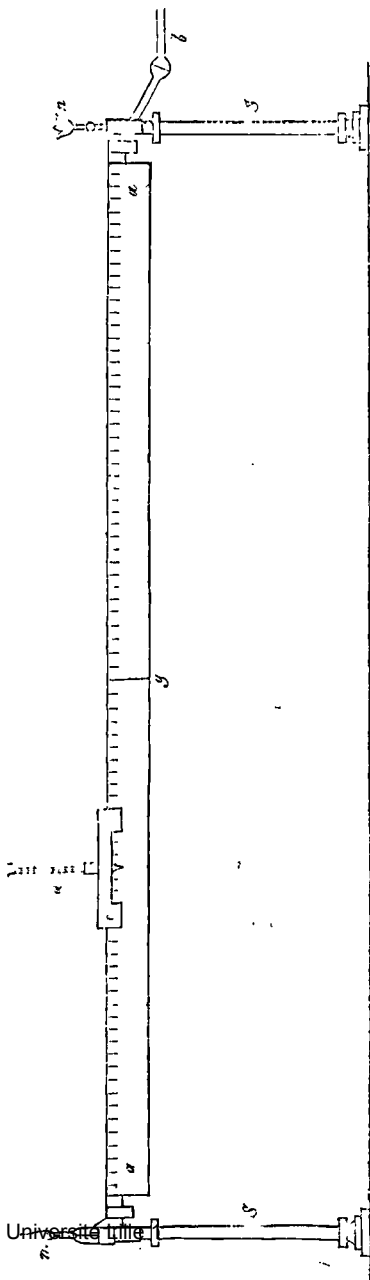


Fig. 70.

droite vers n , la tache comparée au reste de la surface du papier paraît plus foncée, lorsqu'on la regarde de ce côté et plus claire lorsqu'on l'observe du côté de m . On a par conséquent dans l'aspect de la tache un moyen pour comparer entre elles les intensités de deux flammes; si, par exemple, la distance de d à m était = 2, celle de d à n = 3, et si l'on ne reconnaissait plus la tache b ni d'un côté ni de l'autre, les intensités lumineuses de n et m seraient entre elles comme 4 à 9.

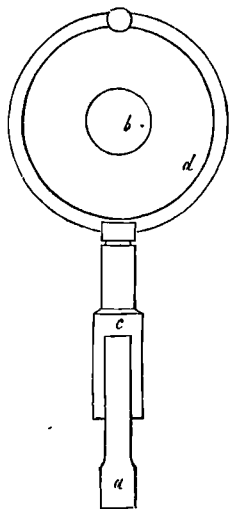


Fig. 71.

Afin de ne pas être obligé, à chaque opération : 1° de mesurer les distances qui existent entre la bougie type et l'écran d'une part, et entre ce dernier et la flamme du gaz d'autre part, et 2° d'élever au carré les distances trouvées, dans le but de connaître les intensités lumineuses, la tringle a porte une échelle disposée de telle sorte qu'elle n'indique pas les distances entre l'écran et les flammes, mais qu'elle donne directement les intensités lumineuses.

Supposons que, par exemple, la tringle, c'est-à-dire la distance qui sépare les deux sources lumineuses à comparer ait une longueur égale à 3 mètres = 300 centimètres. Si l'écran occupe exactement le milieu de la tringle lorsque ses deux faces sont éclairées tout à fait de la même manière, si par conséquent il est éloigné de la flamme type de 150 centimètres, l'intensité de la lumière qui doit être comparée avec la flamme type est égale à un. Par conséquent, le chiffre 1 est placé dans le milieu de la tringle, et l'index que porte la coulisse à sa partie inférieure correspond à ce chiffre lorsque l'écran occupe la position indiquée. Si l'intensité de la lumière à essayer est égale à 2, l'écran est éloigné de la lumière type de 125 centimètres et de la flamme plus intense de 175 centimètres, parce que

$$125^2 : 175^2 = 15625 : 30625 = 1 : 2.$$

Le nombre 2 occupe par conséquent le point qui est éloigné de la lumière normale de 125 centimètres, etc.

En outre, cet instrument est fréquemment muni de deux petits miroirs fixés derrière l'écran *d* et qui forment entre eux un angle de 90°. Les deux faces de l'écran se réfléchissent dans ces miroirs, et l'observateur peut alors les apercevoir toutes les deux en même temps.

Lorsqu'on se sert de ce photomètre, il est indispensable que la chambre dans laquelle on opère, n'ait pas une peinture claire, afin que les murs réfléchissent le moins de lumière possible.

Le choix d'une *unité* convenable à laquelle on puisse rapporter les flammes comparées constitue le point le plus difficile des expériences photométriques. Ordinairement on se sert d'une bougie soit de stéarine, de cire ou de blanc de baleine. Le diamètre et la longueur des bougies, la différence qui existe entre les poids des différents pays et d'autres circonstances sont également des conditions défavorables, de telle sorte que les mesures d'intensités lumineuses d'un observateur peuvent rarement être rapportées avec exactitude aux indications d'un autre expérimentateur.

Les difficultés sont augmentées par l'inégalité de la combustion des bougies, parce qu'une bougie dont la mèche a été coupée court, donne une flamme plus petite que celle dont la mèche est plus longue, parce qu'une bougie fraîchement mouchée brûle comme une flamme, plus claire que celle dont la mèche est recouverte de noir de fumée, etc.

Lorsqu'on emploie en même temps deux bougies différentes, cette cause d'erreur n'exerce que peu d'influence sur le résultat. Toutes ces circonstances font que les déterminations des intensités lumineuses sont très-incertaines.

On a aussi pour cette raison pris comme flamme normale celle d'une lampe carcel, mais dans ce cas il se produit également des difficultés à cause du diamètre de la mèche, de l'état de pureté et de l'espèce de l'huile employée, etc.

Nous devons en outre montrer à l'aide d'un exemple ce que l'on a encore à faire pour déterminer 1° le pouvoir éclairant, 2° la valeur éclairante de la substance.

Supposons qu'une flamme de

a)	bougie donne une intensité lumineuse	=	1,
b)	lampe modérateur	—	= 4,
c)	gaz	—	= 10.

Admettons que dans un temps donné, 1 heure par exemple, la quantité brûlée s'élève pour

a)	à 16 grammes,
b)	à 48 —
c)	à 108 litres,

et que le prix de

100 grammes de a	soit égal à 20 centimes,
100 — de b	— 18 —
1000 litres. .. de c	— 30 —

Le pouvoir éclairant de a est à celui de b comme

$$1/16 : 4/48 = 3 : 4.$$

Le pouvoir éclairant de c ne peut pas être comparé avec a et b, parce que la quantité brûlée est indiquée par une autre mesure.

Le prix de l'éclairage, abstraction faite des intensités lumineuses, s'élève par heure pour

a)	à $\frac{16 \times 20}{100} = 3,20$ centimes,
b)	à $\frac{48 \times 18}{100} = 8,64$ »
c)	à $\frac{30 \times 103}{1000} = 3,24$

Si l'on divise ces nombres par les intensités lumineuses, on arrive à savoir à combien revient une même quantité de lumière produite par ces différents modes d'éclairage, et l'on obtient pour

a)	$\frac{3,20}{4} = 0,80$,
b)	$\frac{8,64}{4} = 2,16$,
c)	$\frac{3,24}{10} = 0,324$;

par conséquent, si une certaine quantité de lumière produite par la substance a coûte 3,2 centimes, la même quantité de lumière produite par c coûte 0,324 centime.

La *valeur éclairante* exprime la quantité de lumière qui peut être produite pour des prix égaux.

Si nous nommons la valeur éclairante de $a = 1$,

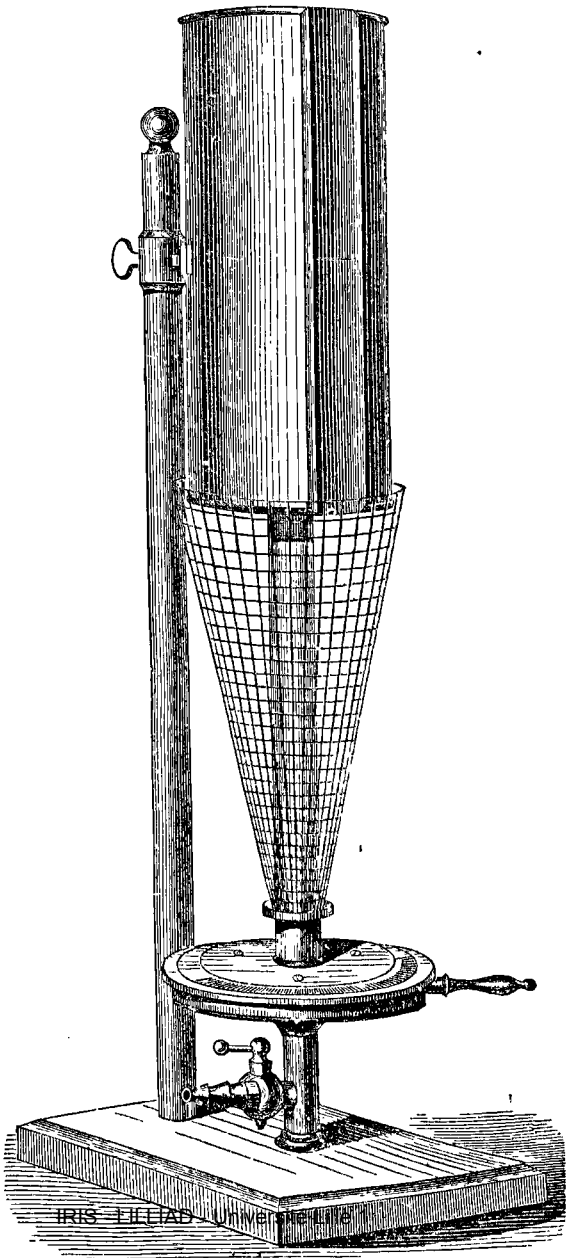
$$\text{celle de } b = \frac{3,20}{2,16} = 1,48,$$

$$\text{et celle de } c = \frac{3,20}{0,324} = 9,8.$$

§ 139. Comme le procédé photométrique présente, ainsi qu'on l'a fait remarquer, beaucoup d'incertitudes, il est d'une grande importance, au moins pour cette substance éclairante, que l'on a le plus fréquemment à essayer, c'est-à-dire pour le gaz d'éclairage, d'avoir à sa disposition un autre moyen de recherche. Ce moyen consiste dans l'emploi d'un appareil introduit par *O. L. Erdmann* dans l'industrie du gaz. Cet instrument est très-simple dans sa manœuvre et il donne des résultats suffisamment exacts. Dans les cas ordinaires, pour l'essai du gaz de houille, c'est-à-dire lorsqu'il s'agit de comparer le pouvoir éclairant de différents gaz de houille ou d'un gaz aux différents temps de la fabrication, l'appareil d'*Erdmann* employé seul suffit pour indiquer la valeur de ces substances; dans d'autres cas plus rares c'est un excellent moyen de contrôle pour les données obtenues par la voie photométrique.

Cet instrument est basé sur l'idée de déterminer la valeur d'un gaz (valeur qui dépend essentiellement de la quantité des carbures d'hydrogène lourds qu'il renferme) d'après la quantité d'air atmosphérique que l'on peut faire arriver sur une flamme d'un volume déterminé, pour lui enlever tout son pouvoir éclairant — toute sa lumière blanche. Nous donnons la description de l'instrument dans les termes de l'inventeur.

L'appareil, dont la figure 72 représente la perspective et la figure 73 une coupe, est dans ce qu'il y a d'essentiel disposé comme une lampe de *Bunsen*; le tube a large de 0^m,018, long de 0^m,195 s'élargit au-dessous de l'endroit où l'air doit se mêler avec le gaz en un cylindre creux bb large de 0^m,096 et haut de 0^m,011. Afin de livrer passage à l'air, la paroi de ce cylindre est munie d'une fente e large de 0^m,001 et qui occupe à peu près la moitié de sa circonférence. Au-dessus du cylindre large est fixé un anneau d , qui, de même que le cylindre, porte une fente ayant dans toute son étendue une largeur d'environ trois quarts de



IRIS LILLIAD - Universite de Liege

millimètre et qui occupe également la moitié de sa circonférence. Il est possible au moyen de l'anneau que l'on peut tourner à l'aide de la poignée *e* de fermer la fente du cylindre ou bien de l'ouvrir dans une certaine étendue et de donner ainsi accès à l'air atmosphérique. La face supérieure du cylindre large porte une graduation circulaire qui occupe la moitié de la circonférence. Mais l'anneau mobile est muni d'une marque qui est placée sur le 0, comme le montre la figure 72. Si alors on fait tourner l'anneau de manière à ce que la marque se meuve sur la graduation, la fente s'ouvre et l'on peut lire sur l'échelle à quel degré la fente est ouverte. La quantité de l'air qui arrive dans la flamme correspond au degré de l'ouverture

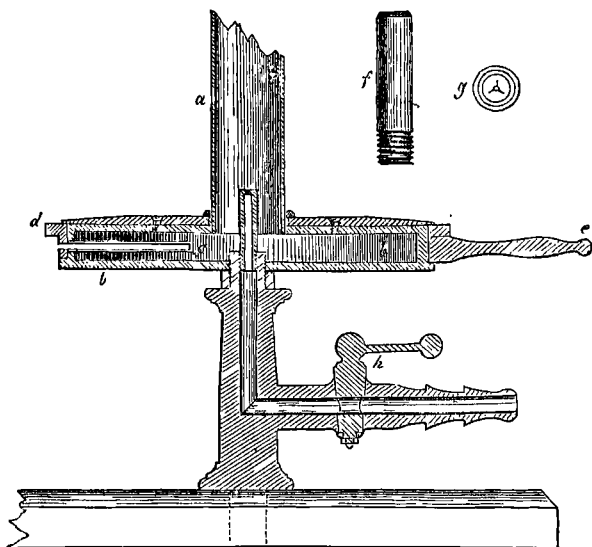


Fig. 73.

de la fente. Au-dessus du tube où se fait la combustion est fixé au moyen d'une vis de pression un cylindre en laiton laminé large de 0^m,080 et haut de 0^m,20. Ce cylindre est pourvu à sa partie antérieure d'une plaque de verre large de 0^m,030, destinée à l'observation de la flamme. A 0^m,10 de hauteur une ligne est tracée sur la face externe de la plaque de verre, et juste en

face de cette ligne il s'en trouve une seconde sur la paroi interne du cylindre, afin de pouvoir régler exactement la hauteur de la flamme. *f* et *g* représentent de grandeur naturelle vu de côté et par haut le tube par lequel le gaz arrive dans le tube à combustion.

Un grand nombre d'expériences et de modifications apportées dans la construction de l'appareil ont montré que les dimensions indiquées, notamment pour la largeur du tube à combustion, pour celle du cylindre, etc., étaient les plus convenables. Un tube à combustion plus étroit ne donne pas un accès suffisant à l'air atmosphérique, lorsqu'on a affaire à des gaz carbonés, un cylindre d'un plus petit diamètre produit trop de tirage et celui-ci devient plus considérable lorsqu'on se sert de l'appareil pendant un certain temps sans interruption, alors le cylindre s'échauffe et la quantité d'air qui arrive devient plus grande. Le cylindre a seulement pour but de permettre à la flamme de brûler en repos. Afin de rendre la flamme complètement immobile et de donner plus de facilité pour la disposer convenablement, un entonnoir en gaze de fil métallique à mailles pas trop étroites est disposé au-dessous du cylindre de manière à ce que l'air ne puisse arriver à la flamme qu'en passant à travers les mailles de ce tissu. Si la gaze est tissée trop serré, la flamme est vacillante. Le bord supérieur de l'entonnoir s'élève un peu au-dessus du bord inférieur du cylindre, et l'entonnoir peut être déplacé sur le tube à combustion par l'intermédiaire d'un anneau auquel il est fixé, de telle sorte qu'il est possible de l'abaisser dans une étendue d'environ 0^m,03. La figure 72 montre cet entonnoir et la manière dont il est fixé. Les mailles du tissu sont représentées à dessin avec des dimensions trop grandes, afin de donner plus de netteté à la gravure.

On se sert de l'appareil de la manière suivante :

Après avoir placé la marque de l'anneau sur le 0 de l'échelle, on transporte l'appareil dans un endroit aussi sombre que possible, on le met en communication avec un tube de caoutchouc et on laisse le gaz à essayer arriver dans l'appareil; on allume, et à l'aide du robinet *h* on règle la flamme de manière à ce que sa pointe atteigne exactement la ligne tracée sur le cylindre à 10 centimètres de hauteur. Afin d'éviter l'erreur de la paralaxe, on place son œil de manière à ce que la ligne tracée sur le verre couvre exactement celle qui lui est opposée sur la face interne du cylindre. L'air étant en repos et en retenant sa res-

piration, on peut sans difficulté disposer la flamme convenablement, et cette opération est beaucoup facilitée par l'entonnoir. Cela fait, à l'aide de la poignée on fait mouvoir très-lentement l'anneau de droite à gauche. Alors la fente s'ouvre, et dans le premier moment la flamme s'élève sous l'influence du courant d'air qui arrive dans le cylindre. Comme ce phénomène éblouit l'œil et le rend impropre pour les observations ultérieures, il vaut beaucoup mieux pendant ce temps diriger son regard à côté de l'appareil. En continuant de faire tourner le cercle et en interrompant de temps en temps la rotation pendant quelques instants, on voit bientôt la flamme perdre son pouvoir éclairant. On n'aperçoit plus alors au-dessus du cône intérieur bleu qu'une pointe brillante sur laquelle on dirige maintenant son attention. Lorsque la fente est ouverte à un certain degré, la dernière trace de cette pointe disparaît également. Le contour clair de la flamme qui se confondait par en haut avec la pointe brillante s'arrondit et la flamme paraît nettement limitée. Si alors on tourne l'anneau dans l'autre sens (de droite à gauche), une lueur blanchâtre ou une petite pointe brillante reparait bientôt à la partie supérieure du cône bleu. On doit s'arrêter au point à partir duquel la plus petite rotation de gauche à droite produit une lueur blanche au-dessus du cône bleu, et on le trouvera facilement après quelques tâtonnements.

Lorsqu'on a atteint ce point, on allume à la flamme une petite bougie et on lit de combien de degrés la fente a dû être ouverte pour détruire le pouvoir éclairant de la flamme. Avec un peu d'attention on se met facilement au courant de l'appareil, et en répétant plusieurs fois les mesures, on obtient des résultats qui se rapprochent très-près les uns des autres. Il est vrai que l'on doit s'exercer à l'usage de cet appareil, et il est nécessaire d'habituer l'œil à observer les petites différences de lumière dont il a été question. Les personnes qui ont l'habitude des observations arrivent après un petit nombre d'expériences à des résultats concordants. Je veux encore donner quelques détails qui doivent être pris en considération lorsqu'on fait l'essai d'un gaz.

D'abord on doit tourner l'anneau très-lentement, et, lorsque l'élévation de la flamme qui se produit en commençant a cessé, s'arrêter quelques instants après l'avoir fait avancer d'environ 1°, afin que le mélange qui s'est formé par l'arrivée de l'air dans le tube ait le temps d'arriver à la flamme. Une flamme qui,

aussitôt que la fente vient d'être agrandie, présente encore une pointe blanchâtre, ne peut naturellement perdre celle-ci qu'après que le gaz qui se trouve encore dans le tube à combustion s'est écoulé par en haut et a été brûlé.

Lorsqu'en tournant lentement de droite à gauche, on a atteint ou bien dépassé le point qui correspond à la disparition de la pointe brillante et au moment où le contour de la flamme intérieure paraît nettement limité, on essaie de tourner très-lentement de gauche à droite, afin de déterminer exactement le point qui correspond à l'apparition de la première trace d'une lueur claire au-dessus du cône de la flamme interne. On cherche à approcher de ce point aussi près que possible, sans cependant l'atteindre. J'ai l'habitude, après avoir fait la première lecture, que je considère comme provisoire, de faire mouvoir l'anneau de gauche à droite jusqu'à ce que la marque se trouve sur le 0, et ensuite de contrôler la hauteur de la flamme. Cela demande plus de temps, parce que le peu de largeur de l'orifice par lequel le gaz arrive dans le tube à combustion fait qu'il s'écoule plusieurs minutes avant que la flamme ait pu atteindre sa hauteur primitive. Lorsqu'on a trouvé exacte la hauteur de la flamme ou bien lorsqu'on l'a rectifiée, on tourne rapidement l'anneau de manière à ce que la marque arrive à correspondre au nombre trouvé lors de la première observation.

On attend maintenant quelque temps et l'on regarde si la flamme ne présente plus de pointe brillante. Si cela n'est pas, on tourne très-lentement de gauche à droite afin de s'assurer que la première lecture n'a pas donné un résultat trop élevé. Les résultats de la deuxième observation, et ceux que l'on obtient en répétant l'expérience sont ordinairement plus exacts que ceux de la première. Dans tous les cas, on répète les observations jusqu'à ce que la différence qui peut exister entre les résultats ne soit pas supérieure à un degré. On est à l'abri des illusions que l'on pourrait se faire, parce qu'il n'est pas possible de lire l'échelle pendant que l'on opère, et on ne lit jamais le nombre sur lequel on s'est arrêté qu'après avoir allumé la bougie ou une allumette. Il est indispensable que l'air de l'espace dans lequel on procède à l'essai du gaz soit exempt de poussière. Des particules de poussière qui arrivent dans la flamme lorsqu'elle a perdu son pouvoir éclairant, y produisent de petites étincelles et des flammèches lumineuses, qui rendent difficile l'observation du point correspondant à la disparition de la pointe bril-

lante au-dessus du cône bleu de la flamme, et qui, en outre, s'opposent à ce que l'on puisse prendre une mesure exacte. Si du noir de fumée se trouve en suspension dans l'air, lorsque, par exemple, une flamme de gaz a brûlé en produisant de la fumée, le cône bleu apparaît entouré d'une enveloppe jauneroûge, qui rend impossible la disposition exacte de la flamme.

Les degrés de l'échelle de l'appareil d'*Erdmann* ne représentent aucune valeur absolue, leur grandeur est déterminée arbitrairement et ils ne donnent que des nombres proportionnels. Un gaz est d'autant plus apte à produire de la lumière que la fente doit être ouverte plus largement, pour détruire le pouvoir éclairant de la flamme. De nombreuses expériences ont montré que la quantité d'air nécessaire pour détruire le pouvoir éclairant d'un gaz, est à peu près proportionnelle à ce pouvoir éclairant.

Voici quelques résultats de mesures qui feront comprendre avec plus de netteté ce qui vient d'être dit : supposons que l'ouverture de la fente soit égale à 35 — 38°; on exprime ce résultat, en disant que le gaz est à 35 ou 38°. Avec du gaz d'éclairage, dont le degré était déterminé chaque jour, on mêla du gaz oléfiant. Il résulta d'un grand nombre d'expériences, que chaque quantité de 5 p. 100 de gaz oléfiant mélangée avec le gaz d'éclairage, avait pour conséquence d'élever de 5°,5 le pouvoir éclairant de ce dernier. Le tableau suivant montre l'accord qui existe entre les nombres trouvés et les nombres calculés au moyen de cette donnée.

				Trouvé	
				en moyenne.	Calculé.
95 de gaz d'éclairage à 35°	avec 5 de gaz oléfiant...			38°,5	38°,7
90	—	35°	10 — ...	42°,7	42°,5
87,50	—	36°	12,5 — ...	45°,2	45°,3
85	—	35°	15 — ...	46°,5	46°,2
80	—	35°	20 — ...	50°,3	50°

D'après la propre assertion de l'auteur la méthode n'est pas exacte dans quelques cas anormaux. Du gaz des marais pur, par exemple, essayé avec l'appareil d'*Erdmann*, marque 26 degrés. Un mélange d'un peu plus de 20 p. 100 de gaz élayle (hydrogène bicarboné) et d'environ 80 p. 100 de gaz hydrogène donna un nombre égal de degrés dans le même appareil. Mais le gaz des marais a la même composition qu'un mélange de 50 volumes de gaz élayle et de 50 volumes de gaz hydrogène. Il résulte de là que des mélanges gazeux contenant une grande

proportion de gaz des marais paraissent avoir des degrés trop élevés, que des mélanges renfermant une faible quantité de gaz des marais, par exemple le gaz à l'eau de *Withe* et le gaz au bois, donnent, lorsqu'on les essaie dans l'appareil d'*Erdmann*, des degrés moins élevés que cela ne devrait être en réalité, — si les degrés étaient proportionnels à la richesse en gaz élayle. Mais l'erreur qui se produit dans ce cas n'est pas considérable, parce que la quantité de gaz des marais que renferment tous les gaz de houille ne s'éloigne pas beaucoup de 40 p. 100. Mais une proportion de 50 p. 100 de gaz des marais, au lieu de la moyenne de 40 p. 100, produirait une différence d'environ 2°.

§ 140. La détermination du POIDS SPÉCIFIQUE du gaz d'éclairage a été fréquemment considérée comme un moyen propre à faire connaître la qualité de ce corps, et dans ces derniers temps elle a été de nouveau mise en faveur.

En présence des difficultés des analyses exactes et de l'incertitude des déterminations photométriques, cette méthode ne doit pas être passée sous silence.

Cette détermination, en supposant que le poids spécifique d'un gaz puisse être déterminé rapidement et avec une exactitude suffisante, n'est pas toujours exempte d'erreurs, qui doivent être attribuées au principe.

Le gaz d'éclairage contient :

	Poids spécifique.
Hydrogène.....	0,0692
Gaz des marais.....	0,5528
Gaz oléifiant.....	0,9675
Oxyde de carbone.....	0,9675
Azote.....	0,9713

en outre quelques corps sous forme de vapeurs et des gaz moins importants. La détermination du poids spécifique considérée comme fournissant une notion sur la qualité du gaz ne peut avoir d'autre résultat que de permettre de conclure, lorsqu'on trouve un poids spécifique plus élevé qu'à l'ordinaire, que le gaz essayé contient une proportion plus grande de carbures d'hydrogène lourds. Mais des mélanges gazeux qui renferment beaucoup d'oxyde de carbone paraîtront tout aussi bons que ceux qui sont riches en gaz élayle, et si dans un mélange gazeux il y a plus de gaz des marais et moins de gaz hydrogène que dans un autre, il paraîtra il est vrai plus pesant (en admettant que les circonstances soient les mêmes), mais il

ne sera pas de meilleure qualité, parce que le gaz des marais n'a qu'un faible pouvoir éclairant.

On a proposé plusieurs appareils pour la détermination rapide du poids spécifique du gaz d'éclairage; les deux suivants nous paraissent les plus convenables pour le but que nous nous proposons.

1. *Appareil de Schilling.* — Il est basé sur le principe de physique suivant : lorsque deux gaz différents s'écoulent par des orifices étroits pratiqués en mince paroi, leurs vitesses d'écoulement sont en raison inverse des racines carrées de leurs densités. Si donc la densité d'un gaz est inversement proportionnelle au carré de la vitesse d'écoulement, elle est directement proportionnelle au carré de la durée d'écoulement du gaz. Supposons, par exemple, que le temps nécessaire pour l'écoulement d'un certain volume d'air atmosphérique soit = 260 secondes et que pour un égal volume de gaz d'éclairage il soit = 200 secondes : si 1 est le poids spécifique de l'air et x celui du gaz essayé, on peut poser la proportion,

$$260^2 : 200^2 = 1 : x, \text{ ou } 67600 : 40000 = 1 : x, \\ \text{et } x = 0,591.$$

Mais il est en outre nécessaire de faire une correction dans le cas où le gaz d'éclairage a une température autre que celle de l'air.

Soit 1 le volume des gaz supposés à la même température. Mais le gaz d'éclairage occupera à une température différente de $\pm t^\circ \text{C}$, le volume $1 \pm t^\circ \times 0,00367$.

La correction s'exécute de la manière suivante :

$$67600 \times (1 \pm t^\circ \times 0,00367) : 40000 = 1 : x.$$

Si $t^\circ = +5^\circ \text{C}$, la proportion de l'exemple précédent devient

$$67600 \times (1 + 5 \times 0,00367) : 40000 = 1 : x,$$

c'est-à-dire :

$$68840 : 40000 = 1 : 0,581.$$

Voici maintenant la description de l'appareil ¹.

A (*fig. 74*) est un tube de verre cylindrique ayant un dia-

¹ On peut se le procurer chez *N. H. Schilling* à Munich au prix de 15 thalers.

mètre intérieur de $0^m,045$ et une longueur d'environ $0^m,55$. Son extrémité supérieure est mastiquée dans un couvercle de laiton, à travers lequel passe le tube *a* destiné à amener le gaz

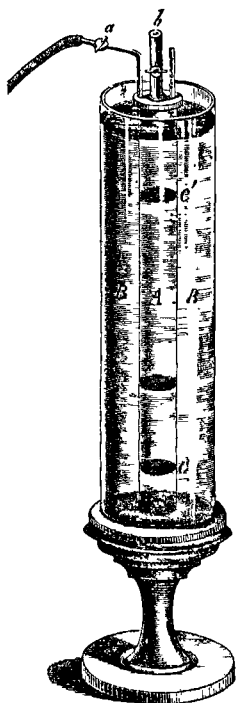


Fig. 74.

et dans le milieu duquel est fixé le tube d'écoulement *b*; ce couvercle est en outre traversé par un thermomètre dont la boule descend dans le cylindre. Le tube *a* est en laiton, il a un diamètre intérieur égal à $0^m,0035$, il est recourbé au-dessus du couvercle et muni d'un robinet. Au moyen d'un tube de caoutchouc on le met en communication avec le conduit du gaz. Le tube d'écoulement *b* a un diamètre égal à $0^m,015$ et il est fermé à la partie supérieure à l'aide d'une mince lame de platine. Dans le centre de cette lame se trouve un orifice que l'on a pratiqué au moyen d'une aiguille très-fine et que l'on a ensuite battu avec le marteau; c'est par cet orifice que doit avoir lieu l'écoulement du gaz. Le tube est muni d'un robinet à l'aide duquel on peut, 1° fermer le cylindre et 2° mettre ce dernier en communication d'une part avec l'orifice d'écoulement et d'autre part avec l'air atmosphérique. BB est un vase cylindrique ayant un diamètre intérieur égal à $0^m,15$ et dans lequel on verse de l'eau de manière à ce que le niveau de ce liquide arrive à se trou-

ver à une petite distance du bord supérieur, lorsqu'on y introduit le cylindre rempli d'air ou de gaz.

Cette hauteur de l'eau est indiquée par une marque tracée sur le verre. Le cylindre intérieur porte deux marques *c* et *c'* séparées l'une de l'autre par une distance égale à $0^m,30$; la marque *c* se trouve à environ $0^m,075$ du bord inférieur du cylindre.

La manipulation avec l'appareil s'effectue de la manière suivante : on plonge d'abord le cylindre A plein d'air atmosphérique dans le vase B rempli avec de l'eau comme il vient d'être

dit, et on le pose verticalement sur le fond de ce dernier. Si l'on fait le cylindre intérieur en verre très-lourd, il a l'avantage de pouvoir se maintenir par son propre poids, autrement on est obligé de l'empêcher de s'élever. L'eau montera dans le cylindre jusqu'à une certaine hauteur, mais elle restera au-dessous de la marque *c*. Maintenant on ouvre le robinet du tube d'écoulement, de telle sorte que l'air s'écoule par l'orifice de la lame de platine. L'eau s'élève lentement dans le cylindre. Aussitôt qu'elle passe la marque *c*, on commence à observer avec une montre à secondes. La marque *c* aussi bien que la marque *c'* doivent être tracées horizontalement dans toute la circonférence de la paroi de verre, afin que l'on puisse observer avec plus de précision, et cela est d'autant plus nécessaire que l'on doit regarder à travers une couche d'eau. L'air met environ 5 minutes pour s'élever jusqu'à la marque *c'*; on note le moment où il dépasse cette marque, en même temps on lit la hauteur du thermomètre, on ferme le robinet d'écoulement et la première observation est terminée. Maintenant on unit le tube *a* avec le conduit du gaz au moyen d'un tube de caoutchouc, on ouvre le robinet *a*, on laisse entrer le gaz et pendant ce temps on retire lentement le cylindre de l'eau à l'aide de la main. Lorsque ce dernier est presque plein, on ouvre le robinet d'écoulement, qui fait communiquer le cylindre avec l'air atmosphérique, et par cette ouverture on fait sortir tout le gaz en plongeant de nouveau le cylindre dans l'eau. On répète ces opérations plusieurs fois afin d'enlever tout l'air atmosphérique qui lors de la première expérience était resté au-dessus de la surface de l'eau. Alors on remplit encore une fois, on ouvre le robinet d'écoulement et l'on replace le cylindre sur le fond du vase. Lorsque le robinet d'écoulement est ouvert, le gaz s'échappe par l'orifice de la lame de platine, comme cela a eu lieu précédemment pour l'air atmosphérique. On observe de nouveau où l'eau dépasse les deux marques *c* et *c'*, on note la hauteur du thermomètre et l'on a ainsi réuni les données nécessaires pour la détermination du poids spécifique.

2 — *L'appareil de Lipowitz (fig. 75)* consiste, d'après le dessin et la description donnés par l'auteur, en un cylindre de fer-blanc très-fort ayant 10 centimètres de diamètre et 12 centimètres de hauteur. En *a* se trouve un petit tube de fer-blanc de 0^m,005 de diamètre; ce tube est court et recourbé en dedans en forme de siphon; en *b*, il y a un tube semblable, qui

est droit et long de 2 centimètres. Ces deux petits tubes sont munis de tubes de caoutchouc ayant une longueur d'environ 2 centimètres et qui ferment avec des robinets à pince. Chaque

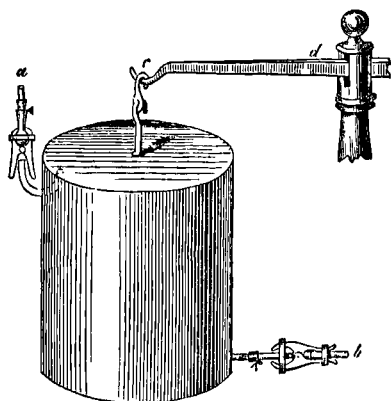


Fig. 15.

robinet possède, en outre, un deuxième anneau de caoutchouc au moyen duquel on peut à volonté maintenir les robinets ouverts; il suffit, pour cela, de pousser cet anneau sur les branches opposées à celles qui compriment le tube de caoutchouc. En *c* est soudé un fil métallique recourbé en forme de crochet à l'aide duquel on peut suspendre le cylindre à l'extrémité *d* d'une balance,

comme le montre le dessin. Si l'on connaît en volume ou en poids la quantité d'air atmosphérique que peut contenir le cylindre à une température déterminée, il est évident que ce vase peut facilement être employé pour déterminer le poids d'autres espèces de gaz qui n'attaquent pas le métal.

Afin d'avoir le cylindre parfaitement sec, on ouvre les deux robinets, et, au moyen d'un aspirateur, on fait passer dans l'appareil un courant d'air bien desséché et à une température d'environ 15° centigrades. On continue ainsi, jusqu'à ce que le cylindre, suspendu avec toute son armature à une balance sensible et pesé plusieurs fois, conserve toujours le même poids. On note ce poids, et l'on fait arriver dans l'appareil de l'acide carbonique que l'on produit avec du marbre et que l'on dépouille d'humidité en le faisant passer à travers de l'acide sulfurique; on laisse dégager l'acide carbonique jusqu'à ce qu'on s'aperçoive que le cylindre n'augmente plus de poids.

Au moyen de l'excédant de poids du cylindre il est maintenant facile de déterminer la quantité d'acide carbonique et d'air que peut contenir l'appareil. La différence qui existe entre le poids spécifique de l'acide carbonique et celui de l'air est :

si, la température étant la même, le cylindre plein d'acide carbonique sec pesait $0^{\text{sr}},586$ de plus que lorsqu'il était rempli avec de l'air atmosphérique sec, la quantité réelle de l'acide carbonique sec peut être facilement trouvée par la simple proportion :

$$0,5202 : 1,5202 = 0,586 : x,$$

$$x = 1^{\text{sr}},712 \text{ d'acide carbonique.}$$

Si, de ce nombre, on retranche l'excédant de poids du cylindre rempli d'acide carbonique, on obtient en poids la quantité d'air atmosphérique sec que peut contenir le cylindre :

$$1,712 - 0,586 = 1^{\text{sr}},126 \text{ d'air atmosphérique.}$$

Par conséquent, si l'on a à sa disposition une quantité suffisante d'une espèce de gaz, on peut avec facilité en déterminer le poids spécifique à l'aide de cet appareil. Seulement il faut faire attention de toujours opérer à la même température et, si c'est possible, sous des pressions égales. Dans la pratique, par exemple, pour la détermination du poids spécifique du gaz d'éclairage, on n'a pas à craindre une différence de température entre le gaz renfermé dans le cylindre métallique et l'air de l'appartement, si l'on a soin de maintenir à 15° centigrades la température de ce dernier, et l'addition d'un thermomètre qui augmenterait inutilement le poids de l'appareil, paraît être superflue pour les usages pratiques. Si l'on a une fois pour toutes noté la capacité du cylindre en air sec en la gravant sur le métal, et si l'on a soin de ne pas déformer le vase par des chocs extérieurs, on pourra en toutes circonstances déterminer le poids spécifique des gaz. Un exemple fera parfaitement comprendre comment l'opération doit être faite.

A l'aide d'une balance bien sensible, on fait la tare du cylindre, puis on fait arriver le gaz dans ce dernier. Si le gaz est plus léger que l'air atmosphérique, on l'introduit par *b*; si, au contraire, il est plus lourd, on le laisse entrer par *a*. Lorsque le courant gazeux s'est produit pendant quelque temps, on ferme les robinets et l'on pèse le cylindre, on fait encore arriver du gaz et l'on pèse de nouveau. Si, après cette dernière pesée, il ne s'est produit ni augmentation ni diminution de poids, on peut être assuré que le cylindre est complètement rempli avec le gaz que l'on y a dirigé. Si du gaz d'éclairage était passé à

travers le cylindre et si, en effectuant plusieurs pesées, on obtenait toujours un poids plus petit de 0^{sr},567,

$$1,126 - 0,567 = 0^{\text{sr}},569$$

est le poids du gaz d'éclairage contenu dans le cylindre et d'après la proportion :

$$1,126 : 0,569 = 1 : x,$$

$x = 0,4964$ est le poids spécifique de ce gaz.

Au sujet de l'emploi de cet appareil, nous devons encore recommander quelques précautions.

1^o Pendant que l'on opère, on ne doit jamais saisir le cylindre directement avec la main, et il faut avoir soin de le tenir bien propre.

2^o La fermeture des robinets doit avoir lieu lorsqu'on cesse de faire arriver le gaz et avant que le conduit qui amène celui-ci soit enlevé.

3^o Si l'on veut calculer le gaz à d'autres températures, on n'a qu'à se rappeler que pour chaque degré centigrade il augmente de 0,00367 de son volume et que, lorsque la température s'abaisse, il diminue de la même quantité.

4^o Lorsqu'on ne se sert pas de l'appareil, on fait bien de le mettre à l'abri des chocs extérieurs, en le plaçant dans une boîte particulière.

§ 141. **Huile de pétrole.** — Depuis que l'on a découvert dans l'Amérique du Nord des sources de pétrole extrêmement abondantes, l'emploi de ce liquide comme moyen d'éclairage a pris une extension tout à fait extraordinaire. Le pétrole brut, quelles que soient les sources où il a été puisé, est toujours un mélange de carbures d'hydrogène dont les points d'ébullition et les poids spécifiques sont très-différents. Comme quelques-uns de ces corps se volatilisent à des températures très-différentes, et que leurs vapeurs forment en présence de l'air atmosphérique des mélanges explosifs, le pétrole brut ne peut pas être employé d'une manière satisfaisante comme moyen d'éclairage, ou bien, lorsqu'on l'applique à cet usage, il peut être une cause de graves accidents. On extrait les huiles de pétrole raffinées des pétroles bruts, en distillant ceux-ci et mettant de côté la partie volatile et le résidu peu fluide qui se volatilise trop difficilement. Les huiles plus volatiles ont toujours un poids spécifique moins élevé que

celles qui entrent en ébullition à une plus haute température. Régulièrement on ne devrait employer pour l'éclairage à l'aide des lampes qu'un produit ayant un poids spécifique de 0,79 à 0,825, ou, pour donner une mesure plus certaine, celui qui lors de la distillation a été obtenu entre 200 et 300° centigrades. En soumettant à la distillation des huiles provenant de sources différentes, on obtient dans les mêmes limites de température des produits qui, quelquefois, n'ont pas les mêmes poids spécifiques ; cependant, entre les températures de 200 et de 300°, les poids spécifiques des produits fournis par des huiles brutes très-différentes varieront entre 0,79 et 0,825. Bien qu'un produit ait été obtenu entre 200 et 300°, il n'est pas dit pour cela qu'étant soumis à une nouvelle distillation, il commencera à entrer en ébullition seulement à la température de 200° centigrades. Ces produits renferment presque toujours une certaine quantité d'huiles dont le point d'ébullition est au-dessous de 200° centigrades, et la proportion de ces substances sera d'autant plus grande que la distillation aura été poussée plus rapidement. Une quantité un peu considérable des huiles facilement volatiles aura pour résultat de donner lieu à une légère évaporation, même à une température plus basse que celle de l'ébullition. Plus grande est la quantité des huiles qui s'évaporent à une basse température, ou plus est basse la température à laquelle il se forme de la vapeur en proportion suffisante, pour que, mélangée avec de l'air atmosphérique, elle puisse s'enflammer avec explosion, plus une huile présentera de danger dans son emploi comme substance éclairante.

Il est facile de déduire de ce qui vient d'être dit quelles sont les questions qui, dans l'essai des huiles de pétrole, ont une importance pratique. Il s'agira la plupart du temps de savoir :

a — Quelle quantité d'huile propre à l'éclairage, et ayant les propriétés indiquées plus haut, on peut retirer d'une espèce donnée de pétrole brut.

b — Quel est le degré d'inflammabilité d'un produit désigné comme huile d'éclairage.

Dans quelques cas particuliers, on pourrait avoir à déterminer le pouvoir éclairant d'une huile, la proportion de paraffine contenue dans un pétrole brut, la quantité de gaz d'éclairage que ce dernier peut fournir, les qualités des produits secondaires, etc.

Pour ce qui concerne la détermination du pouvoir éclairant

on procède entièrement de la même manière que pour les autres matières employées pour l'éclairage ; la méthode à suivre pour connaître la richesse en paraffine est la même que celle qui sert pour la fabrication de cette dernière ; l'aptitude à produire du gaz se détermine avec les appareils employés dans la fabrication du gaz d'éclairage et appropriés pour ce genre de substance, enfin la question qui regarde les propriétés des produits secondaires devra être résolue en essayant directement si l'on peut avec ces corps atteindre certains buts déterminés.

Les indications suivantes peuvent servir de guide pour la solution des questions prédominantes *a* et *b*.

a — Pour séparer les uns des autres les produits qui se forment aux différents points d'ébullition et pour en déterminer la quantité, il faut opérer la distillation du pétrole brut et recueillir à part les produits qui se dégagent entre des limites de température déterminées. On peut se servir, dans ce but, d'une cornue de verre tubulée dans laquelle plonge un thermomètre et que l'on unit avec un réfrigérant, et les vapeurs condensées peuvent être recueillies dans un flacon quelconque, puis mesurées ou pesées. Celui qui a à faire de fréquents travaux de ce genre fera bien de se procurer l'appareil indiqué par *Regnault* (fig. 76). *A* est une petite chaudière cylindrique d'une capacité de 300 centimètres cubes, faite avec une lame de cuivre et

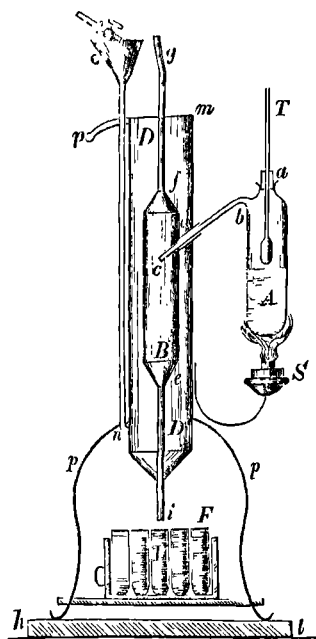


Fig. 76.

munie d'une tubulure *a* dans laquelle on introduit un thermomètre *T* dont la graduation s'étend jusqu'à 400° centigrades ; cet instrument doit être disposé de telle sorte que le degré 50 se trouve au-dessus de la tubulure. *bc* est un col uni à la chau-

dière avec de la soudure ferme. B est un réfrigérant vertical en laiton ayant la forme d'un tête-vin, rétréci de *f* en *g* et de *e* en *i'*, tandis que la partie moyenne *fe* est plus large. Ce réfrigérant est fixé dans un cylindre de fer-blanc D qui doit contenir le liquide destiné à refroidir. A la partie inférieure du cylindre D s'ouvre le tube à entonnoir *on* qui doit amener l'eau froide et à la partie supérieure le petit tube *p* pour l'écoulement de l'eau. *d* est un petit tube soudé au réfrigérant B, qui traverse la paroi du cylindre D, auquel il est également soudé, et qui est un peu plus large que le col *bc* de la chaudière A. Cette dernière est suspendue assez solidement lorsque le col est enfoncé dans le petit tube *d*. *pp* est un trépied auquel est fixée une lame de fer-blanc horizontale *hl*; sur celle-ci, on place une petite boîte *v* mobile contenant 5 tubes fermés par un bout (il vaut mieux qu'il y en ait 6 ou 8). S est une lampe à alcool fixée à un support. L'emploi de l'appareil se comprend de lui-même. Avec une pipette on mesure 100 centimètres cubes de l'huile brute, on les verse dans la chaudière, on chauffe doucement, on refroidit l'eau écoulée et l'on recueille dans les vases placés au-dessous de l'appareil ce qui passe

a)	au-dessous de 100° centigrades,	
b)	entre 100 et 150°	—
c)	— 150 et 200°	—
d)	— 200 et 250°	—
e)	— 250 et 300°	—
f)	— 300 et 400°	—

Si les tubes sont calibrés, on peut immédiatement mesurer le volume de chaque produit en particulier. Si l'on a noté sur le verre le poids des tubes, on peut, au moyen d'une pesée, connaître le poids total de chacun et, en retranchant le cylindre vide, trouver le poids du produit, et si l'on divise le poids par le volume, on obtient, d'une manière suffisamment exacte, la densité de l'huile contenue dans le cylindre. Lorsque le thermomètre a atteint en s'élevant lentement la température de 400°, on interrompt l'opération en éteignant la lampe, on décante le résidu contenu dans la chaudière et on le mesure ou on le pèse.

b — 1. Pour déterminer à quel degré une huile de pétrole est explosible, on se sert, dans l'Amérique du Nord, d'un appareil construit par *Tagliabue* de New-York, et un instrument tout à fait analogue construit par *Casartelli* de Liverpool est employé

en Angleterre. Les figures 77 et 78 représentent une vue extérieure et une coupe du premier.

Il consiste en une boîte métallique en forme de cylindre, munie sur le côté d'une ouverture pour l'introduction d'une

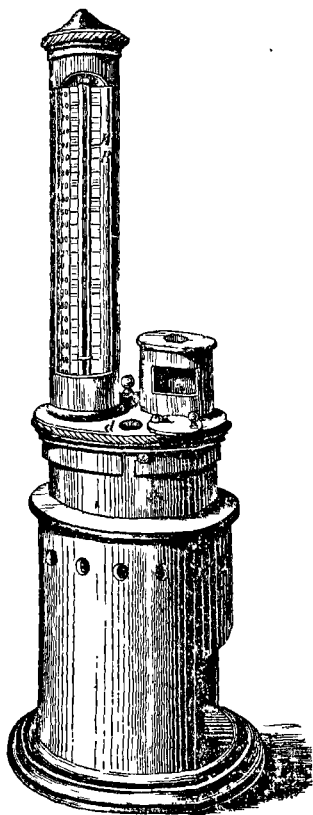


Fig. 77.

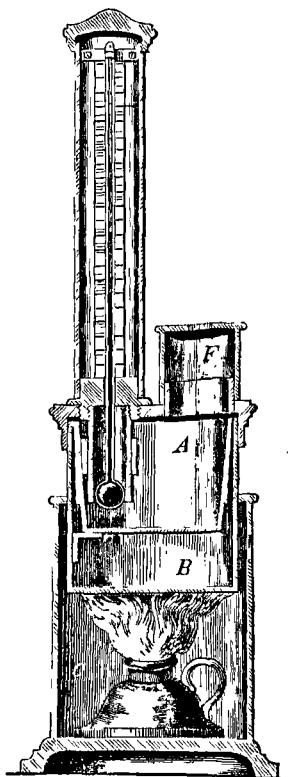


Fig. 78.

lampe à esprit-de-vin, au-dessus de laquelle est suspendue la petite chaudière à eau B, et dans cette dernière plonge le vase métallique A qui doit être rempli avec de l'huile de pétrole. Ce vase est muni en *d* de deux ouvertures que l'on peut fermer

avec un couvercle ; un thermomètre renfermé dans un étui traverse le couvercle et enfin celui-ci porte un petit cylindre F ayant deux ouvertures, l'une supérieure et l'autre latérale. On chauffe la chaudière à eau, ce qui occasionne l'évaporation de l'huile. Les vapeurs viennent dans l'espace F se mélanger avec l'air ; de temps en temps, on introduit dans cette partie de l'appareil une allumette enflammée ou bien un morceau de papier, qui, aussitôt qu'il s'est formé une quantité suffisante de vapeurs, donne lieu à une petite explosion, et en même temps on observe sur le thermomètre à quelle température ce phénomène s'est produit.

On doit conseiller de répéter l'expérience avec une deuxième portion d'huile, parce que sans cela le résultat serait trop incertain.

En outre, l'appareil est disposé de telle sorte que le couvercle du vase contenant l'huile de pétrole peut être déplacé sans que l'on soit obligé de retirer le thermomètre du liquide. On peut, lorsque le couvercle est placé dans une certaine position, maintenir une allumette enflammée directement au-dessus de la surface de l'huile, afin de voir si le liquide peut être allumé et à quelle température il s'enflamme et il continue de brûler.

2. Une méthode d'essai des huiles de pétrole, plus précise et plus commode que le procédé qui vient d'être décrit, a été imaginée par MM. Salleron et Urbain. Cette méthode, qui consiste à mesurer la tension de vapeur des huiles à essayer, est basée sur ce fait, constaté par des expériences directes, que le degré d'inflammabilité des liquides volatils, à une certaine température, est proportionnel à la tension des vapeurs qu'ils émettent à cette température.

Voici en quoi consistent l'appareil nécessaire pour un essai de ce genre et la manière de procéder ¹.

B (fig. 79) est une petite boîte en cuivre que vient fermer hermétiquement le disque *dd*, rodé sur ses bords. Ce disque donne passage à un tube manométrique en verre *m* de 30 à

¹ Nous donnons la description de cette méthode d'après un mémoire manuscrit (*Nouvelle méthode d'essai des huiles minérales*, par J. Salleron et V. Urbain), qui nous a été communiqué par M. Salleron, à l'obligeance duquel nous devons également la figure représentant l'instrument, lequel n'est qu'une modification de l'appareil imaginé par Pouillet pour mesurer la force élastique des vapeurs. (Note du traducteur.)

35 centimètres de longueur, divisé en millimètres, et à un petit thermomètre *t*. Il est en outre percé d'une ouverture circulaire *o*, qui peut être fermée ou servir de communication entre la boîte *B* et une petite chambre cylindrique *c* percée dans le groupe *G*, en faisant glisser à droite ou à gauche ce dernier qui est rodé sur le disque *dd*.

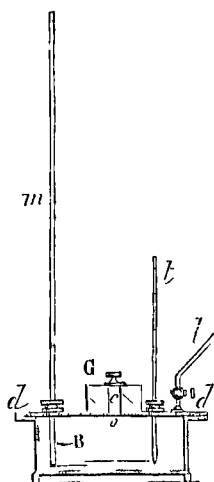


Fig. 79.

Pour faire une expérience, on verse dans la boîte *B* 50 centimètres cubes d'eau ; on amène la pièce *G* dans la position qui correspond à la fermeture de l'orifice *o*, puis on introduit dans la cavité *c* quelques centimètres cubes de l'huile à essayer. Cela fait, on ferme hermétiquement cette cavité et l'on plonge tout l'appareil dans un vase plein d'eau, afin de lui faire prendre une température bien uniforme qu'il devra garder pendant la durée d'une expérience. Lorsque ce résultat est atteint, on comprime un peu l'air contenu dans la boîte *B*, en soufflant par le tube *l* muni d'un petit robinet, de manière à amener le niveau du

liquide dans le tube manométrique en regard du zéro de sa graduation ; puis on fait glisser la pièce *G* jusqu'à ce que l'ouverture *o* coïncide avec la partie inférieure de la petite chambre *c*. A cet instant l'huile qui y était contenue tombe dans l'intérieur de la boîte *B* et s'y trouve remplacée par un égal volume d'air. Le fait de l'introduction du pétrole ne peut donc rien changer à la pression de l'air contenu dans la capacité *B*. Mais à cette pression vient s'ajouter la tension de vapeur de l'huile qui s'est répandue à la surface de l'eau, augmentation de pression qui se trouve indiquée par le manomètre *m*. Lorsque la colonne *m* est devenue stationnaire, on lit la hauteur à laquelle elle est parvenue et en même temps la température indiquée par le thermomètre *t*. On a ainsi en millimètres d'eau la tension de vapeur de l'huile essayée correspondant à la température donnée.

Dès lors on comprend facilement que, si l'on connaît d'avance la tension de vapeur que donne à cette température une bonne huile prise pour type, on pourra de la comparaison des nombres exprimant la tension de ces deux liquides conclure

immédiatement la valeur de l'échantillon sur lequel on a opéré.

Dans le but de faciliter cette comparaison MM. *Salleron* et *Urbain* ont dressé la table suivante indiquant les forces élastiques de la vapeur d'une même huile prise pour type aux différentes températures comprises entre zéro et 35 degrés. Les expériences à l'aide desquelles les auteurs ont obtenu les nombres consignés dans cette table ont été effectuées avec un échantillon prélevé sur le produit de la distillation de 2,500 litres de pétrole brut, distillation qu'ils ont surveillée eux-mêmes avec le plus grand soin, afin d'obtenir une huile complètement exempte de tous les produits de densité inférieure à 0,735 et de tous ceux de densité supérieure à 0,820.

TEMPÉRATURES.	TENSIONS DE VAPEUR en MILLIMÈTRES D'EAU.	TEMPÉRATURES.	TENSIONS DE VAPEUR en MILLIMÈTRES D'EAU.
0	34,5	18	73
1	36	19	76
2	37,5	20	79
3	39	21	82,5
4	41	22	86
5	43	23	90
6	45	24	95
7	47	25	100
8	49	26	105
9	51	27	110
10	53	28	116
11	55	29	122
12	57	30	129
13	59	31	136
14	61,5	32	144
15	64	33	153
16	67	34	163
17	70	35	174

Le nombre de 64 millimètres, que MM. *Salleron* et *Urbain* ont obtenu pour la tension de vapeur de l'huile choisie comme type, à la température de 15°, pourrait être adopté comme limite des tensions de vapeur que devraient posséder les huiles livrées à la consommation publique.

CHAPITRE XXV.

SAVONS.

§ 142. Nous distinguons les *savons mous* (savons de potasse) des *savons durs* (savons de soude), et parmi ces derniers les *savons qui renferment la lessive de ceux qui ne la contiennent pas*. D'après les matières organiques qui entrent dans leur composition, les savons peuvent être divisés en deux groupes, les *savons de résine* et les *savons de graisse* ou *d'huile*. Parmi ceux-ci les savons de suif, d'huile d'olive, d'huile de coco et d'huile de palme jouent le rôle le plus important ; on rencontre en outre dans la fabrication des savons différents mélanges de substances grasses.

Il résulte de là que dans la détermination de la valeur d'un savon on a à considérer :

1° La quantité d'humidité ; 2° quelle est la proportion de la graisse par rapport à celle de l'alcali ; 3° la nature de l'alcali et celle de l'acide gras, ou bien celle de la substance qui remplace la graisse ; 4° les matières étrangères organiques ou minérales avec lesquelles ils sont mélangés avec intention ou qui s'y trouvent accidentellement.

§ 143. Le plus fréquemment le consommateur se contente de connaître la proportion de *l'eau renfermée* dans un savon, parce que ce liquide, dont la présence est presque inévitable, est la substance que l'on mélange le plus ordinairement avec le savon et, comme on le sait, il peut y être contenu en très-grande quantité sans produire, dans l'aspect extérieur, la consistance, etc., du produit, une altération en rapport avec cette quantité. Par exemple, *Gottlieb* a trouvé dans un savon castillan 14,5 p. 100 d'eau, tandis qu'un savon de coco de Londres en renfermait 73,5 p. 100 ; ces deux savons étaient tout à fait solides.

Pour déterminer la *proportion de l'eau*, on dessèche au bain-marie une quantité pesée du savon à essayer et on l'introduit dans une solution saturée de sel marin ; en soumettant le mélange à l'ébullition, le savon se prend en une masse solide ne contenant que peu d'eau et que l'on peut peser, après l'avoir desséchée complètement ; la perte de poids indique la proportion d'eau contenue primitivement dans le savon. En ce qui

concerne la dessiccation du savon il est à remarquer que ce corps n'abandonne que difficilement les dernières portions de l'eau qu'il renferme, et que même il attire de nouveau très-rapidement l'humidité, de telle sorte que la méthode présenterait toujours quelque incertitude et ne serait pas exempte de difficultés.

C'est pour cette raison que quelques chimistes préfèrent déterminer la proportion d'humidité d'une manière indirecte, c'est-à-dire en retranchant du poids du savon soumis à l'essai la somme des autres éléments préalablement dosés.

§ 144. **L'essai chimique des savons** peut être exécuté comme une analyse chimique exacte, ou bien il peut se borner à certains éléments, c'est-à-dire à la détermination quantitative de ceux-ci ; pour ce dernier cas, il est à désirer que l'on trouve un procédé rapide convenable pour l'industriel. Nous donnons la description de plusieurs méthodes, et suivant les besoins on décidera celles qui doivent être préférées.

Pour trouver la *quantité de graisse* contenue dans les savons, on décompose ceux-ci au moyen d'un acide. Afin que l'échantillon, à essayer se rapproche le plus possible de la composition moyenne sous le rapport de sa richesse en eau, on en prélève une partie dans l'intérieur du pain, qui renferme plus d'humidité, et l'on prend l'autre partie sur les bords qui sont plus secs, on introduit 6-10 grammes de l'échantillon ainsi composé dans une capsule de porcelaine, on ajoute 120 à 180 grammes d'acide sulfurique étendu de 12 volumes d'eau et l'on chauffe sur une lampe, jusqu'à ce que la graisse flotte à la surface sous forme d'un liquide clair. La graisse des savons d'huile se sépare plus rapidement que celle des savons de suif, en outre la première est très-difficile à séparer sans perte du liquide qu'elle surnage, parce qu'elle se solidifie incomplètement. On rend l'opération plus facile en ajoutant 6-10 grammes de cire blanche bien desséchée et exactement pesée, ou bien de l'acide stéarique, chauffant et faisant fondre cette substance avec la graisse. Après le refroidissement la masse grasseuse se présente sous l'aspect d'un gâteau solide et cohérent, qu'à l'aide d'une spatule on peut facilement séparer du liquide et de la paroi de la capsule.

On place sur un filtre le gâteau de graisse et on le lave avec de l'eau distillée, tant que celle-ci enlève de l'acide sulfurique, c'est-à-dire tant qu'elle réagit en présence du chlorure de baryum.

On dessèche la masse grasseuse en la plaçant sous une cloche

à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique (il vaut mieux, bien que cela ne soit pas indispensable, opérer dans le vide), jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de perte de poids.

Du poids total on retranche d'abord celui de la cire ou de la stéarine : le reste représente l'hydrate du ou des acides gras, si l'on n'avait pas affaire à un savon de résine. Les hydrates des acides stéarique, palmitique et oléique renferment à peu près la même quantité d'eau, et pour l'objet qui nous occupe on peut admettre la proportion de 3,25 p. 100 comme suffisamment exacte. Du poids de la graisse trouvé on retranche par conséquent 3,25 p. 100 et le reste est inscrit comme acide gras dans la représentation du résultat de l'analyse. (Dans un grand nombre d'analyses de savons on ne retranche pas l'eau, mais la graisse est indiquée sous forme d'hydrate ; c'est une circonstance à laquelle il faut faire attention pour l'interprétation des résultats.)

L'addition de cire ou d'acide stéarique s'oppose à ce que l'on puisse examiner avec précision les propriétés physiques de la graisse séparée. Mais en déterminant le point de fusion de celle-ci on peut obtenir quelques renseignements au sujet de sa nature et de son origine. Cette détermination offre de l'intérêt lorsque, par exemple, il s'agit de déterminer si deux échantillons de savon sont semblables ou différents.

Pour *déterminer le point de fusion* des graisses solides, on décompose avec un acide une petite quantité de savon dans un grand tube d'essai, on sépare la graisse, et avec le liquide encore chaud on remplit par aspiration quelques petits tubes finement étirés. On laisse refroidir la masse et on fixe plusieurs de ces tubes ainsi remplis à la boule d'un thermomètre que l'on plonge avec les petits tubes renfermant la graisse dans un verre contenant de l'eau ; on chauffe ce liquide au-dessus d'une lampe et, en agitant continuellement, on observe à quelle température la graisse devient transparente ; on remarque aussi à quel degré des particules solides se séparent de nouveau : en opérant ainsi on obtient, avec autant de précision que possible, le renseignement désiré.

Un procédé de détermination de la graisse des savons, moins exact, mais suffisant pour les cas ordinaires, a été proposé par Buchner. Ce dernier mesure la couche de la graisse séparée au lieu de la peser.

Dans ce but, il se sert d'un petit ballon muni d'un long col

pas trop large et portant une échelle divisée de bas en haut en cinquièmes de centimètre cube. Il introduit dans ce vase environ 10 grammes de savon, puis de l'acide chlorhydrique étendu et il chauffe. Lorsque la décomposition est complète, il verse de l'eau tiède, jusqu'à ce que la limite entre les couches d'eau et de graisse arrive à se trouver sur le point zéro de l'échelle ou un peu au-dessus. Après que l'on a laissé refroidir à la température de l'appartement, on lit la hauteur de la couche de graisse. La connaissance des volumes des masses graisseuses séparées a déjà une certaine importance pour la comparaison de la richesse en graisse de différents savons. Mais le poids de cette matière peut aussi être déterminé en multipliant le nombre de centimètres cubes que mesure la couche de graisse par la densité de celle-ci. Cette densité peut être considérée comme égale à environ 0,92-0,95, suivant la nature du corps gras. Il sera assez convenable de prendre 0,93 comme nombre moyen, parce que fréquemment les savons renferment des mélanges de graisses.

Un procédé analogue, qui ne donne également que des résultats approximatifs, a été indiqué par *Cailletet*. Ce dernier agite 10 grammes de savon avec 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré et 20 centimètres cubes d'essence de térébenthine; il se sert dans ce but d'un tube de verre ayant une capacité de 50 centimètres cubes et divisé en cinquièmes de centimètre cube, et il mesure l'augmentation de volume de l'essence de térébenthine. L'emploi de cette méthode offre un certain avantage, parce que, si le savon renferme de la résine, cette matière ne se dissout pas ou seulement en petite quantité dans l'huile volatile, et qu'elle se sépare en formant une couche au-dessous de ce liquide.

Il est difficile de décider avec une certitude complète si un savon renferme de la *graisse non saponifiée*, et il est encore moins facile d'en déterminer exactement la quantité. La présence d'une graisse neutre est indiquée si le savon est gras au toucher; en outre, on obtient difficilement des solutions claires avec un produit de ce genre. Les savons préparés à froid contiennent fréquemment de la graisse non saponifiée. On recommande de précipiter une solution de savon avec du chlorure de calcium afin de former un savon de chaux, de laver celui-ci sur un filtre et de traiter dans un petit ballon avec de l'éther, qui dissoudra la graisse neutre. Il est à remarquer que dans ce

traitement il se dissout toujours un peu d'oléate de chaux, de telle sorte qu'on ne peut pas par l'évaporation de l'éther déterminer exactement la proportion de la graisse neutre.

Pour *déterminer la résine* dans les savons résineux, *J. Sutherland* propose le procédé suivant, basé sur ce fait, que la résine soumise à l'action de l'acide azotique bouillant se transforme en acide térébique ($C^{10}H^{14}O^8$), tandis que les acides gras traités par le même réactif, abstraction faite du changement de l'acide oléique en son isomère, l'acide élaïdique, sont à peine modifiés; l'auteur assure que le procédé est très-convenable pour le praticien.

On pèse exactement environ 20 grammes de savon coupé en petits morceaux, on les arrose avec de l'acide chlorhydrique concentré et l'on chauffe jusqu'à décomposition complète. On ajoute de 90 à 120 grammes d'eau chaude et on laisse refroidir. On fait fondre le gâteau de graisse dans l'eau distillée, on le laisse se solidifier de nouveau, on le sèche avec du papier buvard et, afin d'enlever toute l'humidité, on le chauffe encore pendant une ou deux minutes jusqu'à ce qu'il soit près d'entrer en ébullition; on laisse refroidir et l'on pèse. On introduit 6 ou 7 grammes du mélange des acides gras dans une capsule de porcelaine ayant une capacité de 200 à 250 centimètres cubes, on arrose avec de l'acide azotique concentré et l'on chauffe avec précaution, jusqu'à ce qu'il se produise un abondant dégagement de vapeurs rouges. Lorsque la réaction est terminée et qu'il ne se dégage plus d'acide azoteux, on ajoute encore un peu d'acide azotique en chauffant de nouveau, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que toute la résine soit oxydée et qu'il ne se forme plus de vapeurs rouges. L'action de la chaleur doit être continuée pendant quelques minutes jusqu'à ce que la masse soit en ébullition tranquille, et il faut en outre agiter avec soin. L'acide térébique se trouve maintenant dans la solution fortement colorée, et après le refroidissement on a les acides sous forme d'un gâteau. On fait fondre encore une fois ces derniers avec de l'acide azotique, on les laisse se solidifier et, après les avoir desséchés, on les chauffe doucement, jusqu'à ce qu'il ne se dégage pas de vapeurs acides. Les acides gras ainsi obtenus sont purs; après le refroidissement, on les pèse de nouveau et l'on retranche leur poids de celui trouvé en premier lieu, c'est-à-dire du poids des acides gras contenant la résine. La différence représente la quantité de cette dernière.

§ 145. *L'alcali* du savon est la soude ou la potasse, ou bien un mélange de ces deux corps. Par conséquent, il peut être question de déterminer aussi bien l'espèce que la quantité de l'alcali.

Dans une solution de savon, de laquelle on a séparé l'acide gras par l'acide chlorhydrique, on peut, à l'aide des moyens indiqués chapitre III, reconnaître la présence de la soude ou de la potasse, ou bien celle des deux alcalis; le chapitre VII. C fournit les renseignements nécessaires pour effectuer le dosage de ces corps lorsqu'ils sont tous deux présents.

S'il ne s'agit que de la détermination quantitative de l'un des deux alcalis, on procède suivant la méthode alcalimétrique. Dans le chapitre VII. C se trouvent les indications nécessaires. Faisons cependant remarquer que l'on doit employer un excès d'acide normal pour opérer la décomposition du savon et qu'il ne faut pas déterminer directement la richesse en alcali en versant goutte à goutte l'acide normal contenu dans la burette. Si la décomposition ne s'opère pas avec une facilité suffisante, on peut la favoriser en ajoutant un peu d'alcool qui dissout ce savon et le rend beaucoup plus facilement décomposable. Il faut s'abstenir de chauffer et surtout de porter à l'ébullition. Après la séparation de la graisse et le lavage de celle-ci, on verse dans un gobelet de verre le liquide acide avec l'eau de lavage, et l'on titre avec l'alcali normal. L'expérience et le calcul des résultats s'effectuent exactement de la même manière que pour d'autres opérations alcalimétriques. On comprend de soi-même que le liquide obtenu lors de la séparation de la graisse et de son dosage d'après le § précédent, peut également servir pour l'essai alcalimétrique, si pour l'extraire on a procédé avec les précautions indiquées.

Mais on peut aussi opérer de la manière suivante pour déterminer les alcalis. Dans un creuset de platine on introduit par petites portions une quantité pesée de savon, on brûle la matière organique en prenant la précaution que la masse ne s'élève pas au-dessus des bords du creuset, et, après avoir fait tomber à l'aide d'un filet d'eau la cendre contenue dans ce vase, on traite celle-là d'après les règles de l'alcalimétrie.

La solution de la cendre peut en outre servir pour essayer qualitativement, ainsi que pour doser les impuretés des alcalis, telles que le chlorure de sodium, le sulfate de soude ou de potasse, ou bien les substances ajoutées avec intention, comme la silice gélatineuse, etc.; pour la manière d'effectuer la recherche

qualitative, on se reportera au chapitre III. La détermination quantitative du chlore, de l'acide sulfurique, de l'acide silicique, etc., se trouve indiquée dans les chapitres où il est question de ces substances.

L'*alcali libre*, c'est-à-dire la potasse caustique, la soude caustique ou les carbonates alcalins, qui, pendant la saponification, ne s'est pas combiné avec les acides gras, peut être découvert par le moyen suivant.

On dissout dans l'eau distillée une quantité pesée de savon, la dissolution n'a pas besoin d'être tout à fait claire, cependant on ne doit pas pouvoir y remarquer de grumeaux de savon. Dans cette liqueur on introduit par petites portions du sel marin solide; sous l'influence de ce corps le savon se coagule et se sépare, tandis que l'alcali qui n'était pas combiné reste dans la solution salée. On continue l'addition du sel marin, jusqu'à ce que les dernières portions ne se dissolvent plus. On verse la solution salée dans un gobelet de verre, on ajoute à la liqueur saturée de sel marin l'eau qui a servi à laver le savon, après s'être assuré au moyen d'un papier de curcuma ou de tournesol rougi de la présence de l'alcali, on dose celui-ci à l'aide de l'alcalimétrie.

La présence d'un alcali libre peut encore être découverte à l'aide des deux réactifs suivants.

Le calomel broyé avec une solution aqueuse et assez concentrée de savon produit une coloration noire lorsqu'il y a de l'alcali en excès, coloration due à la mise en liberté de l'oxyde mercurieux noir (*Stosz*).

D'après *Stein*, le sublimé corrosif donne avec les savons neutres un précipité blanc, tandis que ce précipité est rougeâtre lorsque le savon renferme un excès d'alcali. Il suffit d'humecter une section fraîche du savon avec la solution de sublimé.

§ 146. Falsifications des savons et substances qui altèrent leur pureté.

1 — On a indiqué plus haut comment il faut s'y prendre pour déterminer la *proportion de l'eau*, que l'on augmente très-fréquemment dans l'intention de tromper.

2 — On mélange quelquefois les savons, notamment les savons préparés à froid, avec des *substances solides pulvérulentes*, afin d'en augmenter le poids. A ces substances appartiennent :

L'*acide silicique*, la *craie*, l'*argile*, l'*amidon*, etc. Tous ces corps forment un résidu insoluble, lorsqu'on traite par l'esprit de vin

fort le savon à essayer. En faisant bouillir ce résidu avec de l'eau, l'amidon forme une solution épaisse (émulsion), et on le reconnaît avec une goutte de teinture d'iode. La partie non dissoute consistant en matières minérales peut être essayée qualitativement d'après le chapitre III.

(La pierre ponce, le sable, la poudre de verre, etc., contenus dans le savon-ponce, le savon sablé, etc., ne peuvent pas être regardés comme des falsifications.)

3 — *Matières gélatineuses*. On a trouvé de l'hydrate d'alumine, des gelées animales, de la silice en gelée, du mucilage de gomme adragante, etc. Ces substances restent aussi comme résidu du traitement par l'esprit de vin bouillant. Après avoir décanté la solution savonneuse et épuisé le résidu par l'alcool, on peut enlever la substance gélatineuse avec de l'eau bouillante. La solution bouillante de celle-là se gélatinise par le refroidissement, ou bien elle devient seulement plus épaisse, elle se trouble lorsqu'on y ajoute une infusion de noix de galle, et évaporée, elle laisse un résidu, qui brûle en répandant une odeur animale empyreumatique. Le mucilage de gomme adragante ne donne pas la dernière réaction, et il n'est pas complètement soluble dans l'eau.

La silice et l'alumine à l'état gélatineux se dissolvent dans l'acide chlorhydrique concentré. Lorsqu'on évapore la solution à sec à la température de 100° C., l'acide silicique se sépare à l'état insoluble, tandis qu'en arrosant le résidu avec de l'eau distillée du chlorure d'aluminium entre en dissolution, et l'on peut, dans celle-ci, découvrir l'alumine.

A la place de la colle animale, on mélange quelquefois avec le savon un liquide que l'on obtient en faisant digérer à chaud de la poudre d'os avec des alcalis caustiques. Dans ce cas, la substance gélatineuse est un peu soluble dans l'alcool, et l'on peut dans le résidu laissé par l'esprit-de-vin découvrir les autres éléments des os — phosphate de chaux.

4 — Des solutions alcalines d'acide silicique (solution de silicate de potasse) ou des résines (savons résineux) sont aussi quelquefois ajoutées aux savons de graisse. Si l'on décompose avec un acide une solution aqueuse de savon contenant de la silice, celle-ci se sépare à l'état gélatineux au fond du liquide, tandis que la graisse flotte à la surface. Pour être renseigné sur la quantité de la silice, on rassemble sur un filtre le corps suspendu dans le liquide salin ou déposé au fond du vase, on le

lave, on le dessèche et on le chauffe. Un savon qui est mélangé avec une solution de silicate de potasse ne pourra pas se dissoudre complètement dans l'esprit-de-vin, parce que celui-ci enlève beaucoup d'alcali au silicate de potasse, et la plus grande partie de la silice à l'état gélatineux n'entre pas en dissolution.

En général, les *savons de résine* ne sont pas difficiles à distinguer des savons de graisse ou d'huile, parce que, lors de leur décomposition, la résine qui se sépare est suffisamment caractérisée. Mais il est plus difficile de découvrir une addition de résine dans des savons gras. D'après *Gottlieb*, le meilleur procédé serait le suivant : on dissout le savon dans l'eau bouillante, on mélange la liqueur avec une solution de sulfate de magnésie, et il se sépare un savon de magnésie, on porte le tout à l'ébullition et l'on filtre bouillant. Le liquide filtré contiendrait la plus grande partie d'une combinaison soluble de la magnésie avec la résine, tandis que le savon de magnésie est insoluble. Dans le liquide filtré, on peut séparer la résine par ébullition avec de l'acide chlorhydrique. On ne doit regarder comme certaine la présence de la résine dans le savon, que si l'on peut régénérer cette substance avec ses propriétés naturelles. C'est pourquoi le trouble qui se produit par l'addition de l'acide chlorhydrique n'est pas un caractère suffisant. Mais si l'on n'en est plus de même si l'on peut recueillir la résine sous forme de résidu en agitant avec de l'éther le liquide bouilli avec de l'acide chlorhydrique, enlevant l'éther par décantation et évaporant celui-ci.

Après avoir découvert qu'un savon est falsifié avec de la résine, on pourrait déterminer la quantité de ce corps à l'aide du procédé décrit § 144, pour le dosage de la résine des savons résineux.

CHAPITRE XXVI.

BIÈRE.

§ 147. En faisant l'essai d'une bière, on peut se proposer deux buts principaux : 1° de rechercher certaines falsifications ; 2° de déterminer à combien s'élève la quantité des éléments que cette boisson contient normalement. L'addition de substances

étrangères dans l'intention de corriger le goût de la bière, ou de communiquer à celle-ci une action enivrante plus forte, ainsi que la substitution de succédanés moins chers aux matières d'un prix plus élevé employées dans la préparation de ce liquide, sont, d'après le jugement de personnes versées dans la connaissance de la fabrication de la bière aussi bien au point de vue théorique qu'au point de vue pratique, beaucoup plus rares que cela n'est admis par le public crédule et facile à induire en erreur. On est renseigné sur la présence ou sur l'absence dans une bière donnée de quelques-unes des substances étrangères de ce genre au moyen de l'essai de la richesse, que pour ces motifs nous décrivons en premier lieu.

On désigne sous le nom de *richesse* de la bière la somme de l'*esprit-de-vin*, de l'*extrait* et de l'*acide carbonique*, qui se trouvent dans une certaine quantité de ce liquide. On représente en millièmes la richesse d'une bière en ces éléments.

L'*extrait* d'une bière contient tous les corps qui proviennent du malt et du houblon et qui ne sont pas volatils à la température d'ébullition de l'eau, par conséquent de la dextrine, du sucre de malt non décomposé, de la lupuline, du gluten, des sels, etc.

Par un essai de ce genre, on peut donc arriver à savoir si une bière se trouve dans les conditions qu'elle doit offrir normalement, en supposant que la quantité de ces éléments, notamment celle de l'*esprit-de-vin* et de l'*extrait*, ainsi que la proportion des uns comparée à celle des autres soient comprises dans certaines limites déterminées par l'usage et par des prescriptions légales. On ne doit pas confondre avec ce que l'on est convenu de nommer la *richesse* d'une bière la *qualité* de ce liquide, au sujet de laquelle le goût des consommateurs peut donner lieu à des opinions très-différentes, qui ne sont pas en connexion absolue avec la richesse.

L'essai de la richesse d'une bière peut être exécuté d'après la méthode qui s'appuie sur les propriétés physiques des éléments, c'est la marche de la chimie analytique. C'est pourquoi nous nommerons cette méthode *Méthode de recherche chimique*. Indépendamment de celle-ci, on emploie quelques autres procédés qui, par une voie plus courte, facilement accessible à l'industriel et par le moyen de déductions théoriques, fournissent des renseignements sur la quantité des éléments recherchés. Ce sont les procédés désignés sous les noms d'*essais saccharimétrique* et *halimétrique de la bière*,

§ 148. **Essai de la bière par la méthode chimique.**

Pour déterminer l'*acide carbonique*, on pèse une quantité déterminée de bière, environ 300 grammes, dans un ballon que l'on ferme hermétiquement avec un tube de verre rempli avec du chlorure de calcium en fragments pas trop gros, et l'on chauffe doucement en agitant fréquemment. L'*acide carbonique* se dégage, tandis que l'eau et la vapeur d'alcool sont retenues dans le tube. La perte de poids indique la proportion de l'*acide carbonique* qui est contenue dans la quantité de bière essayée.

Mais on peut aussi faire bouillir dans un ballon la bière pesée et diriger les vapeurs dans deux ou trois flacons de *Woulf* unis les uns aux autres et contenant un mélange clair de chlorure de calcium et d'ammoniaque caustique. Il se forme un précipité de carbonate de chaux (mais il est nécessaire de chauffer à 100° centigrades pendant environ 1 ou 2 heures), qui, rassemblé sur un filtre et lavé, sert pour la détermination de l'*acide carbonique*. Cette opération peut être faite en desséchant le précipité, le chauffant doucement au rouge, et calculant l'*acide carbonique*, ou bien d'après la méthode indiquée dans le chapitre relatif au dosage des acides.

Le carbonate de chaux contient 44 p. 100 d'*acide carbonique*.

Pour beaucoup de bières, l'*acide carbonique* ne constitue pas un principe essentiel, et si pour la détermination d'un élément, on peut admettre l'emploi d'un procédé raccourci, c'est pour celle de l'*acide carbonique* (voyez plus bas, *Essai halimétrique*).

Pour déterminer la *richesse en extrait*, on évapore au bain-marie environ 20 grammes de bière dans une petite capsule de platine ou de porcelaine, et à la fin on chauffe dans l'étuve à 110 ou 115° centigrades, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de diminution de poids. Ce procédé offre un inconvénient, c'est que la dessiccation complète est difficile à obtenir et qu'elle exige beaucoup de temps. D'après *Vogel*, la détermination se fait plus facilement et plus exactement en évaporant dans un tube de verre recourbé en U, que l'on chauffe à 100-130° et à travers lequel on fait passer un courant d'air sec. On doit laisser refroidir l'extrait avant la pesée en le plaçant dans l'exsiccateur en présence de chlorure de calcium, afin qu'il n'attire pas l'humidité.

Si l'on veut pousser plus loin l'examen de l'extrait, on peut tout au moins séparer le *sucre de malt* de la *dextrine* et des substances albuminoïdes, etc. ; il suffit pour cela d'arroser l'extrait

avec de l'alcool modérément concentré, d'agiter avec soin, de laisser digérer pendant longtemps, de décantier la solution qui contient le sucre, et de l'évaporer.

Par l'incinération de l'extrait dans un creuset de platine, on arrive à connaître, en supposant que l'on emploie pour cette opération une quantité exactement pesée, la proportion des *éléments inorganiques de la bière*.

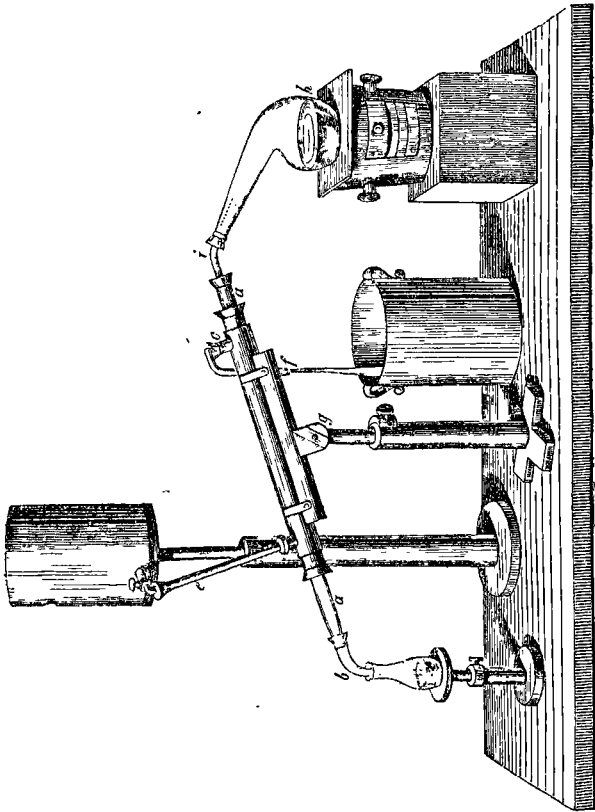


Fig. 80.

L'alcool est déterminé par distillation. Dans une cornue (fig. 80), munie d'un réfrigérant, on fait bouillir avec précaution environ 1 litre de bière jusqu'à ce qu'une quantité au moins égale

à 4 p. 100 de son volume soit passée à la distillation. On laisse refroidir le liquide distillé. Si l'on avait pesé la bière soumise à la recherche, on pèse le produit de la distillation, et on le mesure, si la bière avait été mesurée. Maintenant on détermine avec le flacon à densité, à une température d'environ 15° centigrades, le poids spécifique de l'esprit-de-vin distillé, et l'on cherche dans la table à quelle richesse centésimale (en poids ou en volume) en alcool il correspond, enfin on rapporte cette richesse à la quantité totale de la bière. Supposons, par exemple, que l'on ait soumis 1000 grammes de bière à la distillation, que l'on ait obtenu 450 grammes de liquide distillé et que l'on ait trouvé 11 p. 100 d'alcool en poids. Il y a par conséquent

$$\frac{450 \times 11}{100} = 49^{\text{gr}},5 \text{ d'alcool dans le produit distillé. Cette quan-}$$

tité se trouve contenue dans 1000 grammes de bière. On peut exactement de la même manière trouver la proportion centésimale de l'alcool en volume. On indique à la fin du livre, dans l'appendice sur les méthodes aréométriques, le moyen de déterminer le poids spécifique, et la relation qui existe entre ce dernier et la richesse en alcool.

La richesse de la bière en alcool peut aussi être déterminée à l'aide du *vaporimètre de Geissler* (voyez chap. XXVIII) et de l'*alambic de J. Sulleron* (voyez chap. XXVII).

§ 149. **Essai saccharimétrique de la bière.**

Ce procédé très-ingénieux imaginé par *Balling* est à proprement parler une méthode aréométrique, que nous eussions renvoyée dans le premier appendice (méthodes aréométriques), si elle consistait en une détermination tout à fait simple du poids spécifique à l'aide de l'aréomètre, et si nous ne devions pas donner plusieurs explications qui se rattachent trop intimement à la nature chimique de la bière pour que nous puissions trouver convenable de les traiter dans un autre endroit qu'ici.

Cette méthode porte le nom d'essai saccharimétrique, parce que dans les déterminations des poids spécifiques, on peut se servir d'un instrument, qui est employé pour déterminer la richesse en sucre des sirops. C'est un aréomètre sur l'échelle duquel sont indiquées les quantités pour cent de sucre solide contenues dans un sirop. *Balling* part de cette supposition, que des sirops et des extraits de malt qui renferment des quantités égales de substance anhydre, ont aussi des poids spécifiques égaux, si on mesure ceux-ci aux mêmes températures.

Afin de pouvoir exécuter le procédé en le comprenant parfaitement et non pas purement mécaniquement, il est nécessaire d'établir avant tout quelques *notions fondamentales*.

Si l'on dépouille d'abord une bière de son acide carbonique en la chauffant et l'agitant, si après le refroidissement on détermine son poids spécifique, puis si on la fait bouillir jusqu'à ce que le liquide soit réduit de moitié, en évitant qu'il ne s'élève au-dessus du vase, et si l'on étend avec de l'eau de manière à ramener la bière à son poids primitif, si enfin, on détermine de nouveau le poids spécifique à la même température, on arrive par ces expériences à connaître : 1° directement la richesse en extrait par le poids spécifique pris en premier lieu, 2° la richesse en alcool, en se basant sur la considération suivante et à l'aide d'un petit calcul.

Le poids spécifique de la bière avant l'expulsion de l'alcool est plus petit qu'après l'ébullition dans la même proportion que le poids spécifique d'un alcool étendu, dont la richesse est la même que celle de la bière en question, est plus petit que celui de l'eau.

Il résulte de cette considération que l'on peut à l'aide des deux déterminations de poids indiquées, calculer de la manière suivante la richesse en alcool.

Supposons que la bière ait avant l'ébullition un poids spécifique de 1,024 et que ce poids soit après l'ébullition égal 1,032. $1,032 : 1,024 = 100 : x$ et $x = 0,9922$. A l'aide de la table donnée dans le premier appendice au sujet de l'alcoométrie, nous trouvons qu'à un esprit-de-vin d'un poids spécifique de 0,9922 correspond une richesse en alcool de 4,32 p. 100 en poids.

On obtient par conséquent un chiffre utile pour consulter la table, si l'on divise le poids spécifique de la bière non bouillie par celui du même liquide soumis à l'ébullition.

Dans l'essai saccharimétrique de la bière, les déterminations des poids spécifiques que l'on vient de mentionner peuvent encore être effectuées d'une autre manière. Servons-nous des nombres indiqués plus haut.

Leur différence est $(1,032 - 1,024) = 0,008$. Si l'on retranche ce dernier nombre de 1,000, le poids spécifique de l'eau, on obtient 0,9920. La table qui indique la quantité d'alcool correspondant au poids spécifique de l'esprit-de-vin donne pour le dernier poids spécifique une richesse de 4,48. La différence qui existe entre 4,32 et 4,48, trouvés par la proportion précé-

dente et par simple soustraction, est assez grande et le dernier nombre est inexact.

L'inexactitude est d'autant plus grande que la richesse en alcool est elle-même plus considérable. Supposons que l'on ait trouvé 1,037 pour le poids spécifique de la bière bouillie et 1,024 pour celui du même liquide non bouilli, par conséquent la *différence* = 0,013, cela conduit d'après les deux manières d'effectuer le calcul : dans le premier cas ($1,037 : 1,024 = 1000 : x$) au nombre 0,9874, dans le second cas ($1,037 - 1,024 = 0,013$) et ($1000 - 0,013$) au nombre 0,9860.

Le premier nombre conduirait à une richesse en alcool de 7,51 p. 100 en poids.

Le deuxième nombre conduirait à une richesse en alcool de 7,78 p. 100 en poids.

Dans cette méthode directe la simple recherche de la *différence* ne peut pas par conséquent être employée. Mais *Balling* a recherché avec exactitude au moyen de la distillation, la richesse en alcool de différentes bières, et il s'est servi de ces résultats, ainsi que des différences de la bière bouillie et de la bière non bouillie, pour la détermination d'un facteur à l'aide duquel on peut, la différence seule étant connue, trouver directement l'alcool.

Ce qui suit fera comprendre cela avec plus de netteté. Dans notre premier exemple la richesse en alcool a été trouvée = 4,32 et la différence des deux poids spécifiques de la bière non bouillie et de la bière bouillie = 0,008. Dans le deuxième cas, la richesse en alcool était 7,63, et la différence 0,013; si, les différences étant considérées comme des nombres entiers, on pose $8 : 4,32 = 1,000 : x$ on obtient pour $x = 5,38$, et $13 : 7,51 = 1,000 : x$ on obtient pour $x = 5,77$.

Il résulte de là que le facteur avec lequel on doit multiplier la différence n'est pas le même pour toutes les bières de forces différentes, mais il a été prouvé que pour des bières ayant approximativement la même force, comme nos bières de garde et nos bières de détail ordinaires, le même facteur peut être employé.

L'*Essai saccharimétrique de la bière de Balling* repose sur l'idée de se servir des différences des poids spécifiques trouvées pour la détermination de l'alcool et sur la recherche des facteurs nécessaires pour le calcul. Mais il n'est pas seulement borné à l'examen de la bière faite, il s'étend aussi à la recherche de la

richesse en extrait des *moûts de bière*, aussi bien afin d'employer cette richesse, lorsqu'elle est connue, à la détermination de l'alcool, que pour tirer à l'aide d'autres données une conclusion sur la force des moûts de bière.

Les lignes suivantes serviront à faire comprendre la terminologie de la méthode et la table II donnée plus bas.

La table I (voyez plus bas) indique le rapport qui existe entre les poids spécifiques des solutions d'extrait de malt (première colonne) et la richesse centésimale de celles-ci en extrait donnée par l'indication du saccharimètre (deuxième colonne).

Les équations suivantes peuvent être posées.

I. p désigne l'indication du saccharimètre pour le moût de bière frais (non fermenté).

m désigne l'indication du saccharimètre pour la bière (dépouillée d'acide carbonique).

La différence des deux $p - m$ est appelée *atténuation apparente*.

Nommons a le facteur avec lequel l'atténuation apparente, par conséquent $p - m$, doit être multipliée pour trouver l'alcool.

Soit A la richesse en alcool cherchée.

Par conséquent $A = (p - m) a$.

La table II, colonne 2, contient les facteurs de l'alcool a pour l'atténuation apparente, calculés par *Balling*.

II. L'indication du saccharimètre pour le moût de bière est encore $= p$.

L'indication du saccharimètre pour la bière dépouillée de son alcool par ébullition et étendue avec de l'eau à son poids primitif est appelée n .

La différence des deux $p - n$ se nomme *atténuation réelle*.

Appelons b le facteur avec lequel l'atténuation réelle, par conséquent $p - n$, doit être multipliée pour trouver l'alcool A .

Par conséquent $A = (p - n) b$.

La table II contient dans la colonne 3 les facteurs b de l'alcool pour l'atténuation réelle, calculés par *Balling*.

III. La différence entre l'atténuation apparente ($p - m$) et l'atténuation réelle ($p - n$), ou *différence d'atténuation* est appelée d .

Par conséquent, $d = (p - m) - (p - n)$, par conséquent aussi

Le facteur, qui, multiplié par la différence d'atténuation, par conséquent par d , ou par $n - m$, indique la richesse en alcool $= A$, se nomme c .

Par conséquent $A = (n - m) c$.

La table II contient dans la colonne 4 les facteurs des différences d'atténuation.

IV. Le quotient, que l'on obtient en divisant par l'atténuation réelle ($p - n$) l'atténuation apparente ($p - m$), ou *quotient d'atténuation*, est appelé q .

Par conséquent

$$q = \frac{p - m}{p - n}.$$

On peut de cette formule éliminer la valeur de p .

En multipliant les deux membres par $p - n$, on obtient :

$$q \cdot (p - n) = p - m,$$

et

$$q \cdot p - q \cdot n = p - m,$$

et

$$q \cdot p - p = qn - m;$$

en outre

$$q - 1 \cdot p = qn - m,$$

par conséquent

$$p = \frac{qn - m}{q - 1}.$$

La colonne 5 de la table II donne les quotients d'atténuation q .

Pour la détermination de q , il est nécessaire que l'on connaisse la valeur de p . Mais si p (qui est l'indication du saccharimètre pour le moût) est inconnu, on peut le déterminer approximativement à l'aide de l'équation III $A = (n - m) c$.

La table II montre que la valeur de c , pour des bières différentes, ne varie pas beaucoup. La plus grande valeur est $= 2,2902$, la plus petite $= 2,2096$. C'est pourquoi on peut pour la détermination préliminaire de p prendre la moyenne $= 2,24$.

A l'aide de ce nombre, puisque n et m sont connus, on peut avec l'équation III calculer facilement la richesse en alcool (A).

Maintenant l'expérience montre que cette richesse est environ moitié aussi grande que le poids de cette partie de l'extrait de malt qui par fermentation est passée à l'état d'esprit-de-vin, d'acide carbonique et de levûre. Par conséquent, si l'on double le chiffre trouvé pour A , et si l'on y ajoute la quantité d'extrait de

malt qui se trouve encore dans la bière, on obtient le poids d'extrait de malt contenu dans 100 parties du *moût*, par conséquent, la valeur de p . Lorsque p est ainsi déterminé approximativement, on cherche dans la table II le quotient d'atténuation q qui lui correspond (les décimales au-dessous de 0,5 sont négligées, et celles qui sont au-dessus de 0,5 sont comptées en entier). On introduit la valeur q dans l'équation IV, $p = \frac{qn - m}{q - 1}$

et l'on calcule ainsi la richesse primitive p du moût en extrait de malt, puis à l'aide de l'équation II $A = (p - n) b$, la richesse centésimale de la bière en alcool. On choisit dans la table II la valeur de b en se basant sur l'extrait de malt, par conséquent celle qui correspond au nombre trouvé pour p .

On a de cette manière déterminé aussi bien la richesse en extrait que la richesse en alcool, on fait la somme des deux, et ce qui manque est de l'eau.

Nous donnons maintenant les deux tables dont on a besoin pour l'exécution d'un essai saccharimétrique.

TABLEAU I.

Pour la réduction des poids spécifiques aux indications centésimales du saccharimètre, pour l'essai saccharimétrique de la bière.

POIDS SPÉCIFIQUE.	INDICATION CENTÉSİM. du SACCHARIMÈTRE qui lui correspond.	POIDS SPÉCIFIQUE.	INDICATION CENTÉSİM. du SACCHARIMÈTRE qui lui correspond.	POIDS SPÉCIFIQUE.	INDICATION CENTÉSİM. du SACCHARIMÈTRE qui lui correspond.	POIDS SPÉCIFIQUE.	INDICATION CENTÉSİM. du SACCHARIMÈTRE qui lui correspond.
1,0000	0,000	1,0045	1,125	1,0090	2,250	1,0135	3,375
1,0001	0,025	46	150	91	275	136	400
2	050	47	175	92	300	137	425
3	075	48	200	93	325	138	450
4	100	49	225	94	350	139	475
5	125	1,0050	250	95	375	1,0140	500
6	150	51	275	96	400	141	525
7	175	52	300	97	425	142	550
8	200	53	325	98	450	143	575
9	225	54	350	99	475	144	600
1,0010	250	55	375	1,0100	500	145	625
11	275	56	400	101	525	146	650
12	300	57	425	102	550	147	675
13	325	58	450	103	575	148	700
14	350	59	475	104	600	149	725
15	375	1,0060	500	105	625	1,0150	750
16	400	61	525	106	650	151	775
17	425	62	550	107	675	152	800
18	450	63	575	108	700	153	825
19	475	64	600	109	725	154	850
1,0020	500	65	625	1,0110	750	155	875
21	525	66	650	111	775	156	900
22	550	67	675	112	800	157	925
23	575	68	700	113	825	158	950
24	600	69	725	114	850	159	975
25	625	1,0070	750	115	875	1,0160	4,000
26	650	71	775	116	900	161	025
27	675	72	800	117	925	162	050
28	700	73	825	118	950	163	075
29	725	74	850	119	975	164	100
1,0030	750	75	875	1,0120	3,000	165	125
31	775	76	900	121	025	166	150
32	800	77	925	122	050	167	175
33	825	78	950	123	075	168	200
34	850	79	975	124	100	169	225
35	875	1,0080	2,000	125	125	1,0170	250
36	900	81	025	126	150	171	275
37	925	82	050	127	175	172	300
38	950	83	075	128	200	173	325
39	975	84	100	129	225	174	350
1,0040	1,000	85	125	1,0130	250	175	375
41	025	86	150	131	275	176	400
42	050	87	175	132	300	177	425
43	075	88	200	133	325	178	450
44	100	89	225	134	350	179	475

POIDS SPÉCIFIQUE.	INDICATION CENTÉSIM. du SACCHARIMÈTRE qui lui correspond.	POIDS SPÉCIFIQUE.	INDICATION CENTÉSIM. du SACCHARIMÈTRE qui lui correspond.	POIDS SPÉCIFIQUE.	INDICATION CENTÉSIM. du SACCHARIMÈTRE qui lui correspond.	POIDS SPÉCIFIQUE.	INDICATION CENTÉSIM. du SACCHARIMÈTRE qui lui correspond.
1,0180	4,500	1,0233	5,825	1,0236	7,122	1,0339	8,413
181	525	234	850	287	146	1,0340	438
182	550	235	875	288	170	341	463
183	575	236	900	289	195	342	488
184	600	237	925	1,0290	210	343	512
185	625	238	950	291	244	344	536
186	650	239	975	292	268	345	560
187	675	1,0240	6,000	293	292	346	584
188	700	241	024	294	316	347	609
189	725	242	018	295	341	348	633
1,0190	750	243	073	296	365	349	657
191	775	244	097	297	389	1,0350	681
192	800	245	122	298	413	351	706
193	825	246	146	299	438	352	731
194	850	247	170	1,0300	463	353	756
195	875	248	195	301	488	354	780
196	900	249	219	302	512	355	804
197	925	1,0250	244	303	536	356	828
198	950	251	268	304	560	357	853
199	975	252	292	305	584	358	877
1,0200	5,000	253	316	306	609	359	901
201	025	254	341	307	633	1,0360	925
202	050	255	365	308	657	361	950
203	075	256	389	309	681	362	975
204	100	257	413	1,0310	706	263	9,000
205	125	258	438	311	731	364	024
206	150	259	463	312	756	365	048
207	175	1,0260	488	313	780	366	073
208	200	261	512	314	804	367	097
209	225	262	536	315	828	368	122
1,0210	250	263	560	316	853	369	146
211	275	264	584	317	877	1,0370	170
212	300	265	609	318	901	371	195
213	325	266	633	319	925	372	219
214	350	267	657	1,0320	950	373	244
215	375	268	681	321	975	374	268
216	400	269	706	322	8,000	375	292
217	425	1,0270	731	323	024	376	316
218	450	271	756	324	048	377	341
219	475	272	780	325	073	378	365
1,0220	500	273	804	326	097	379	389
221	525	274	828	327	122	1,0380	413
222	550	275	853	328	146	381	438
223	575	276	877	329	170	382	463
224	600	277	901	1,0330	195	383	488
225	625	278	925	331	219	384	512
226	650	279	950	332	244	385	536
227	675	1,0280	975	333	268	386	560
228	700	281	7,000	334	292	387	584
229	725	282	024	335	316	388	609
1,0230	750	283	048	336	341	389	633
231	775	284	073	337	365	1,0390	657
232	800	285	097	338	389	391	681

POIDS SPÉCIFIQUE.	INDICATION CENTÉSİM. du SACCHARIMÈTRE qui lui correspond.	POIDS SPÉCIFIQUE.	INDICATION CENTÉSİM. du SACCHARIMÈTRE qui lui correspond.	POIDS SPÉCIFIQUE.	INDICATION CENTÉSİM. du SACCHARIMÈTRE qui lui correspond.	POIDS SPÉCIFIQUE.	INDICATION CENTÉSİM. du SACCHARIMÈTRE qui lui correspond.
1,0392	9,706	1,0443	10,976	1,0498	12,238	1,0551	13,500
393	731	446	11,000	499	261	552	523
394	756	447	023	1,0500	285	553	547
395	780	448	047	501	309	554	571
396	804	449	081	502	333	555	595
397	828	1,0450	095	503	357	556	619
398	853	451	119	504	381	557	642
399	877	452	142	505	404	558	666
1,0400	901	453	166	506	428	559	690
401	925	454	190	507	452	1,0560	714
402	950	455	214	508	476	561	738
403	975	456	238	509	500	562	761
404	10,000	457	261	1,0510	523	563	785
405	023	458	285	511	547	564	809
406	047	459	309	512	571	565	833
407	071	1,0460	333	513	595	566	857
408	095	461	357	514	619	567	881
409	119	462	381	515	642	568	904
1,0410	142	463	404	516	666	569	928
411	166	464	428	517	690	1,0570	952
412	190	465	452	518	714	571	976
413	214	466	476	519	738	572	14,000
414	238	467	500	1,0520	761	573	023
415	261	468	523	521	785	574	047
416	285	469	547	522	809	575	071
417	309	1,0470	571	523	833	576	095
418	333	471	595	524	857	577	119
419	357	472	619	525	881	578	142
1,0420	381	473	642	526	904	579	166
421	404	474	666	527	928	1,0580	190
422	428	475	690	528	952	581	214
423	452	476	714	529	976	582	238
424	476	477	738	1,0530	13,000	583	261
425	500	478	761	531	023	584	285
426	523	479	785	532	047	585	309
427	547	1,0480	809	533	071	586	333
428	571	481	833	534	095	587	357
429	595	482	857	535	119	588	381
1,0430	619	483	881	536	142	589	404
431	642	484	904	537	166	1,0590	428
432	666	485	928	538	190	591	452
433	690	486	952	539	214	592	476
434	714	487	976	1,0540	238	593	500
435	738	488	12,000	541	261	594	523
436	761	489	023	542	285	595	547
437	785	1,0490	047	543	309	596	571
438	809	491	071	544	333	597	595
439	833	492	095	545	357	598	619
1,0440	857	493	119	546	381	599	642
441	881	494	142	547	404	1,0600	666
442	904	495	166	548	428	601	690
443	928	496	190	549	452	602	714
444	952	497	214	1,0550	476	603	738

POIDS SPÉCIFIQUE.	INDICATION CENTESIM. du SACCHARIMÈTRE qui lui correspond.	POIDS SPÉCIFIQUE.	INDICATION CENTESIM. du SACCHARIMÈTRE qui lui correspond.	POIDS SPÉCIFIQUE.	INDICATION CENTESIM. du SACCHARIMÈTRE qui lui correspond.	POIDS SPÉCIFIQUE.	INDICATION CENTESIM. du SACCHARIMÈTRE qui lui correspond.
1,0604	14,761	1,0634	15,464	1,0664	16,162	1,0693	16,837
605	785	635	488	665	186	694	860
606	809	636	511	666	209	695	883
607	833	637	534	667	232	696	907
608	857	638	557	668	255	697	930
609	881	639	581	669	278	698	953
1,0610	904	1,0640	604	1,0670	302	699	976
611	928	641	627	671	325	1,0700	17,060
612	952	642	650	672	348	701	022
613	976	643	674	673	371	702	045
614	15,000	644	697	674	395	703	067
615	023	645	721	675	418	704	090
616	046	646	744	676	441	705	113
617	070	647	767	677	464	706	136
618	093	648	790	678	480	707	158
619	116	649	814	679	511	708	181
1,0620	139	1,0650	837	1,0680	534	709	204
621	162	651	860	681	557	1,0710	227
622	186	652	883	682	581	711	250
623	209	653	907	683	604	712	272
624	232	654	930	684	627	713	295
625	255	655	953	685	650	714	318
626	278	656	976	686	674	715	340
627	302	657	16,000	687	697	716	363
628	325	658	023	688	721	717	386
629	348	659	046	689	744	718	409
1,0630	371	1,0680	070	1,0690	767	719	431
631	395	661	093	691	790	1,0720	454
632	418	662	116	692	814		
633	441	663	139				

TABLEAU II.

CONCENTRATION PRIMITIVE DU MOUT Indiquée pour 100 parties par LE SACCHARIMÈTRE.	FACTEUR DE L'ALCOOL POUR			QUOTIENTS d'atténuation.	VALEUR de $\frac{c}{b}$
	L'ATTÉNUATION		LA DIFFÉRENCE d'atténuation.		
	apparente.	réelle.			
$= p$	$= a$	$= b$	$= c$	$= q$	
6	0,4063	0,4993	2,2096	1,226	4,4247
7	0,4091	0,5020	2,2116	1,227	4,4052
8	0,4110	0,5047	2,2137	1,228	4,3859
9	0,4129	0,5074	2,2160	1,229	4,3668
10	0,4148	0,5102	2,2181	1,230	4,3478
11	0,4167	0,5130	2,2209	1,231	4,3289
12	0,4187	0,5158	2,2244	1,232	4,3103
13	0,4206	0,5189	2,2282	1,233	4,2917
14	0,4226	0,5215	2,2290	1,234	4,2734
15	0,4246	0,5245	2,2319	1,235	4,2553
16	0,4267	0,5274	2,2350	1,236	4,2372
17	0,4288	0,5304	2,2381	1,237	4,2194
18	0,4309	0,5334	2,2414	1,238	4,2016
19	0,4330	0,5365	2,2448	1,239	4,1840
20	0,4351	0,5396	2,2483	1,240	4,1666
21	0,4373	0,5427	2,2519	1,241	4,1493
22	0,4395	0,5458	2,2557	1,242	4,1322
23	0,4417	0,5490	2,2595	1,243	4,1152
24	0,4439	0,5523	2,2636	1,244	4,0983
25	0,4462	0,5555	2,2677	1,245	4,0816
26	0,4485	0,5589	2,2719	1,246	4,0650
27	0,4508	0,5622	2,2763	1,247	4,0485
28	0,4532	0,5656	2,2808	1,248	4,0322
29	0,4556	0,5690	2,2854	1,249	4,0160
30	0,4580	0,5725	2,2902	1,250	4,0000

Ce qui suit servira comme un *exemple* de la manière dont l'essai *saccharimétrique* de la bière doit être exécuté.

On recherche d'abord l'indication du saccharimètre pour la bière dépouillée d'acide carbonique = m . Supposons qu'on l'ait trouvée = 5.

On détermine, en outre, l'indication du saccharimètre pour la bière bouillie = n . Admettons qu'elle soit = 6,6 p. 100.

Par conséquent, $n - m = 1,6$.

La richesse en alcool A est approximativement, si l'on admet

pour c la valeur moyenne 2,24 [d'après l'équation III $A = (n - m) c$]:

$$A = 1,6 \times 2,24 = 3,584 \text{ p. } 100.$$

Si l'on double cette richesse approximative en alcool, on obtient 7,168 pour la quantité d'extrait de malt aux dépens de laquelle il s'est formé de l'alcool, de l'acide carbonique et de la levûre. A ce nombre il faut ajouter la richesse en extrait de malt de la bière 6,6, et la richesse totale du moût en extrait est approximativement = 13,768 p. 100.

A cette richesse en extrait correspond, d'après la table II, colonne 5, le quotient d'atténuation $q = 1,234$. A l'aide de ce nombre on trouve, d'après l'équation IV : $\left(p = \frac{nq - m}{q - 1} \right)$, la valeur réelle de p :

$$p = \frac{6,6 \times 1,234 - 5}{1,234 - 1,0} = \frac{3,1444}{0,234} = 13,437.$$

Avec cette valeur on cherche maintenant [d'après l'équation II : $A = (p - n) b$] la valeur réelle de A .

$$A = (13,437 - 6,6) \times 0,519 = 3,548 :$$

Il y a par conséquent dans la bière.....	6,600	d'extrait,
— — — — —	3,548	d'alcool,
Ce qui manque à 100 est.....	89,852	d'eau.
	<hr/>	
	100,000	

L'essai saccharimétrique de la bière offre un avantage qui n'est pas sans avoir une certaine valeur, c'est que l'on peut, d'après les propriétés d'une bière, se former une opinion sur celles du moût qui l'a fournie. Cela est très-important dans les cas où la proportion de l'impôt à percevoir est basée sur la quantité de malt prise pour fabriquer la bière, par conséquent, dans les cas fréquents où il s'agit de savoir quelle est la richesse du moût en extrait.

L'appareil et les manipulations qui sont nécessaires pour l'exécution d'une expérience saccharimétrique sont très-simples. On introduit environ 200 grammes de bière dans un flacon, que l'on bouche bien, on agite fortement, on ouvre de temps en temps, afin que l'acide carbonique puisse se dégager, et l'on

verse 100 grammes du liquide dans une capsule, puis on évapore cette quantité au-dessus d'une flamme de gaz ou d'alcool, jusqu'à $\frac{1}{3}$ de son volume primitif. Pendant cette opération, il faut avoir la précaution de régler la flamme afin que le liquide ne s'élève pas au-dessus de la capsule, ce qui arrive facilement, notamment lorsque le liquide commence à bouillir. On ramène le contenu de la capsule à une température d'environ $17,5^{\circ}$ C., en la plongeant dans de l'eau froide, on nettoie l'extérieur de la capsule, on porte celle-ci sur la balance et, à l'aide d'une pipette ou d'une fiole à jet, on ajoute autant d'eau distillée qu'il en faut pour avoir le poids primitif de la bière débarassée d'acide carbonique. Cela fait, on agite bien avec une baguette de verre, puis on filtre, parce que pendant l'ébullition il se sépare des flocons qui ne se redissolvent plus dans l'eau ajoutée, et l'on prend le poids spécifique du liquide. Pendant le temps que la bière bouillie met à se refroidir, on détermine le poids spécifique de la bière non bouillie dépouillée d'acide carbonique.

On se sert pour cet usage du saccharimètre, qui est un aréomètre spécial, ou du flacon à densité (voyez le premier appendice). Il est convenable d'avoir un flacon à parois pas trop épaisses, muni d'un bouchon de verre fermant bien, et dont le poids à l'état vide est exactement représenté par une tare en laiton et qui enfin contient environ 50 grammes d'eau à la température de $17,5^{\circ}$ C. En doublant le poids trouvé pour le liquide, on obtient le poids spécifique de celui-ci, la densité de l'eau supposée = 100.

La détermination du poids spécifique de la bière bouillie et étendue s'exécute entièrement de la même manière.

Ce sont toutes les déterminations nécessaires pour le calcul des parties constituantes de la bière.

§ 150. **Essai balimétrique de la bière**, d'après *Fuchs*.

Dans cette méthode on a l'avantage de n'avoir à faire ni l'évaporation de la bière ni la pesée de l'extrait desséché, opérations qui présentent certaines difficultés (voyez plus haut § 148). Quelques chimistes ont refusé d'accorder à ce procédé toute la précision qu'il comporte, mais, dans ces derniers temps, *Buchner*, en produisant des résultats d'expériences qui sont en parfait accord avec ceux obtenus par la méthode chimique, l'a mis à l'abri de ce reproche. Les propositions suivantes constituent les principes sur lesquels repose cette méthode :

1° Le rapport qui exprime la solubilité du sel marin dans l'eau est = 36 : 100 (36 = NaCl; 100 = HO) et les différentes températures auxquelles les expériences sont exécutées ne lui font éprouver aucune modification essentielle ¹;

2° La présence de l'esprit-de-vin et de l'extrait ne change pas le rapport de la solubilité du sel marin dans l'eau qui, avec ces substances, entre dans la composition de la bière, par conséquent la solubilité ne diminue que proportionnellement à l'augmentation de ces deux parties constituantes. D'après la quantité du sel marin dissous, on pourra donc juger de la richesse d'une quantité de bière pesée en ces éléments. Mais comme chacun des deux corps, esprit-de-vin et extrait, exerce son influence sur la solubilité du sel marin, et comme, par conséquent, on ne peut apprécier dans la bière que la *somme* des deux actions, on doit exécuter deux expériences, afin d'arriver à connaître, après avoir expulsé l'esprit-de-vin, l'influence seule de l'extrait et, en retranchant cette dernière de la somme des deux, celle de l'esprit-de-vin.

Cette méthode a en outre cela de particulier que la quantité du sel marin employé n'est pas déterminée par pesée, mais par mesure.

On a besoin pour cet essai des objets suivants :

1° *Sel marin sec et pur.* D'après *Fuchs*, on le prépare en dissolvant le sel du commerce dans de l'eau de chaux (par ce moyen la magnésie est séparée), on filtre la dissolution et on y ajoute du chlorure de baryum (pour éliminer l'acide sulfurique), tant qu'il se produit un trouble; on filtre de nouveau et l'on verse du carbonate d'ammoniaque contenant un peu d'ammoniaque

¹ Tandis que *Fuchs* indique la solubilité du sel marin comme restant exactement la même pour toutes les températures allant jusqu'à celle de l'ébullition de l'eau, d'après d'autres auteurs elle paraît augmenter un peu avec l'élévation de la température, mais pas cependant dans une proportion telle qu'elle puisse avoir une influence sensible sur les expériences dont il s'agit.

<i>Unger</i>	trouva	que	36,1 p.	de NaCl	se	dissolvaient	dans	100 HO	à	0°
—	—	—	39	—	—	—	—	—	à	100°
<i>Gay-Lussac</i>	—	—	36	—	—	—	—	—	à	14°
—	—	—	37	—	—	—	—	—	à	60°
<i>Kopp</i>	—	—	35,7	—	—	—	—	—	à	25°
<i>Fehling</i>	—	—	35,91	—	—	—	—	—	à	12°
—	—	—	39,92	—	—	—	—	—	à	100°

(qui précipite la chaux), puis on laisse reposer vingt-quatre heures et avec de l'oxalate d'ammoniaque on essaie si au bout d'une heure il se produit encore un trouble. Si cela n'est pas, on évapore à sec et (pour expulser le chlorure d'ammonium) on chauffe un peu au rouge. Maintenant on pulvérise le sel, on le passe à travers un tamis (le tamis de *Fuchs* était fait avec des fils de laiton de 0^m,10 de diamètre et avait des mailles de 0^m,16 de large sur 0^m,17 de long) et on le conserve pour l'usage dans un flacon bouché. Tout le sel que l'on doit employer doit avoir été passé au même tamis;

2° *Hulimètre*. Il consiste en un tube de verre long de 0^m,15 et large de 0^m,045, à l'une des extrémités duquel est soudé par fusion un tube plus étroit long de 0^m,12, large de 0^m,01 et dont la partie inférieure est fermée à la lampe, de telle sorte que l'appareil représente un vase cylindrique, étroit en bas et plus large à sa partie supérieure. La portion étroite de cet instrument, qui doit se confondre avec la partie la plus large, comme cela a lieu pour les deux parties d'un entonnoir, est graduée de la manière suivante.

L'espace occupé par un grain ¹ du sel marin tamisé et tassé autant que possible par agitation est l'unité qui sert pour la graduation de la mesure. On mélange, par exemple, 300 grains d'eau avec 113 grains du sel marin tamisé : il ne se dissoudra que 108 (100 : 36) grains de sel et 5 grains resteront non dissous. On verse ce mélange de sel marin et d'eau dans l'appareil, on favorise le dépôt du sel en frappant rapidement pendant quelques instants l'instrument sur une table de bois, on remue le liquide avec un fil métallique et on lui imprime de nouvelles secousses, jusqu'à ce que le volume ne diminue plus. On marque

¹ Bien que nous ayons ramené partout au système décimal français les poids et les mesures, qui ne se rapportent pas à ce système, nous conservons l'unité de poids adoptée par *Fuchs*, comme le fait l'auteur en se basant sur les raisons suivantes (*L. G.*):

Les dimensions des autres appareils établies sur ce poids devraient peut-être être modifiées dans une proportion qui pourrait nuire à l'exactitude des résultats et à la facilité de l'exécution des expériences; si l'on convertissait les poids de *Fuchs* en décigrammes, par exemple, on aurait des quantités de bière et de sel marin un peu grandes, et cela sans utilité; si l'on prenait des centigrammes, on aurait des quantités trop petites. Du reste voy. le 2^me appendice, *Réductions des mesures et des poids* (16 grains, poids médicinal de Bavière, = 1 gramme; 1 grain = 0^{gr},0625).

le niveau du sel avec une lime fine. On fait la même chose avec une nouvelle quantité de 5 grains non dissous en opérant comme plus haut, et l'on répète l'expérience huit ou neuf fois. Avec la machine à diviser on partage les intervalles, qui correspondent à 5 grains, en 5 parties que l'on marque avec la lime et l'on divise chaque cinquième en 2 parties. Du reste, on trouve cet appareil tout préparé dans les magasins d'ustensiles de chimie, principalement à Munich ; on comprend aussi que l'on peut se contenter de faire un instrument normal en suivant le procédé un peu long qui vient d'être indiqué, mais que pour les autres on peut, après avoir introduit dans le premier des quantités de mercure correspondantes à chacune des divisions, verser ce liquide dans le tube que l'on veut graduer. Du reste, d'après *Otto*, il est nécessaire de contrôler exactement les halimètres achetés ;

3° Une balance qui avec une charge totale de 150-160 grammes trébuche lorsqu'on vient à ajouter dans l'un des plateaux un poids de 0^{gr},005 ; il faut en outre plusieurs poids : un de 1,000 grains, un de 500 grains, un de 350 grains, un de 180 grains ; plusieurs poids de 10, 5, 2 et 1 grain et même de 1/10 de grain.

4° D'autres appareils, qui du reste font partie des ustensiles de chimie généralement en usage : tels sont plusieurs ballons de verre à fond plat, à parois minces et d'une capacité de 150 à 180 centimètres cubes, une lampe à esprit-de-vin, des entonnoirs, un support pour l'halimètre, des tares pour les ballons, une mesure de 1,000 grains, une pipette, du papier glacé, des barbes de plume et d'autres objets moins importants.

Voici maintenant comment on *procède*.

On pèse 1,000 grains de bière (la mesure de 1,000 grains facilite la pesée, parce qu'elle permet de verser en une seule fois presque toute la quantité nécessaire, mais elle ne peut pas la remplacer), une pipette et des bandes de papier buvard rendront de grands services pour cette opération. On pèse ensuite 330 grains de sel marin pulvérisé, on les ajoute dans le ballon contenant la bière en ayant soin de ne pas en perdre, on place le vase pendant plusieurs minutes dans de l'eau tiède ayant tout au plus 37°,5 centigr. et l'on agite de temps en temps avec précaution. Par ce moyen presque tout l'acide carbonique se dégage (mais il ne se volatilise pas d'esprit-de-vin) ; on dessèche le ballon, on le refroidit et on le pèse ; ce qu'il pèse de moins qu'une tare et 1,330 grains représente l'acide carbonique perdu, qui était contenu dans 1,000 grains de bière.

Maintenant, on ferme hermétiquement avec le pouce l'orifice du ballon et l'on retourne celui-ci en l'agitant, de manière à ce que le sel marin non dissous se rassemble sur le pouce ; puis, maintenant le vase au-dessus de l'halimètre, on retire le pouce, de telle sorte que le sel et la bière tombent dans cet instrument, ce qui doit avoir lieu sans qu'il se produise la plus petite perte. En imprimant des secousses à l'halimètre et à l'aide d'un fil métallique, comme il a été dit plus haut pour la graduation de l'appareil, on amène le sel au plus petit volume possible, et on lit (à 1/10 de grain près, si c'est possible) combien de sel marin n'a pas été dissous. Si l'on retranche cette quantité de 330 grains et si l'on multiplie le poids du sel marin dissous ainsi trouvé par 2,778 $\left(\frac{100}{36} = 2,778\right)$, on obtient la quantité de l'eau libre contenue dans la bière essayée, et par conséquent la somme de l'extrait et de l'esprit-de-vin.

Maintenant, il faut encore exécuter une deuxième expérience avec 1,000 grains de la bière et en se servant d'un ballon semblable au précédent. On évapore cette quantité un peu au-dessous de la moitié de son volume ; pendant cette opération l'esprit-de-vin se dégage. On porte sur la balance le ballon avec le résidu et l'on y ajoute de l'eau distillée, jusqu'à ce que le contenu arrive à peser 500 grains. On ajoute 180 grains de sel marin, on agite et, aussitôt qu'il ne se dissout plus rien, on verse tout le contenu dans l'halimètre, de la même manière que dans l'expérience précédente ; on mesure le résidu de sel marin non dissous, on le retranche de 180, on multiplie le reste par 2,778, et comme plus haut, on détermine l'eau qui était dans les 500 grains de liquide.

On retranche l'eau calculée de 500 et l'on a la quantité d'extrait qui était contenue dans les 1,000 grains de bière. Si on l'ajoute à l'eau trouvée dans la première expérience et à l'acide carbonique, on obtient l'esprit-de-vin comme différence entre cette somme et le nombre 1,000.

Supposons que l'on ait trouvé la diminution de poids due à l'évaporation de l'acide carbonique = 2 grains. Admettons que le sel marin non dissous

dans l'expérience 1 se soit élevé à 35,5, par conséquent 294,5 se sont dissous.

dans l'expérience 2 se soit élevé à 28,5, par conséquent 151,5 se sont dissous.

Dans l'expérience 1, on a $294,5 \times 2,778 = 818,1$ d'eau
 » » 2 » $151,5 \times 2,778 = 420,8$ »

Par conséquent, $500 - 420,8 = 79,2$ d'extrait ;

Il y a donc.....	818,1	d'eau libre,
—	2,0	d'acide carbonique,
—	79,2	d'extrait,
—	100,7	d'esprit-de-vin,
	1000,0	de bière.

Mais il y a encore une correction importante à exécuter ; l'esprit-de-vin trouvé comme il a été dit plus haut retient toujours un peu d'eau, et la proportion d'alcool absolu et d'eau qu'il renferme est variable, suivant que la richesse de la bière en alcool est plus grande ou plus petite. C'est pour cette raison que *Schaffhäutl* a dressé, à l'aide d'expériences et de calculs, une table qui indique pour les quantités d'esprit-de-vin trouvées dans chaque essai halimétrique la proportion de l'alcool absolu.

Dans l'exemple précédent nous avons 100,7 millièmes d'esprit-de-vin aqueux dans lequel il y a 55,052 p. 100 d'alcool absolu. Ce nombre de 55,052 doit par conséquent être inscrit comme représentant la richesse en alcool, et $100,7 - 55,052 = 44,948$ devrait être ajouté à l'eau proprement dite. Cependant on a l'habitude dans les tableaux contenant une série d'analyses de bières de consacrer une colonne particulière pour cette eau plus intimement combinée avec l'alcool. On aurait par conséquent :

Eau libre.	Esprit-de-vin.		Extrait.	Acide carbonique.
	Eau.	Alcool.		
818,1	44,948	55,052	79,2	2,0

La table qui indique le rapport entre l'eau et l'alcool contenus dans la quantité d'esprit-de-vin trouvée au moyen de l'halimètre, est la suivante :

TABLEAU :

ESPRIT-DE-VIN TROUVÉ par l'essai balimétrique.	PROPORTION D'ALCOOL qui lui correspond.	DIFFÉRENCES.	ESPRIT-DE-VIN TROUVÉ par l'essai balimétrique.	PROPORTION D'ALCOOL qui lui correspond.	DIFFÉRENCES.	ESPRIT-DE-VIN TROUVÉ par l'essai balimétrique.	PROPORTION D'ALCOOL qui lui correspond.	DIFFÉRENCES.
15	5,34		67	37,58	54	119	64,49	52
16	5,75	41	68	38,10	52	120	65,00	51
17	6,16	41	69	38,62	52	121	65,52	52
18	6,58	42	70	39,14	52	122	66,03	51
19	6,99	41	71	39,66	52	123	66,55	52
20	7,40	41	72	40,17	51	124	67,06	51
21	7,81	41	73	40,69	52	125	67,58	52
22	8,23	42	74	41,21	52	126	68,09	51
23	8,64	41	75	41,73	52	127	68,61	52
24	9,04	40	76	42,25	52	128	69,12	51
25	9,47	54	77	42,77	52	129	69,64	52
26	10,01	54	78	43,29	52	130	70,15	51
27	10,72	71	79	43,81	52	131	70,67	52
28	11,55	83	80	44,33	52	132	71,18	51
29	12,38	83	81	44,85	52	133	71,70	52
30	13,21	83	82	45,37	52	134	72,21	51
31	14,04	83	83	45,88	51	135	72,73	52
32	14,87	83	84	46,40	52	136	73,24	51
33	15,70	83	85	46,92	52	137	73,76	52
34	16,53	83	86	47,44	52	138	74,27	51
35	17,36	83	87	47,96	52	139	74,79	52
36	18,21	85	88	48,48	52	140	75,30	51
37	19,07	86	89	49,00	52	141	75,82	51
38	20,00	83	90	49,52	52	142	76,32	50
39	21,50	60	91	50,04	52	143	76,83	51
40	22,05	55	92	50,56	52	144	77,33	50
41	22,61	50	93	51,07	51	145	77,83	50
42	23,17	56	94	51,60	53	146	78,34	51
43	23,72	55	95	52,11	51	147	78,84	50
44	24,28	56	96	52,63	52	148	79,35	51
45	24,83	55	97	53,15	52	149	79,85	50
46	25,39	56	98	53,67	52	150	80,36	51
47	25,95	56	99	54,19	52	151	80,87	51
48	26,50	55	100	54,70	51	152	81,38	51
49	27,06	56	101	55,22	52	153	81,89	51
50	27,61	55	102	55,73	51	154	82,40	51
51	28,17	56	103	56,25	52	155	82,91	51
52	28,73	56	104	56,76	51	156	83,43	52
53	29,28	55	105	57,28	52	157	83,94	51
54	29,84	50	106	57,79	51	158	84,45	51
55	30,40	56	107	58,31	52	159	84,96	51
56	30,95	55	108	58,82	51	160	85,47	51
57	31,56	61	109	59,34	52	161	85,98	51
58	32,17	61	110	59,85	51	162	86,49	51
59	32,78	61	111	60,37	52	163	87,01	52
60	33,39	61	112	60,88	51	164	87,52	51
61	34,00	61	113	61,40	52	165	88,03	51
62	34,61	61	114	61,91	51	166	88,54	51
63	35,21	61	115	62,43	52	167	89,05	51
64	35,82	61	116	62,94	51	168	89,56	51
65	36,43	61	117	63,46	52	169	90,07	51
66	37,04	61	118	63,97	51	170	90,59	52

ESPRIT-DE-VIN TROUVÉ par l'essai halimétrique.	PROPORTION D'ALCOOL qui lui correspond.	DIFFÉRENCES.	ESPRIT-DE-VIN TROUVÉ par l'essai halimétrique.	PROPORTION D'ALCOOL qui lui correspond.	DIFFÉRENCES.	ESPRIT-DE-VIN TROUVÉ par l'essai halimétrique.	PROPORTION D'ALCOOL qui lui correspond.	DIFFÉRENCES.
171	91,10	51	215	114,06	57	259	139,05	57
172	91,61	51	216	114,62	56	260	139,62	57
173	92,12	51	217	115,19	57	261	140,18	56
174	92,63	51	218	115,76	57	262	140,75	57
175	93,14	51	219	116,33	57	263	141,32	57
176	93,66	52	220	116,90	57	264	141,89	57
177	94,17	51	221	117,46	56	265	142,46	57
178	94,68	51	222	118,03	57	266	143,02	56
179	95,19	51	223	118,60	57	267	143,59	57
180	95,70	51	224	119,17	57	268	144,16	57
181	96,21	51	225	119,74	57	269	144,73	57
182	96,72	51	226	120,30	56	270	145,30	57
183	97,24	52	227	120,87	57	271	145,86	56
184	97,75	51	228	121,44	57	272	146,43	57
185	98,26	51	229	122,01	57	273	147,00	57
186	98,77	51	230	122,58	57	274	147,57	57
187	99,28	51	231	123,14	56	275	148,14	57
188	99,79	51	232	123,71	57	276	148,70	56
189	100,30	51	233	124,28	57	277	149,27	57
190	100,82	52	234	124,85	57	278	149,84	57
191	101,33	51	235	125,42	57	279	150,41	57
192	101,84	51	236	125,98	56	280	150,98	57
193	102,35	51	237	126,55	57	281	151,54	56
194	102,86	51	238	127,12	57	282	152,11	57
195	103,37	51	239	127,69	57	283	152,68	57
196	103,89	52	240	128,26	57	284	153,25	57
197	104,40	51	241	128,82	56	285	153,82	57
198	104,91	51	242	129,39	57	286	154,38	56
199	105,42	51	243	129,96	57	287	154,95	57
200	105,93	51	244	130,53	57	288	155,52	57
201	106,44	51	245	131,10	57	289	156,09	57
202	106,95	51	246	131,66	56	290	156,66	57
203	107,47	52	247	132,23	57	291	157,22	56
204	107,98	51	248	132,80	57	292	157,79	57
205	108,49	51	249	133,37	57	293	158,36	57
206	109,00	51	250	133,94	57	294	158,93	57
207	109,51	51	251	134,50	56	295	159,50	57
208	110,08	57	252	135,07	57	296	160,06	56
209	110,65	57	253	135,64	57	297	160,63	57
210	111,22	57	254	136,21	57	298	161,20	57
211	111,78	56	255	136,78	57	299	161,77	57
212	112,35	57	256	137,34	56	300	162,34	57
213	112,92	57	257	137,91	57			
214	113,49	57	258	138,48	57			

§ 151. Falsifications et altérations de la bière.

La bière qui commence à devenir *acide*, dans laquelle par conséquent une partie de l'esprit-de-vin s'est transformée en *acide acétique*, rougit fortement le papier de tournesol dès que

l'on vient à la chauffer ; il faut toutefois pour faire l'expérience que l'acide carbonique soit dégagé ; les bières légères et qui ont fermenté rapidement (dont la fermentation a eu lieu avec formation de levûre superficielle, en allemand *obergährige* ¹) présentent fréquemment cette réaction, leur ébullition est tranquille, la chaleur ne leur enlève pas leur limpidité, mais elles se troublent lorsqu'on y ajoute un peu de potasse caustique (parce que le gluten qui était dissous dans l'acide acétique se sépare). *L'essai de la richesse*, qui pour les bières normales donne *un peu plus d'esprit-de-vin que d'extrait*, indique pour ces liquides une *richesse plus petite en esprit-de-vin*. Les bières de ce genre ne fournissent jamais une mousse épaisse, formée de petites bulles et semblable à de la crème, parce qu'elles sont toujours pauvres en acide carbonique. Indépendamment de la réaction du tournesol, on peut se servir du goût et de l'odorat pour reconnaître l'acidité de la bière.

Si du *carbonate de potasse*, ou du *carbonate de soude*, ou bien encore du *bicarbonate de soude*, a été employé pour détruire l'acidité de la bière (moyen, qui n'a cependant qu'une action de peu de durée, parce qu'il n'empêche pas l'acide acétique de continuer à se former), on le trouvera dans la cendre de l'extrait. Mais pour conclure à une addition faite à dessein, on doit recommander la plus grande précaution, parce que la cendre de l'extrait contient une certaine quantité de carbonate de potasse provenant de l'orge et du houblon, et l'on a trouvé que dans une bière tout à fait irréprochable la proportion de cette substance s'élevait à environ 6 dix-millièmes. Par conséquent, on pourra trouver 6 décigrammes de carbonate de potasse dans un litre de bière, sans être autorisé à attribuer la présence de ce corps à une addition faite à dessein.

Les bières incomplètement fermentées renferment un excès de gluten. Cet élément, notamment lorsqu'il s'y trouvera contenu en dissolution dans de l'acide acétique, peut communi-

¹ Il y a des bières qui s'aigrissent peu à peu au contact de l'air, tandis que d'autres peuvent être conservées dans des futailles pleines ou à demi vides sans qu'elles s'altèrent : les premières sont préparées par *fermentation avec levûre superficielle* (en allemand, *Obergährung*) et les secondes par *fermentation avec dépôt* (en allemand, *Untergährung*). Voyez à ce sujet : J. Liebig, *Traité de chimie organique*, t. I, introduction, p. xlvj ; traduct. de Gerhardt, et J. Mulder, *De la bière*, p. 216 et 263, trad. du hollandais par A. Delondre, 3^e édit., 1865.

quer à la bière des propriétés désagréables, qui découvertes par les consommateurs peuvent facilement faire soupçonner une addition de substances nuisibles. Mais cet élément peut aussi être trouvé dans le cours des opérations que comprend l'essai de la richesse, sans qu'il soit nécessaire de faire un travail particulier. Ainsi lorsqu'on fait bouillir la bière, comme cela doit avoir lieu pour l'expulsion de l'acide carbonique, le gluten se sépare sous forme de *flocons visqueux* qui s'attachent aux parois du vase, et pendant l'ébullition il se produit une *mousse abondante* et de *violents soubresauts*.

On affirme avoir découvert dans quelques bières, d'une part des *matières narcotiques* (opium, coques du Levant, strychnine, noix vomique), pour augmenter l'action enivrante de la bière, et d'autre part des *substances amères*, comme la *salicine*, l'*absinthe*, le *genièvre*, le *quassia*, la *gentiane*, le *gingembre*, l'*acide picrique*. C'est toujours une chose fâcheuse que de donner à des bières faibles une force artificielle, parce que vu leur pauvreté en esprit-de-vin elles deviennent trop facilement acides, et pour cette raison cela arrivera rarement. Une addition d'eau-de-vie se découvrira au goût et lorsqu'on fera l'essai de la bière. Les matières qui n'appartiennent pas au houblon se distinguent de celui-ci de diverses manières. Le houblon cède à la bière non-seulement la lupuline, mais encore l'odeur aromatique de l'huile de houblon. Si l'on mélange une bière bouillie avec du sel marin, l'odeur propre au houblon se manifeste d'une manière très-caractéristique et les additions de substances autres que le houblon sont assez faciles à découvrir. Sans vouloir nous étendre sur ce sujet, nous ferons remarquer que dans la plupart des cas il est extrêmement difficile de reconnaître nettement ces matières et même de les séparer en substance. Cependant, pour quelques-unes, dont on prétend avoir découvert la présence dans la bière, on a des réactions assez sûres. La salicine, par exemple, pourra être préparée en substance et à l'état cristallisé; en petite quantité elle colore fortement en rouge l'acide sulfurique concentré, de telle sorte qu'une solution alcoolique de l'extrait sec produira facilement cette réaction; les substances narcotiques se trouveront aussi dans la dissolution alcoolique de l'extrait, et pour les reconnaître la meilleure méthode à employer consiste à introduire dans l'un des yeux d'un lapin une goutte de ce liquide, qui aura pour effet de dilater fortement la pupille de l'animal.

Hoffmann et *Graham* ont essayé à Londres une bière que l'on soupçonnait avoir été additionnée de strychnine. Ils se sont assurés que 5 centigrammes de strychnine ajoutés à 4 litres 1/2 (un gallon) de bière pouvaient être découverts avec netteté en procédant de la manière suivante : on agite la bière avec 60 grammes de noir animal, on filtre, on fait bouillir avec 250 grammes d'alcool, en ayant soin de remplacer la quantité d'alcool évaporée, on filtre, on distille l'alcool, on mélange le résidu avec un peu de lessive de potasse, on agite avec de l'éther et l'on évapore la solution éthérée sur un verre de montre ; on ajoute une goutte d'acide sulfurique concentré, puis un petit morceau de chromate de potasse ou de prussiate rouge de potasse : alors une coloration violette se produit à la surface du cristal et se répand dans le liquide. Cette méthode peut être considérée comme la règle la plus sûre pour la recherche de la substance narcotique indiquée dans les cas qui se présenteront, et elle donne à penser que d'autres matières analogues peuvent être séparées par le charbon.

L'*acide picrique*, que l'on recommande pour remplacer le houblon, peut être découvert par précipitation avec une solution d'acétate neutre de plomb. Si elle est pure, la bière doit sous l'influence de ce réactif être décolorée (?) et perdre complètement sa saveur amère, tandis que l'acide picrique n'est pas précipité par ce moyen. D'après *Pohl*, la laine blanche, que l'on fait bouillir avec des bières contenant de l'acide picrique, doit être colorée en jaune.

Pour donner de la couleur à la bière, on y ajoute quelquefois du *suc de réglisse*, de la *chicorée torréfiée*, du *caramel*, du *sirop torréfié*. Le *sirop hollandais* sert en outre pour remplacer une partie de l'extrait de malt, parce que pendant la fermentation il fournit de l'acide carbonique et de l'alcool. En général ces substances se reconnaîtront au goût, mais il n'est pas facile de les découvrir avec certitude par des moyens chimiques. Dans la bière qui a été brassée avec du sirop la proportion relative de l'alcool et de l'extrait sera changée, la quantité du premier comparée à celle du second sera beaucoup plus considérable que cela n'a lieu ordinairement. En outre le résidu des cendres de l'extrait sera plus pauvre en phosphates.

Du *cuivre* ou du *plomb* peut être contenu dans la bière ; ces substances ne sont point ajoutées avec intention, mais elles proviennent des vases où la bière a séjourné. Pour les découvrir

on évapore une quantité un peu grande de bière, on incinère l'extrait, on traite à chaud, la cendre avec de l'acide azotique étendu, on reprend le résidu par l'eau, on ajoute une goutte d'acide chlorhydrique et l'on mélange avec de l'hydrogène sulfuré (voyez du reste *CHAP. III*).

CHAPITRE XXVII.

VIN.

§ 152. Comme pour la bière, l'essai du vin peut avoir un double but; on veut 1° connaître la *richesse* du vin; 2° être renseigné sur la présence ou sur l'absence de substances ajoutées avec intention. Le vin (du moins quelques espèces, les vins rouges notamment) est beaucoup plus fréquemment falsifié que la bière, et comme pour celle-ci le chimiste est obligé de convenir qu'il est difficile de découvrir avec certitude quelques-unes des substances qui peuvent y être ajoutées, d'autant plus que l'essai de la richesse ne fournit pas au sujet de l'augmentation artificielle des matières qui se trouvent dans le vin naturel (l'alcool, par exemple) des renseignements analogues à ceux que l'on obtient en essayant la bière, pour laquelle la proportion relative des éléments essentiels n'éprouve pas de grandes variations.

On n'est pas encore d'accord au sujet de ce qui doit constituer la *bonne qualité* et la *valeur du vin*. Il est certain que ni le vin le plus riche en alcool, ni le vin le plus riche en sucre, ni le vin le plus pauvre en acide n'est considéré comme le meilleur et comme ayant la valeur la plus grande. De même la possibilité de déterminer la valeur de ce liquide d'après la quantité d'extrait qu'il fournit n'a pas été confirmée. Mais d'après *Fischer*, la fraction dont le numérateur indique la richesse en acide et le dénominateur la richesse du moût en (sucre qui est en relation avec la richesse en alcool du vin fermenté) donnerait une mesure approximative de la qualité du vin, dans ce sens que plus la fraction est petite, plus le vin a de valeur. Mais dans ce cas on néglige complètement l'âge, le bouquet, etc.,

de telle sorte qu'à cet égard nous devons considérer le goût comme souverain juge.

On peut comprendre, sous le nom de *richesse* du vin, la somme des éléments qui exercent une influence déterminée sur son aspect, son inaltérabilité et sa saveur. A ces substances appartient, comme pour la bière, 1° l'*alcool*, 2° l'*extrait*. Mais la qualité de l'extrait du vin est tellement variable que la notion de la quantité de cet élément apprend encore trop peu de chose, il faudrait au moins déterminer la proportion de l'*acide* et du *sucre* qui s'y trouvent contenus. L'extrait du vin renferme : *a* — du sucre non décomposé, *b* — des matières gommeuses et albumineuses, *c* — de l'acide tartrique, il est toujours combiné à la potasse ou à la chaux, et il s'en trouve souvent une certaine quantité à l'état libre ; un peu d'acide malique (acides citrique, acétique et succinique), *d* — de l'extractif, dans lequel il faut compter la matière colorante du vin et le tannin, *e* — d'autres corps salins, que souvent il est nécessaire de connaître avec exactitude. En outre le vin contient fréquemment des substances volatiles, comme de l'acide acétique, de l'acide carbonique, des éthers ; ces derniers constituent ce que l'on désigne sous le nom de bouquet des vins.

La recherche de ces facteurs de la richesse, s'il s'agit de déterminer seulement la quantité de l'*esprit de vin* et de l'*extrait*, peut être exécutée au moyen de l'un des procédés qui ont été indiqués pour l'essai de la richesse de la bière ; pour l'esprit de vin, ce qu'il y a de mieux à faire c'est de distiller, de recueillir le produit de la distillation, et de déterminer son volume et son poids spécifique ; cependant il faut auparavant essayer s'il ne contient pas d'acide acétique, lequel, à cause du changement du poids spécifique, peut occasionner des erreurs ; dans ce cas, après avoir ajouté du carbonate de soude pour saturer l'acide, on procède à une seconde distillation. En décrivant l'essai de la bière on a donné des détails au sujet de la détermination de l'esprit-de-vin par distillation, et nous trouvons convenable d'y renvoyer. Indépendamment de la distillation, on pourrait aussi se servir des méthodes saccharimétrique et halimétrique, telles qu'on les emploie pour les essais de la bière, et *Mulder* recommande la première comme tout à fait convenable ; l'essai à l'aide du vaporimètre est très-rapide, voyez chapitre XXVIII.

La proportion de l'*alcool* contenu dans les vins peut encore être déterminée au moyen de l'*alambic* de *J. Salleron*. Cet ins-

trument, adopté en France par les octrois des grandes villes et par un grand nombre de commerçants, se compose d'un ballon B (fig. 81) ¹ qui sert de chaudière et que l'on chauffe avec la lampe à esprit-de-vin A; ce ballon communique par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc D avec un serpentin contenu dans un réfrigérant en cuivre C supporté par 3 pieds. L'éprouvette L, dans laquelle on recueille le produit de la distillation, porte deux divisions : l'une, *a*, sert à mesurer le vin à essayer; l'autre, marquée 1/2, a pour but d'évaluer le volume du liquide

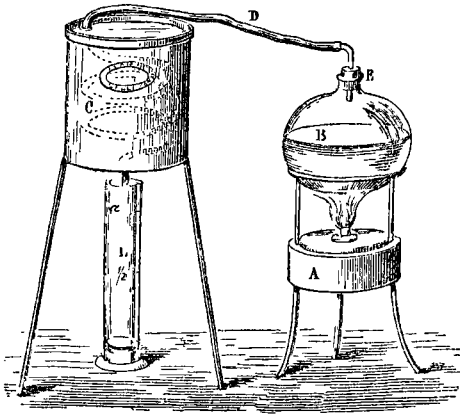


Fig. 81.

condensé. Pour faire un essai, on verse dans le ballon A le vin exactement mesuré au moyen de l'éprouvette et, après avoir fermé le vase avec le bouchon B et versé de l'eau froide dans le réfrigérant, on procède à la distillation. Quand on a recueilli une quantité de liquide s'élevant jusqu'au trait 1/2 de l'éprouvette L, on éteint la lampe et l'on verse de l'eau distillée dans celle-là, jusqu'à ce que le niveau s'élève exactement au trait *a*. On a ainsi un liquide occupant le même volume et contenant la même quantité d'alcool que le vin qu'on a distillé, et le représentant, par suite, exactement au point de vue de la richesse spiritueuse. On agite le mélange et l'on y plonge si-

¹ Nous devons cette figure à l'obligeance de M. J. Salleron.

(Note du traducteur.)

multanément un aréomètre dont les indications se rapportent à celles de l'alcoomètre de *Gay-Lussac*, et un thermomètre. On note les indications des deux instruments et l'on cherche dans la table donnée dans le premier appendice (XVI. *Alcoométrie*) quelle est la richesse réelle du liquide.

Pour déterminer la richesse en éléments non volatils (extrait), on peut évaporer une quantité de vin pesée ou exactement mesurée, bien dessécher, puis peser le résidu. Cette opération peut, d'après *Vogel*, être exécutée facilement et avec exactitude de la manière suivante : dans un tube recourbé en U dont la partie inférieure est suffisamment large, on verse le vin à essayer, on plonge l'appareil dans un bain d'eau et l'on fait passer un courant d'air sec au-dessus de la surface du vin, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de perte de poids.

S'il est question de déterminer l'acide renfermé dans l'extrait, il s'agit de savoir s'il est contenu dans le vin en partie à l'état libre, ou bien s'il se trouve entièrement combiné à des bases (principalement à la potasse, sous forme de bitartrate), ordinairement c'est le premier cas qui se présentera.

Pour déterminer l'acide tartrique libre, on peut à une quantité pesée de vin (200 — 300 grammes), ajouter en excès une solution concentrée de tartrate neutre de potasse (qui se trouve dans les pharmacies sous le nom de *kali tartricum*) : en présence de ce réactif l'acide tartrique se sépare (avec une légère perte) promptement au fond du vase sous forme de *bitartrate de potasse*, et il peut être rassemblé et pesé. 100 parties de bitartrate de potasse contiennent 70 parties d'acide tartrique, dont une moitié, par conséquent 35 parties, provient du vin et l'autre moitié du tartrate neutre de potasse. Dans cette expérience, d'autres acides, les acides citrique, malique et acétique, ont pour effet d'augmenter le résultat, mais comme la quantité de l'acide tartrique est prédominante, cela n'est pas important. Cependant cette détermination ne peut pas être mise au nombre de celles qui sont exactes.

La *méthode acidimétrique* peut aussi servir pour déterminer la richesse du vin en acide; on a donné dans le chapitre VI les indications nécessaires pour une opération de ce genre. A l'aide de cette méthode, on trouve tout l'acide tartrique, à l'exception de cette quantité qui, avec la potasse contenue dans le vin, forme du *tartrate neutre de potasse*. Les autres acides organiques sont comptés comme de l'acide tartrique.

Cependant nous devons faire remarquer ici que la matière colorante du vin rend très-difficile, sinon impossible, l'observation du changement de couleur de la teinture de tournesol (les vins rouges passent au vert lorsqu'on y ajoute un alcali); c'est pourquoi il vaut mieux employer à la place de la teinture de tournesol du papier de tournesol, ou bien le procédé modifié avec du carbonate de baryte, qui est proposé dans le chapitre VI, § 40, pour les vinaigres colorés et qui, dans cet endroit, est décrit d'une manière suffisante pour que nous ne trouvions pas nécessaire de le répéter ici. Ces difficultés disparaissent devant le procédé de *Berthelot* et *Fleurieu* indiqué plus bas.

Si l'on présume que le vin à examiner contient trop d'acide acétique libre, il faut essayer le produit de la distillation d'une certaine portion; il est vrai que ce produit est toujours un peu acide, mais des expériences comparatives montrent promptement si la quantité de l'acide acétique n'est pas trop grande. L'acide acétique du produit de la distillation peut être déterminé par l'acidimétrie, ou bien on essaye une partie du vin à l'aide de cette dernière méthode, et on en évapore une autre quantité, de manière à volatiliser l'acide acétique, puis on recherche la richesse en acide du résidu (contenant du bitartrate de potasse, de l'acide tartrique et ordinairement encore d'autres acides) au moyen d'un essai acidimétrique. Dans le dernier cas on trouve naturellement une quantité d'acide plus petite. La différence des deux résultats représente l'acide acétique. Ces deux déterminations peuvent aussi être exécutées avec du carbonate de baryte.

Au sujet de la recherche de l'acide acétique dans le vin, il ne faut pas oublier que fréquemment du carbonate de potasse ou de soude est employé pour neutraliser l'acide. Mais lorsqu'on évapore le vin, en admettant qu'il contienne encore de l'acide tartrique libre ou du bitartrate de potasse, l'acide acétique se volatilise, et, si l'on distillait, on le trouverait dans le liquide condensé. Si l'extrait est *acide*, il ne contient pas d'acétates, et il est inutile d'y rechercher ces substances.

Un procédé indiqué dans ces derniers temps par *Berthelot* et *A. de Fleurieu*, pour doser aussi bien le *bitartrate de potasse* que l'*acide tartrique*, offre beaucoup d'avantages lorsqu'il est exécuté avec exactitude. C'est le suivant :

Dosage du bitartrate de potasse. Dans un ballon on verse 10 centimètres cubes de vin avec 50 centimètres cubes d'un mélange

d'alcool et d'éther à volumes égaux, et on laisse reposer 24 heures. Le bitartrate de potasse se trouve au bout de ce temps en partie à l'état de précipité et en partie sous forme d'une croûte déposée sur les parois du vase, tandis que les acides libres, l'eau et les autres éléments du vin sont contenus dans le liquide qui surnage. Mais, d'après les auteurs, il reste en outre en dissolution environ 2 milligrammes de bitartrate de potasse; cette quantité peut être négligée, parce que le précipité renferme toujours du bitartrate de chaux dont la proportion représente à peu près exactement celle du bitartrate de potasse resté dans le liquide (*Jokisch et Bolley*).

Maintenant, on filtre la dissolution sur un petit filtre et on lave le bitartrate de potasse par décantation avec une petite quantité du mélange éthéro-alcoolique, et on le verse sur le filtre. On place celui-ci sur le ballon, à la paroi duquel une partie du bitartrate de potasse est encore adhérente, on perce le filtre, on l'arrose avec de l'eau et enfin on l'introduit dans le ballon; on chauffe et ensuite on détermine l'acide par l'acidimétrie; d'après *Berthelot*, le mieux est de se servir pour cette opération d'une solution normale de baryte.

En employant ce procédé les auteurs ont trouvé que certains vins contenaient une quantité de bitartrate de potasse exactement correspondante à celle qu'ils sont capables de dissoudre. Mais ils ont vu que dans la plupart des vins cette quantité était plus petite ($1/2$ ou $1/3$ et moins). Dans aucun cas il n'a été trouvé une quantité de bitartrate de potasse plus grande que celle qui correspond au pouvoir dissolvant des proportions d'eau et d'alcool renfermées dans le vin.

Les auteurs ont conclu de leurs expériences qu'il n'existe aucune relation entre la quantité de bitartrate de potasse contenue dans un vin et son acidité totale.

Dosage de l'acide tartrique libre. On prend 50 centimètres cubes de vin, on en sature 10 centimètres cubes avec de la potasse, puis on les mélange avec 40 autres, et l'on agite $1/5$ du liquide ainsi obtenu avec 50 centimètres cubes de la liqueur éthéro-alcoolique. La quantité d'acide que l'on trouve maintenant dans le bitartrate de potasse en plus de celle que l'on avait obtenue par la même méthode indiquée plus haut, mais sans addition de potasse, correspond à environ la moitié de l'acide libre renfermé dans le vin.

Ils ont essayé la méthode en ajoutant à un vin une cer-

taine quantité d'acide tartrique, qu'ils ont retrouvée dans le précipité.

En appliquant cette méthode à l'essai de différents vins, ils ont vu que la plupart des espèces ne contenaient que peu ou point d'acide tartrique libre, mais d'autres acides également à l'état de liberté. Ainsi un vin contenait une quantité d'acide totale qui était équivalente à 7^{gr},4 d'acide tartrique par litre. Le bitartrate de potasse et l'acide tartrique libre représentaient 1^{gr},6, de telle sorte qu'il y en avait encore 5^{gr},8 en excès. Dans cette quantité l'acide succinique s'élevait à 1^{gr},5, et l'acide acétique à quelques décigrammes, de sorte qu'il restait encore plus de la moitié représentée par d'autres acides.

Le sucre non encore décomposé, qui peut se trouver dans l'extrait, peut être dosé de la manière suivante : à l'extrait étendu avec de l'eau on ajoute de la levûre de bière bien lavée, on laisse reposer dans un endroit dont la température est convenable pour la fermentation, on distille lorsque celle-ci est terminée et l'on recueille l'esprit-de-vin. A l'aide d'un aéro-mètre on essaye le produit distillé au point de vue de sa richesse en esprit-de-vin, on cherche dans la table la richesse de celui-ci en alcool absolu, et avec la quantité de l'alcool absolu formé on calcule la proportion du sucre contenu dans l'extrait. 59 parties d'alcool absolu correspondent à 100 parties de sucre de raisin anhydre, par conséquent l'alcool représente trois cinquièmes de la richesse en sucre.

Pour effectuer ce dosage du sucre, il est bon de ne pas prendre une quantité de vin trop petite (environ 1 litre). Un autre procédé plus rapide pour doser le sucre est indiqué dans le chap. XXIX, à propos de la détermination de la richesse des solutions sucrées. Nous y renvoyons afin d'éviter les répétitions. Nous ferons seulement remarquer qu'une objection peu fondée a été faite à cette méthode de dosage du sucre (basée sur l'action réductrice qu'exerce ce corps sur une solution de cuivre); on a dit, en effet, que d'autres éléments du vin agissaient d'une manière analogue à celle du sucre et rendaient le résultat inexact.

La question de savoir si la quantité de sucre ou d'alcool trouvée était tout entière contenue naturellement dans le vin, ou bien si une partie a été ajoutée, ne peut pas être décidée en se basant, comme lorsqu'on a affaire à de la bière, sur une donnée moyenne déterminée par l'expérience, parce que dans les diffé-

rents vins la proportion de ces substances éprouve des variations très-grandes. L'essai d'un vin pur de la même provenance et de la même année pourrait donner le meilleur moyen de contrôle.

§ 153. Falsifications du vin.

On imite ou on augmente fréquemment la *couleur* du *vin rouge*; on se sert pour cela de matières colorantes végétales très-différentes. Les efforts tentés pour reconnaître les falsifications de ce genre ont jusqu'à présent donné des résultats insuffisants, parce que, comme on le sait avec certitude, la matière colorante rouge du vin subit elle-même des modifications suivant l'âge et avec le changement des autres parties constituantes, et par conséquent les réactions chimiques qu'elle fournit sont un peu variables.

Dans les lignes suivantes se trouve rassemblé ce que différents chimistes ont découvert de plus important sur cette question.

Filhol a indiqué un procédé, mais qui ne permet pas de tirer une conclusion au sujet de l'espèce de la substance colorante ajoutée; il consiste à mélanger le vin avec de l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il dégage une forte odeur de cet alcali, à ajouter du sulfhydrate d'ammoniaque et à filtrer. Tout vin non mélangé filtre avec une couleur *verte*, tout vin coloré artificiellement donne un liquide bleu, rouge ou violet.

Nees von Esenbeck mélange le vin à essayer avec son volume d'une solution contenant 1 partie d'alun pour 11 d'eau, puis avec une solution de carbonate de potasse, mais il ne verse pas de cette dernière jusqu'à ce que l'alumine et la matière colorante soient complètement précipitées. Il rassemble le précipité et il le compare avec celui que fournit au bout de 12-24 heures un vin rouge naturel.

Le précipité obtenu avec ce dernier vin est gris sale, tirant un peu sur le rouge, un excès de potasse le rend gris-cendré et finit par le dissoudre avec une couleur brune.

Orfila indique les réactions suivantes :

	Solution d'alun.	Azotate de proloxyde d'étain.	Bichlorure d'étain.
Bordeaux.....	Coulr bronze foncé.	Bleu sale.	Bleu foncé.
Bourgogne.....	Id.	Id.	Gris vert foncé.
Vin avec baies de myrtille.....	Vert olive foncé.	Gris.	Vert.
— baies de cornouiller..	Vert foncé.	Gris.	Brun gris.
— baies d'hièble.....	Vert olive clair.	Vert gris.	Vert bouteille.
— bois de Campêche.....	Très-foncé et précipité.	Violet.	Brun foncé.
— bois de Fernambouc..	Rouge violet.	Id.	Rouge brun foncé.
— tournesol..	Rouge bleu.	Bleu clair.	Bleu foncé.

Jacob se sert en même temps de deux réactifs différents. L'un est le sulfate d'alumine après lequel il ajoute du carbonate d'ammoniaque, l'autre est le sous-acétate de plomb. Le tableau suivant indique la couleur des précipités, d'après *Nees von Esenbeck*, dont le réactif est à peu près identique au premier réactif de *Jacob* :

	<i>Nees von Esenbeck.</i> Alun et carbonate de potasse.	<i>Jacob.</i> Sulfate d'alumine et carbonate d'ammoniaque.	Acétate de plomb.
Vin rouge naturel..	{ Gris sale passant au rougeâtre.	Grisâtre.	Gris bleu.
Vin avec bois de Fernambouc.	{ Rouge rose.	Rouge rose.	Rouge vir.
— bois bleu...	Violet gris.	Vio et foncé.	Bleu.
— baies d'hièble.....	{ Violet, gris bleu par excès de potasse.	Violet clair.	Gris bleu.
— baies de myrtille.....	{ Gris-bleu, un excès de potasse ne l'altère pas.	" "	" "
— coquelicot..	{ Brun-gris, devenant gris-noir par un excès d'alcali.	Gris bleu.	Gris sale.
— baies de sureau...}	Gris bleuâtre.	Vert sale.
— baies de troëne...}	Vert clair.	Vert sale.
— tournesol...}	Rouge rose.	Gris bleuâtre.

D'après *G. Romei* et *F. Sestini*, le meilleur moyen pour découvrir la falsification avec du bois de Campêche ou du bois de Brésil, consiste à soumettre à la dialyse ¹ 1/2 litre du vin suspecté.

¹ Voyez au sujet de ce procédé analytique : *Frésenius*, Analyse qualitative, traduit de *Portmann*, p. 368. (Note du traducteur.)

Si le vin est naturel, le liquide extérieur a acquis, au bout de quelques heures, une coloration rouge-rose ; si, au contraire, il était mélangé avec du bois de Brésil ou du bois de Campêche, la couleur du liquide extérieur est jaune. D'ailleurs, on obtient, en essayant le liquide extérieur avec de l'acide sulfurique ou avec du sous-acétate de plomb, des caractères tellement nets qu'ils peuvent être utilisés avec avantage pour reconnaître la matière colorante. Les auteurs ont obtenu les résultats suivants :

	Acétate de plomb.	Acide sulfurique.
Vin pur dialysé.....	Couleur gris-bleuâtre foncé.	Rouge-violet.
Vin coloré avec du bois de Campêche.....	Couleur bleu foncé.	Rose faible.
Vin coloré avec du bois de Brésil.....		

Battiliat ajoute de l'ammoniaque au vin rouge, la matière colorante devient brune sous l'influence de cet alcali, et elle ne reprend pas sa couleur lorsqu'on verse de l'acide tartrique, si le vin était naturel, tandis que tous les pigments artificiels reprennent leur coloration primitive.

D'après *Müller*, le picrate de potasse troublera le vin naturel et le colorera en brun-jaune sale, et dans le vin coloré avec des fleurs de mauve, il donnera naissance à une coloration rouge cramoisi sans produire de trouble.

Böttger recommande de plonger dans le vin de petits morceaux d'éponge *blanchis*, débarrassés de la chaux qu'ils renferment par l'acide chlorhydrique étendu et lavés avec soin, de les laver environ 15 fois dans de l'eau de source ordinaire, de les comprimer et de les dessécher entre des feuilles de papier buvard. Ceux qui ont été imbibés avec du vin rouge naturel, ne doivent pas, après ce traitement, paraître colorés, tandis que ceux qui ont été imprégnés de vin coloré avec des fleurs de mauve ou des baies de myrtille doivent avoir une coloration gris-bleuâtre ou ardoisée, ce qui proviendrait de ce que la substance de l'éponge retient plus fortement ces matières colorantes, dont les nuances sont modifiées par l'eau de source.

Enfin, on a dit qu'une goutte desséchée de vin rouge naturel non falsifié paraîtrait, sous le microscope, coloré d'une manière tout à fait uniforme, tandis qu'en examinant du vin coloré artificiellement, on apercevrait la matière colorante séparée sous forme de globules.

Lassaigne fait remarquer une falsification singulière : il nous apprend qu'en France les vins rouges sont quelquefois mélangés avec 2 ou 3 millièmes d'*acide sulfurique*. Pour constater le fait, on plonge une bande de papier blanc jusqu'à la moitié de sa longueur dans un vin de ce genre et on la dessèche fortement : sous l'influence de l'acide sulfurique, l'extrémité humectée avec le vin brunira (se carbonisera) avant l'autre. (Les sels de baryte ne peuvent pas être employés d'une manière convenable, parce que le vin contient aussi à l'état naturel une petite quantité de sulfates, cependant le volume du précipité fournit toujours quelques renseignements.)

L'alun, qui sera mélangé notamment avec le vin rouge, doit être recherché dans la cendre de l'extrait. L'incinération doit être faite en présence d'une quantité d'air suffisante, afin que les sulfates ne soient pas réduits à l'état de sulfures métalliques. Dans la recherche de l'alun, il faut surtout s'occuper de l'alumine, parce que le vin lui-même renferme de l'acide sulfurique et de la potasse. On mélange le vin avec une solution d'acétate neutre de plomb, qui précipite l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, les matières colorantes, l'acide tartrique, etc., on filtre, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans le liquide filtré, afin d'éliminer l'excès de plomb, on fait bouillir, on filtre, et avec de l'ammoniaque on précipite l'alumine dans le liquide filtré.

G. Romei et *F. Sestini* proposent le procédé suivant dont ils ont vérifié l'exactitude par un grand nombre d'expériences. On calcine une partie du vin et l'on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique ou par l'acide azotique ; on filtre et l'on ajoute au liquide filtré de la potasse caustique en excès. On fait bouillir quelque temps, on filtre encore, et après le refroidissement on traite par le chlorure d'ammonium. Si le vin avait été mélangé avec de l'alun, il se forme un précipité floconneux offrant les caractères propres à l'alumine. A la place de la potasse, on pourrait aussi employer l'ammoniaque, et il suffit alors d'agiter fortement le liquide, de filtrer, de faire bouillir, pour chasser l'alcali en excès, et de laisser refroidir. Tandis que l'ammoniaque se dégage, l'alumine, qui était maintenue en dissolution par cette base, se dépose et elle peut être reconnue à ses caractères particuliers. A l'aide de ce procédé, il est possible, d'après les auteurs, de découvrir l'alun dans un vin qui n'en contient qu'un millième et même une quantité encore plus faible.

Du vin rouge auquel on a ajouté seulement 1/2000 d'alun doit, d'après *Lassaigue*, laisser déposer une laque lorsqu'on le soumet à l'ébullition, ce qui n'a pas lieu pour le vin naturel.

D'après *Winkler*, on peut savoir si un vin a été mélangé avec du cidre en déterminant la richesse en acide tartrique (qui manque dans le cidre) et en recherchant la quantité de matière tannifère, qui est plus abondante dans le cidre. Mais il ne faut pas oublier que la richesse en acide tartrique peut être augmentée artificiellement, et que la proportion de la matière tannifère de quelques vins est également assez grande.

Parmi les falsifications du vin, il faut naturellement compter les additions fréquentes d'eau ou d'esprit-de-vin, ou des deux liquides à la fois, ainsi que l'addition du sucre. On peut, comme nous l'avons vu, déterminer la proportion de ces corps, mais il n'est pas possible d'indiquer avec certitude s'ils font ou s'ils ne font pas naturellement partie du vin.

Les vins faits avec des raisins secs et des raisins de Corinthe, ou même les vins fabriqués de toutes pièces avec de l'esprit-de-vin, de l'eau, de l'acide tartrique, de la matière colorante, etc., pourront toujours, si l'on n'a pas d'indices particuliers, se soustraire à la recherche jusqu'à un certain degré, de telle sorte que l'on ne sera pas en état de dire avec certitude si l'on a affaire à un jus de raisin pur fermenté, ou bien s'ils sont constitués par un mélange des éléments de sucs de fruits fermentés.

A ce que l'on a dit plus haut se rattachent les expériences que l'on a faites pour l'essai d'une espèce de vin — le *malaga* — qui se rencontre très-fréquemment falsifiée. Le malaga doit avoir un poids spécifique entre 1,050 et 1,070. Par l'évaporation, il ne doit pas laisser moins de 17 p. 100 d'extrait (souvent il en donne une quantité plus considérable). Conservé dans des vases qui n'en contiennent que de petites quantités, il ne doit pas au bout de deux ou trois semaines être couvert de moisissures, il ne doit pas non plus avoir donné naissance à un dépôt. L'extrait doit se dissoudre dans l'eau et l'esprit-de-vin en donnant un liquide clair, il doit avoir un goût agréable acidulé sucré de compote de prunes. L'odeur du malaga doit être agréable et douceâtre. Ce vin mélangé avec de l'ammoniacque donne au bout de peu de temps un précipité cristallin de phosphate ammoniac-magnésien.

CHAPITRE XXVIII.

ESPRIT-DE-VIN ET EAUX-DE-VIE

§ 154. Les espèces d'esprit-de-vin du commerce, si nous faisons provisoirement abstraction de ces éléments qui ne s'y trouvent qu'en petite quantité, doivent être regardées comme des mélanges d'alcool absolu et d'eau. On appelle richesse de l'esprit-de-vin la quantité d'esprit-de-vin contenue dans un volume (ou dans un poids) de ce liquide. Dans l'industrie, on ne se sert pas de moyens chimiques pour les déterminations de la richesse ; afin d'être renseigné sur la composition des mélanges, on se base plutôt sur quelques propriétés physiques, qui varient avec les proportions des parties constituantes. Parmi les propriétés physiques, on se sert principalement pour cet usage 1° du point d'ébullition, 2° de la dilatation qu'éprouve le liquide, lorsqu'on le chauffe, sans cependant pousser l'action de la chaleur jusqu'à sa température d'ébullition, 3° de la tension de la vapeur et 4° du poids spécifique.

Le *point d'ébullition* a surtout été employé par *Gröning*, toutefois sa détermination ne procure pas des renseignements très-exacts sur la richesse en alcool, parce que la température d'ébullition change toujours pendant que le phénomène se produit. Ce procédé offre encore des inconvénients d'une autre espèce : on emploie pour l'expérience une quantité de liquide déterminée qui est assez considérable, et l'expérience elle-même demande un certain temps, etc.

Dans le but de déterminer rapidement la richesse en alcool de ces liquides, dans lesquels la présence de substances étrangères s'oppose à ce que l'on puisse arriver à connaître immédiatement cette richesse à l'aide de l'aréomètre, différents expérimentateurs *Brossard-Vidal*, *Conaty*, *Ure*, et en dernier lieu *Pohl*, ont cherché à faire accueillir un appareil convenable basé sur cette méthode, c'est-à-dire l'instrument désigné sous le nom d'ébullioscope, ou, comme *Pohl* l'appelle, l'appareil thermoaréométrique.

Tous ces appareils consistent en des chaudières dans lesquelles plonge un thermomètre sur l'échelle duquel sont ordinairement indiquées, non pas les températures, mais les ri-

chesses centésimales du liquide correspondant à la hauteur du mercure.

L'exactitude des résultats qu'ils donnent n'est pas du tout en rapport avec le prix de l'appareil, ni avec le temps et le soin qu'il faut prendre pour le travail exigé par une détermination. Il peut arriver que l'on veuille se servir des indications des points d'ébullition pour la détermination de la richesse alcoolique d'un liquide fermenté, c'est pour cela que nous donnons ici les tables qu'ont dressées *Gröning* et *Pohl* en se basant sur leurs expériences. Celle de *Gröning* se rapporte à une hauteur barométrique de 28 pouces (= 0^m,75796), celle de *Pohl* à la pression de 760^{mm}.

POINT D'ÉBULLITION d'après GRÖNING.	RICHESSE ALCOOLIQUE CENTÉSIMALE EN VOLUME du liquide		RICHESSE ALCOOLIQ. CENTÉSİM. en poids D'APRÈS POHL.	POINT D'ÉBULLITION D'APRÈS POHL.
	BOUILLANT.	QUI DISTILLE.		
degr. cent.				
77,25	92	93		
77,50	90	92		
77,81	85	91,5		
78,15	80	90,5		
78,75	75	90		
79,50	70	89		
80,00	65	87		
81,25	50	85		
82,50	40	82		
83,75	35	80		
85,00	20	78	12	90,25
86,25	25	76	11	90,80
87,50	20	71	10	91,38
88,75	18	68	9	92,00
90,00	15	66	8	92,66
91,25	12	61	7	93,39
92,50	10	55	6	94,16
93,75	7	50	5	94,96
95,00	5	42	4	95,84
96,25	3	36	3	96,78
97,50	2	28	2	97,74
98,75	1	13	1	98,70
100,00	0	0	0	99,90

La dilatation inégale qu'éprouvent l'eau et l'alcool lorsqu'ils

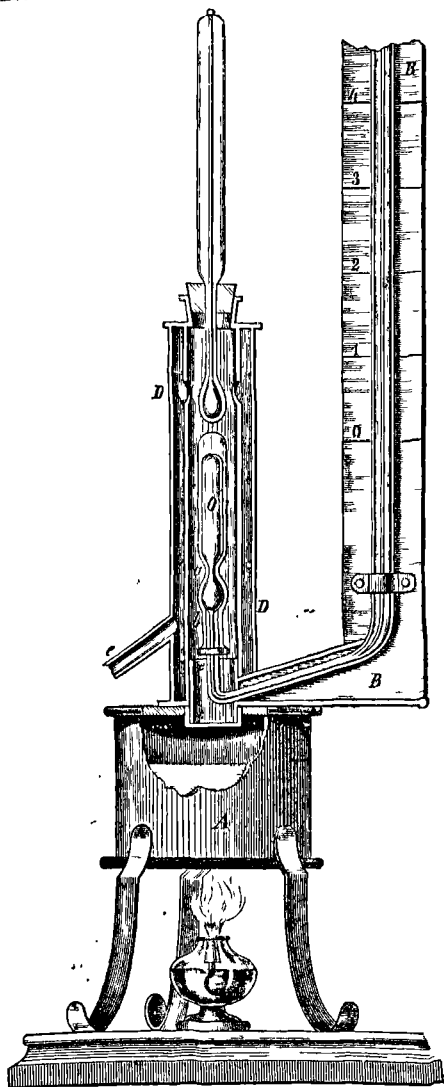
sont chauffés à la même température a été utilisée par *Silbermann* et *Makins*, pour la détermination de la richesse des mélanges de ces deux liquides. L'instrument que *Silbermann* a construit porte le nom de *dilatometre*. C'est une pipette calibrée dont l'extrémité supérieure est disposée de manière à ce qu'on puisse enlever l'air du liquide au moyen d'un piston, tandis que l'extrémité inférieure peut être hermétiquement fermée avec un bouchon. On verse le liquide jusqu'à une certaine marque. L'instrument est fixé sur une plaque métallique, qui porte également un thermomètre à mercure exact. Le niveau du mélange dépouillé d'air est observé à 25° et 50° centigrades. Les sels ou le sucre qui peuvent se trouver dans les liquides alcooliques n'exerceront aucune influence sur la dilatabilité de ceux-ci.

Comme l'eau chauffée de 0° à 50° centigrades se dilate de 0,011 de son volume primitif et que l'alcool placé dans les mêmes circonstances, se dilate de 0,057, on peut, pour des mélanges de ces deux liquides, la quantité sur laquelle opère n'étant pas trop petite et le tube qui porte l'échelle n'étant pas trop large, observer des différences avec une netteté suffisante ; cependant le remplissage de l'instrument, la nécessité d'enlever tout l'air du liquide et le soin que l'on doit prendre pour atteindre exactement le degré de la température, s'opposent, on le comprend, à l'application technique de ce principe scientifique extrêmement intéressant.

La *force élastique* ou *tension* de la vapeur des liquides alcooliques a été mise à profit par *Plücker* pour la détermination de leur richesse. Un instrument, à l'aide duquel la tension peut sans une trop grande subtilité être déterminée dans le but que l'on vient d'indiquer, est le vaporimètre de *Geissler*. L'application de la force élastique à la détermination de la richesse ne peut avoir lieu qu'avec certaines restrictions.

L'esprit-de-vin contenant, par exemple, des sels produit des vapeurs qui ont une tension plus grande que celles fournies, à la même température, par de l'esprit-de-vin pur. Au contraire le sucre sera sans influence. Mais le rapport entre l'espace où se forme la vapeur et celui qui est rempli par le liquide (lorsqu'on a affaire à des mélanges) paraît aussi avoir quelque influence, tandis que, comme on le sait, cela n'a pas lieu pour les substances pures, par exemple, pour l'eau. Il résulte de là, que les indications qui se rapportent au vaporimètre de *Geissler*, ne

conviendraient pas pour des instruments auxquels on donnerait d'autres dimensions.



L'instrument (*fig.* 82) se compose d'un petit vase O dont l'ouverture est tournée par en bas et dans lequel s'introduit en le fermant hermétiquement le tube à deux branches B ; A est une petite chaudière à eau munie d'une lampe à alcool, D est un double cylindre qui entoure O et à travers lequel les vapeurs produites en A s'élèvent en passant, pour arriver à la partie supérieure, par le cylindre intérieur à l'extrémité supérieure duquel elles sortent en traversant des ouvertures latérales ; dans le cylindre extérieur elles se dirigent par en bas jusqu'au tube *e* par lequel elles se dégagent. La longue branche de B est fixée sur une lame métallique verticale portant une échelle. Pour exécuter une expérience, on ôte le cylindre P, puis on enlève ensemble O et B, et on les retourne de manière à ce que l'ouverture de O soit dirigée en haut. Maintenant on sépare B de O, on remplit O jusqu'en *a* avec du mercure, puis de *a* en *b* avec le liquide alcoolique. Alors on remet B en place, on retourne le tout et on le fixe de nouveau sur A, ce que l'on fait à l'aide d'une boîte *cc*. Dans cette position le liquide s'élève en O au-dessus du mercure et ce dernier se trouve dans la courbure du tube B. On replace le cylindre D, on chauffe à l'ébullition l'eau de A en allumant la lampe, et maintenant on observe d'une part la température au moyen du thermomètre fixé à la partie supérieure de D et d'autre part sur l'échelle de la plaque métallique la hauteur du mercure dans la longue branche de B. L'échelle est divisée de telle sorte que son point le plus bas correspond à de l'eau pure, et le point le plus haut à l'alcool absolu ; l'intervalle est divisé en 1000 parties, les indications de chacun des degrés se rapportent par conséquent à une richesse alcoolique égale à un dixième pour cent. Lorsqu'on opère avec des liquides qui contiennent de l'acide carbonique libre, il est nécessaire de combiner et de précipiter celui-ci, et il suffit pour cela de mélanger le liquide avec un peu de chaux caustique en poudre, d'agiter et de filtrer rapidement. On fera bien d'éviter d'ajouter un excès de chaux. Les liquides alcooliques qui renferment de l'acide acétique donneront des résultats qui ne seront pas tout à fait exacts ; dans ce cas la saturation avec de la chaux ne saurait être complètement suffisante, parce que les sels en dissolution ont de l'influence sur la force élastique des vapeurs.

Pfäker a obtenu à une température de 99°,8 C. les résultats suivants :

A'cool en poids p. 100.	Tension en millim. de mercure.
0,00 (par conséquent, eau)....	754,6
9,87	1044,5
25,08	1286,8
42,84	1422,6
61,08	1544,7
100,00	1619,6

Le moyen basé sur la *détermination du poids spécifique* est plus facile à manier et pour ce qui concerne l'exécution exacte de l'expérience, il est tout aussi sûr que tous les procédés que l'on vient d'indiquer.

Si nous traitions ici cette méthode, cela donnerait lieu à des répétitions trop nombreuses. C'est pourquoi nous renvoyons pour ce qui lui est relatif au premier appendice : *méthodes aréométriques*.

Faisons seulement remarquer ici au sujet de cette méthode qu'elle ne peut évidemment convenir que si des éléments autres que l'alcool et l'eau ne sont pas contenus dans le liquide à essayer, ou bien si ces corps sont en quantité assez petite pour n'exercer sur la densité du mélange qu'une influence inappréciable. Les liqueurs ou les boissons alcooliques qui sont mélangées avec une grande proportion de substances destinées à leur donner de la valeur et du goût ne peuvent pas pour cette raison être essayées immédiatement par voie aréométrique au point de vue de leur richesse en alcool, mais seulement lorsqu'on a séparé par distillation l'esprit-de-vin du résidu non volatil ; cette dernière opération peut être faite à l'aide de l'alambic de *J. Salleron*, et la détermination de la richesse alcoolique s'exécute comme il a été dit à propos de l'essai des vins (voyez page 576). Dans les espèces d'esprits non composés, c'est-à-dire dans les eaux-de-vie extraites immédiatement par distillation des grains, des prunes, des cerises et autres fruits, du riz, des sucres, du vin, etc., les substances étrangères sont en proportion trop peu considérable pour qu'il soit nécessaire d'y faire attention lors des déterminations du poids spécifique.

Pour les liqueurs on peut aussi procéder comme il suit : on détermine le poids spécifique, puis en réduisant au tiers par l'ébullition une quantité pesée de la boisson sucrée on en expulse l'alcool, avec de l'eau on rétablit le volume primitif, et on détermine de nouveau le poids spécifique. Au moyen du rapport

qui existe entre les deux densités trouvées on peut calculer la richesse en alcool (voyez : essai de la bière, méthode chimique § 148).

§ 155. Indépendamment de la détermination de la richesse on a encore dans l'essai de l'esprit-de-vin et de l'eau-de-vie à examiner d'autres questions qui se rapportent aux *substances étrangères ajoutées avec intention, ou qui s'y trouvent par hasard, ou bien qui proviennent du mode de préparation.*

Parmi les mélanges de ce genre, on doit placer au premier rang l'*huile de pommes de terre (Fuselöl des Allemands)*. Cette huile est la cause principale qui s'oppose à ce que les esprits de betteraves, de grains, ou de pommes de terre, malgré les moyens très-perfectionnés employés pour les purifier et leur donner le *bon goût*, puissent remplacer pour tous les usages l'esprit-de-vin (français) préparé avec le vin.

Bien que nos connaissances sur la composition et les propriétés de l'huile provenant des grains et des pommes de terre (qui se trouve aussi dans les eaux-de-vie de levûre, de marc de raisin et de mélasse) soient assez avancées, il est difficile d'indiquer un moyen d'essai chimique, qui puisse être appliqué sur de petites quantités d'une espèce d'esprit-de-vin et qui réponde au but désiré d'une manière suffisamment rapide. Parmi les procédés proposés, le suivant pourrait être le meilleur : avec environ 40 centigrammes de potasse caustique solide, on agite 60 grammes d'eau-de-vie jusqu'à ce que la potasse soit dissoute ; on évapore la solution au bain-marie et l'on mélange le résidu avec une égale quantité d'acide sulfurique. La potasse retient dans une certaine proportion l'huile de pommes de terre, tandis que l'alcool qui masque l'odeur de celle-ci se volatilise ; par l'addition de l'acide sulfurique au résidu l'huile est mise en liberté et elle est facilement reconnue à son odeur. L'odeur de l'eau-de-vie de pommes de terre se montre beaucoup plus fortement que celle de l'eau-de-vie de grains. *Stein* recommande un procédé tout à fait analogue ; avec l'esprit-de-vin en question il humecte du chlorure de calcium sec et en poudre, il couvre le verre et au bout de quelque temps il observe à diverses reprises s'il se dégage une odeur d'empyreume et de quelle nature elle est.

L'*odeur* de l'huile de pommes de terre est pour les personnes seulement quelque peu exercées le caractère qui doit servir de guide pour reconnaître la présence de ce liquide, par consé-

quent aussi la provenance de l'esprit-de-vin ou de l'eau-de-vie.

C'est pourquoi on fait ordinairement ressortir l'odeur d'une manière plus simple que celle qui vient d'être décrite en évaporant dans un verre à une chaleur très-douce l'esprit-de-vin à essayer : il reste alors une odeur caractéristique d'huile de pommes de terre moins volatile. On peut aussi faire tomber quelques gouttes de l'esprit-de-vin dans un verre sec et bien propre, puis étendre le liquide sur la paroi du verre, le vider de manière à n'y laisser que ce qui est adhérent, et enfin sentir ce qui est resté. Cet essai doit être préféré à celui qui consiste à laisser évaporer sur la main quelques gouttes du liquide, et il donne des résultats beaucoup plus nets, si l'on traite en même temps dans un autre verre et de la même manière de l'esprit-de-vin français pur.

On a aussi recommandé pour rechercher l'huile de pommes de terre d'ajouter quelques gouttes d'une solution d'azotate d'argent et un peu d'ammoniaque, puis d'exposer ce mélange à l'action de la lumière solaire. Dans un esprit-de-vin tout à fait pur il ne se produit sous l'influence de ce réactif aucun changement sensible à l'œil, tandis que de l'esprit-de-vin contenant de l'huile de pommes de terre se trouble promptement en prenant une coloration rougeâtre ou noirâtre. Cependant cette réaction a également lieu lorsque l'esprit-de-vin ou l'eau-de-vie renferme une autre huile volatile.

L'odeur du véritable esprit-de-vin français préparé avec le vin se distingue même de celle de l'esprit de grains le mieux débarrassé d'huile de pommes de terre. Cette propriété de l'eau-de-vie de vin française pourrait être attribuée plutôt à la présence de substances odorantes particulières qu'à l'absence de l'huile de pommes de terre. Si, comme on l'a dit plus haut, on évapore dans un verre de l'esprit-de-vin français, sans le laisser arriver à l'ébullition, on obtient un résidu ayant une odeur et un goût agréable acidules-vineux, que ne possède pas l'eau-de-vie de grains ou de pommes de terre (même lorsque ces liquides ne contiennent pas d'huile de pommes de terre).

D'après *Cabasse*, on reconnaîtra facilement de la manière suivante, qu'un esprit-de-vin a été préparé avec des *betteraves* ou qu'il est mélangé avec de l'*esprit de betteraves* : à 3 parties en poids de l'esprit à essayer on ajoute 1 partie en poids d'acide sulfurique, et il doit se produire une couleur rouge-rose, qui persistera pendant des mois. Si l'esprit-de-vin avait séjourné

pendant longtemps dans des fûts, la coloration est jaune d'ambre. Un autre esprit-de-vin mélangé avec 25 p. 100 d'esprit de betteraves donnait encore la coloration rose, mais faiblement, de telle sorte qu'elle ne paraissait avec évidence que lorsqu'on maintenait un papier blanc au-dessous du liquide.

On ajoute quelquefois à l'esprit-de-vin destiné à être bu une toute petite quantité d'*acide sulfurique*, afin de lui donner l'odeur éthérée agréable que, lorsqu'il est pur, il acquiert en vieillissant. Pour trouver cet acide, on évapore à une très-douce chaleur, et avec du papier de tournesol on essaie le résidu (qui doit être encore liquide et avoir environ le cinquième du volume primitif) : le papier est fortement rougi, si l'acide est présent. Dans ce cas le résidu étendu avec un peu d'eau, puis mélangé avec du chlorure de baryum donne un précipité blanc insoluble dans l'acide chlorhydrique.

On rencontre dans les eaux-de-vie de l'*acide acétique* que l'on y a ajouté avec intention, mais qui peut bien aussi provenir de la préparation ; pour le découvrir on mélange le liquide avec de la soude caustique, on évapore et on décompose le résidu salin avec de l'acide sulfurique : ce réactif dégage l'acide acétique que l'on reconnaît à son odeur.

Afin de lui donner un goût analogue à celui du rhum, on mélange l'esprit-de-vin ordinaire avec certains éthers à acide organique, comme l'*éther byturique*. Ces corps peuvent être découverts dans une quantité un peu grande de l'esprit-de-vin de la même manière que l'acide acétique : on mélange avec de la soude caustique, on évapore et l'on décompose le résidu avec de l'acide sulfurique, qui met en liberté l'odeur caractéristique de l'acide organique.

On pourrait aussi de cette manière découvrir d'autres éthers — par exemple, l'éther amylique (acétate d'oxyde d'amylo), l'essence de poire, l'essence de pomme, l'essence de cognac.

Soit dans le même but, soit pour donner plus de saveur à la boisson, on y ajoute des *substances aromatiques* — poivre, gingembre, piment, etc. Lorsqu'on évapore l'eau-de-vie à une douce chaleur, les extraits de ces matières restent comme résidu et on peut les reconnaître à leur goût. De même une eau-de-vie qui ne contient que 1/2400 d'un extrait de ce genre devient brunâtre lorsqu'on y ajoute un égal volume d'acide sulfurique concentré ; mais si elle en renferme 1/600 elle se colore en brun-noir foncé.

Le *goût* et la *couleur* (que l'eau-de-vie prend par un long séjour dans les tonneaux, et qui par conséquent est fréquemment considérée comme un caractère d'ancienneté), sont souvent donnés au moyen de ce qu'on appelle une *sauce*, dans laquelle se rencontrent quelquefois, indépendamment des substances odorantes et sapides, du *caramel* et du *cachou*. Tous ces corps se trouvent, comme ceux nommés plus haut, dans le liquide évaporé jusqu'à $\frac{1}{10}$ de son volume primitif. Dans ce résidu l'addition d'une solution de sulfate de protoxyde de fer qui a été exposée à l'air produira un précipité noir-verdâtre, si du *cachou* avait été ajouté à l'esprit-de-vin (même lorsqu'on a affaire à des eaux-de-vie qui ayant séjourné longtemps dans des tonneaux peuvent contenir du tannin qu'elles ont enlevé au bois, il se produit un trouble noir-bleuâtre qui ordinairement n'est pas très-intense).

Les additions d'*ammoniaque*, d'*acétate d'ammoniaque*, de *solution de savon*, etc., que l'on faisait autrefois à l'esprit-de-vin dans le but de lui permettre de faire la *perle* lorsqu'on venait à l'agiter pour le soumettre à l'essai incertain et maintenant inusité, au moyen duquel on examine les *eaux-de-vie de preuve de Hollande*, ne se rencontrent plus que rarement. Du reste on découvrira l'ammoniaque ou les sels ammoniacaux au moyen d'un papier de tournesol rougi, qui bleuirá dans le produit de la distillation d'un esprit-de-vin de ce genre mélangé avec de la potasse. Le *savon* se trouve dans le résidu obtenu en évaporant ou distillant une portion du liquide de manière à la réduire au dixième de son volume, et pour le reconnaître il suffit d'ajouter de l'acide sulfurique qui donne lieu à un dépôt de graisse.

Lorsque les droits d'octroi à payer doivent être plus élevés pour un esprit-de-vin plus fort que pour un autre plus faible, on peut, dans le but de rendre inexact l'essai aréométrique ordinaire, ajouter à l'esprit-de-vin du *chlorure de calcium*, qui a pour résultat d'augmenter le poids spécifique du liquide. Ce sel se trouve dans le résidu de l'évaporation d'une petite quantité d'un esprit-de-vin de ce genre. L'oxalate de potasse donne dans le résidu étendu un abondant précipité blanc insoluble dans l'acide acétique.

L'*alun*, qui d'après quelques auteurs se trouvera quelquefois dans l'eau-de-vie, afin de la dépouiller plus facilement du trouble qui se produit lorsqu'on la mélange avec de l'eau,

peut être reconnu dans le résidu de la distillation d'une quantité d'esprit-de-vin pas trop petite : il suffit de laisser évaporer librement ce résidu, et l'alun cristallise sous forme de petits octaèdres réguliers.

La présence de l'*acide arsénieux*, qui certainement n'est qu'extrêmement rare (on prétend qu'il était employé pour débarrasser l'eau-de-vie de l'huile de pommes de terre, et que dans ce but on distillait celle-là sur l'acide arsénieux), peut être découverte au moyen de l'appareil de *Marsh*, voyez chap. VI, § 31.

Les méthodes que *Berthelot* a proposées pour l'essai de la pureté des *alcools* et des *éthers* méritent d'être mentionnées, bien qu'on ne doive pas s'attendre à ce qu'elles soient appliquées fréquemment aux recherches techniques proprement dites. Voici quelles sont en résumé ses indications. Chaque chimiste pourra facilement imaginer un appareil et une manière convenables pour l'exécution des expériences.

1° Un éther composé, s'il est pur, doit, comme on le sait, pouvoir être décomposé par un alcali, en saturant une quantité équivalente de cet alcali. Ceci permet, comme l'auteur l'a découvert il y a plus de dix ans, d'exécuter l'analyse des alcools et des éthers par voie alcalimétrique, à l'aide d'une solution titrée de baryte.

2° L'emploi de ce liquide fait qu'il est possible de reconnaître et de doser des quantités, même très-petites, d'un éther composé dans un alcool ou dans un éther simple, en admettant que ces corps ne soient pas altérables par les alcalis. Dans ce but on chauffe, pendant cent heures à 100°, 10 centimètres cubes d'une solution titrée de baryte avec un poids connu du corps à essayer. Si l'alcool était pur, comme cela arrive le plus souvent, par exemple, pour l'alcool ordinaire, le titre n'a pas changé, au contraire on trouve, par exemple, pour l'alcool amylique, que celui-ci contient toujours de petites quantités d'éthers composés; il en est de même pour l'éther ordinaire, même après digestion avec un lait de chaux.

Le glycol préparé par les méthodes ordinaires et rectifié à point fixe s'est montré tout particulièrement impur. L'auteur y a trouvé jusqu'à 22 p. 100 d'acide acétique combiné, ce qui correspond à 40 p. 100 de glycol monoacétique. Ce fait a certainement donné lieu à de nombreuses erreurs.

Pour reconnaître la présence d'un éther neutre dans un

alcool, sans le doser, il suffit de chauffer cet alcool avec 2 fois son volume d'eau à 150° pendant 20 heures. L'éther neutre se change en grande partie en acide.

3° La présence d'un acide libre dans un alcool ou dans un éther est naturellement très-facile à déterminer avec la baryte. Les éthers formiques, par exemple, sont toujours acides, mais, par exception, ils se décomposent si facilement que le dosage exact de l'acide libre ne peut pas être effectué. D'autres éthers au contraire se prêtent très-bien au dosage précis de l'acide libre qu'ils renferment.

4° La présence d'une petite quantité d'eau dans un éther neutre peut être reconnue en chauffant cet éther à 150° pendant 20 ou 30 heures; l'eau décompose une quantité presque équivalente d'éther en acide et en alcool. On détermine ensuite la proportion de l'acide avec la solution barytique. Si l'on prend, par exemple, pour cette expérience de l'éther acétique, qui est purifié d'après la méthode ordinaire, on voit qu'il retient opiniâtrément 1 p. 100 d'eau qu'il est très-difficile de lui enlever.

5° La présence d'une petite quantité d'eau dans un alcool peut être reconnue en mélangeant cet alcool avec un éther composé complètement anhydre et chauffant pendant 20 ou 30 heures à 150°. Si l'alcool était anhydre, le mélange ne doit pas être devenu acide.

6° La présence d'une petite quantité d'alcool dans un éther neutre et anhydre, dans l'éther acétique par exemple, peut être décelée en chauffant cet éther avec un poids connu d'acide acétique très-pur. Moins cet éther renferme d'alcool, moins le titre de l'acide diminuera.

Certains sels, notamment des sels de *cui*vre, de *zinc* et de *plomb*, peuvent, sans avoir été introduits dans l'intention de tromper, se trouver dans les eaux-de-vie et l'esprit-de-vin du commerce; ces substances proviennent des appareils dans lesquels l'esprit-de-vin est *préparé* ou *conservé*. Elles se trouvent dans le résidu, lorsqu'on soumet à la distillation une grande quantité du liquide. On dessèche ce résidu, on le chauffe fortement pour carboniser les éléments organiques, on fait bouillir la masse calcinée avec de l'acide azotique, et l'on filtre; si le liquide mélangé avec de l'ammoniaque caustique donne un précipité bleuâtre, soluble dans un excès d'ammoniaque avec une couleur bleu foncé, c'est l'indice de la présence du *cui*vre.

Cette impureté n'est pas aussi rare qu'on pourrait le penser, et elle se trouve en plus grande quantité dans les eaux-de-vie qui sont préparées dans des appareils imparfaitement nettoyés que dans celles qui ont été distillées dans des vases bien entretenus ; en outre, il en existe de plus grandes proportions dans les eaux-de-vie très-riches en huile de pommes de terre que dans les liquides ne renfermant que de petites quantités de cette huile.

Ce métal peut aussi être découvert en agitant l'esprit-de-vin en question avec quelques gouttes d'huile d'olive, qui *absorbe tout le cuivre* et qui se sépare avec une coloration *verte*.

Dans la solution azotique du résidu chauffé au rouge, le *plomb* peut être reconnu par une addition d'*eau d'hydrogène sulfuré*, avec laquelle il donne un précipité noir-brun. Lorsque la solution renferme du plomb, l'*acide sulfurique* y produit un précipité blanc. Le *zinc* se découvre dans le liquide mélangé avec l'*eau d'hydrogène sulfuré* (et séparé par filtration du précipité qui a pu se former) en y versant de l'*ammoniaque*, qui donne naissance à un précipité *blanc*. Ce précipité rassemblé, puis humecté avec la solution de cobalt et chauffé sur le charbon à l'aide du chalumeau, prend une couleur *verte*, s'il contient du zinc.

S'il s'agit de *découvrir* la présence de l'esprit-de-vin dans un liquide quelconque, il faut procéder à la distillation, et, si l'on a des raisons pour supposer qu'il n'y a que de petites proportions d'esprit-de-vin, on doit opérer avec une quantité pas trop faible du liquide en question. S'il y a des acides volatils, on commence par les saturer avec une petite quantité d'alcali. Si le produit de la distillation était trop étendu, il faudrait après y avoir ajouté un peu de chlorure de calcium et après avoir laissé les deux corps en contact pendant quelque temps, le rectifier, c'est-à-dire le distiller de nouveau en laissant environ $\frac{1}{3}$ du volume. On essaie d'abord le liquide distillé au moyen de l'odorat ; le poids spécifique donne quelques renseignements et on le détermine, si l'on a assez de liquide. En mélangeant une petite quantité du produit de la distillation avec un peu d'acétate de potasse, puis avec de l'acide sulfurique, et en chauffant il se manifeste une odeur d'éther acétique, si de l'esprit-de-vin était présent. Si l'on ajoute au liquide distillé un peu d'acide chromique, ou un mélange de chromate de potasse et d'acide sulfurique, et si l'on chauffe doucement, le liquide devient vert,

lorsqu'il contient de l'esprit-de-vin. Du reste d'autres liquides réagissent de la même manière, de telle sorte que cette réaction seule ne serait pas suffisamment sûre.

Le procédé suivant indiqué par *Carstanjan* est peut-être encore un peu plus sensible, c'est-à-dire convenable pour la recherche de très-petites quantités d'alcool dans d'autres liquides; on mélange la liqueur à essayer avec du noir de platine, on agite fréquemment, on chauffe à 40° centigrades, on filtre, on ajoute au liquide filtré un peu de solution de potasse et l'on évapore. On introduit le résidu dans un petit ballon avec un peu d'acide arsénieux et l'on chauffe : il se développe immédiatement l'odeur du cacodyle, si de l'alcool était présent. Il est évident que de l'acide acétique ne doit pas se trouver primitivement dans le liquide.

CHAPITRE XXIX

SUCRE, MIEL, GLYCÉRINE.

§ 156. Parmi les différentes espèces de sucre nous devons nommer, comme étant susceptibles d'être examinées au point de vue technique, les sucres cristallisables : le *sucre de canne*, le *sucre de raisin*, le *sucre de fécule* et le *sucre de lait*, puis le sucre incristallisable, qui ordinairement accompagne ces trois premiers, c'est-à-dire le *sucre de fruits (glucose)*. On désigne sous le nom de *sucre interverti* un mélange à parties égales de sucre de raisin et de sucre de fruits. De tous ces sucres, le plus répandu et le plus estimé comme susceptible d'être employé aux usages les plus variés, est le sucre de canne solide, extrait de la canne à sucre, de la betterave, et plus rarement des tiges du maïs ou du suc de l'érable. Ces espèces de sucre, bien que d'origine différente, ont entre elles tellement d'analogies que rarement on a à se demander quelle est la plante à l'aide de laquelle elles ont été préparées. Mais plus fréquemment il est important de savoir si certains produits encore bruts ou non achevés contenant du sucre de canne ne renferment pas du sucre de raisin ou du sucre de fécule; et la question de savoir si le miel et le

sucres de raisin ne sont pas mélangés avec du sucre de fécule, si enfin les sirops de sucre de canne ne sont point additionnés de sirop de fécule, est tout aussi fréquemment soulevée. Cela veut dire que les falsifications que l'on fait subir aux différents produits sucrés consistent à substituer à des espèces de sucre d'un prix plus élevé d'autres espèces d'une moindre valeur. C'est pourquoi il est nécessaire d'avoir un moyen à l'aide duquel on puisse découvrir et déterminer les éléments de ces falsifications, mais la série des problèmes que le chimiste a à résoudre à propos de l'essai des produits sucrés n'est pas limitée. Il s'agit fréquemment de déterminer la richesse en sucre de plantes ou de sucres de plantes, ou de doser le sucre cristallisé que l'on peut extraire par fabrication de ces sucres ou de produits à demi fabriqués, ou enfin de rechercher dans des espèces de sucres de canne les substances étrangères qui peuvent s'y rencontrer par hasard, et qui proviennent d'une purification incomplète, ou bien qui s'y trouvent par suite d'une altération du produit.

§ 157. Nous nous occupons d'abord des moyens employés pour la **détermination de la richesse en sucre**. Il peut s'agir de rechercher la quantité du sucre contenu dans des sucres de plantes fraîchement préparés (suc de la betterave) ou dans des parties de plantes, qui doivent servir pour la préparation du sucre, ou bien dans des extraits, ou bien encore dans des boissons fermentées, etc.

Les moyens dont on dispose pour effectuer cette opération se divisent en *moyens physiques* et en *moyens chimiques*.

I. Le *poids spécifique* a été appliqué à la détermination du sucre dans deux cas tout à fait différents :

a — Pour déterminer la *richesse en sucre des betteraves*, on se sert d'un procédé analogue à celui qui est employé pour la détermination de la richesse des pommes de terre en fécule, et qui consiste à rechercher le poids spécifique des tubercules (voyez chap. XXX).

Mais ce procédé proposé par *Vilmorin* repose sur des hypothèses inexactes, et les résultats que l'on obtient ne peuvent pas être utilisés. D'abord les différences qui existent entre chacune des racines du même champ et entre les diverses parties d'une seule et même racine, sont tellement grandes (la moitié inférieure est spécifiquement plus lourde que la supérieure), que les nombres moyens eux-mêmes éprouvent de

grandes variations. Mais l'influence exercée par le tissu cellulaire lorsqu'il se trouve en proportion plus considérable qu'à l'ordinaire, et ce fait qu'indépendamment du sucre le suc renferme beaucoup d'autres éléments, sont des raisons suffisantes pour rendre incertaine la proportionnalité du poids spécifique et de la richesse en sucre.

b — La détermination de la richesse en sucre des *sucs sucrés* au moyen du poids spécifique peut être mise en usage dans tous les cas où, à côté du sucre, il n'y a pas une trop grande quantité de substances capables d'exercer de l'influence sur la densité de la solution.

Par exemple, pour le jus de betterave obtenu par expression, ce procédé est insuffisant; on a vu que des jus riches en sels et dont la richesse en sucre est plus faible que celle d'autres, peuvent cependant avoir un poids spécifique plus élevé que les derniers. Le saccharimètre indique, dans le suc de bonnes betteraves, $1\frac{1}{4}$ p. 100 de sucre, et assurément cette quantité n'est pas tout entière constituée par du sucre. L'instrument ne peut servir que pour des déterminations approximatives et il est fréquemment employé dans ce sens. Pour être renseigné sur la relation qui existe entre la richesse en sucre et le poids spécifique des dissolutions, on n'a qu'à se reporter à la table donnée plus bas.

Par contre, la détermination du poids spécifique effectuée avec les modifications indiquées pour l'essai saccharimétrique de la bière peut rendre de très-grands services. On opère de la manière suivante: on détermine le poids spécifique du suc brut, puis on le laisse fermenter complètement; on mesure le poids spécifique du liquide fermenté et celui de la liqueur débarrassée d'esprit-de-vin par ébullition et étendue avec de l'eau pour la ramener à son poids primitif. Au moyen de ces éléments la richesse en sucre peut être calculée exactement comme il est indiqué pour l'essai saccharimétrique de la bière (voyez chap. XXVI).

c — Dans les *dissolutions sucrées*, c'est-à-dire dans les mélanges de sucre et d'eau, la relation qui existe entre la densité et la richesse en sucre a été étudiée par plusieurs expérimentateurs qui ont obtenu des résultats parfaitement concordants. *Balling*, *Brix* et *Gerlach* ont dressé des tables qui ne diffèrent que très-peu les unes des autres.

Celle de *Brix* est la suivante :

Richesse centésimale en sucre, à 17°,5 centigrades.	Densité.	Différences.
0	1,0000	»
5	1,0197	197
10	1,0401	204
15	1,0613	212
20	1,0833	220
25	1,1061	228
30	1,1297	236
35	1,1541	244
40	1,1794	253
45	1,2056	262
50	1,2328	272
55	1,2609	281
60	1,2899	290
65	1,3199	300
70	1,3509	310

La table suivante, donnée par *Gerlach*, montre quelle influence exerce la température sur la densité des solutions sucrées.

DEGRÉS DE TEMPÉRATURE.	D'APRÈS CELSIUS.		D'APRÈS RÉAUMUR.	
	POIDS SPÉCIFIQUE.	AUGMENTATION OU DIMINUTION du poids spécifique, celui-ci étant = 1,100 à 17°,5 c.	POIDS SPÉCIFIQUE.	AUGMENTATION OU DIMINUTION du poids spécifique, celui-ci étant = 1,100 à 14° R.
8	—	—	1,10208	0,00208
8,5	—	—	1,10192	0,00192
9	—	—	1,10176	0,00176
9,5	—	—	1,10160	0,00160
10	1,10206	0,00206	1,10143	0,00143
10,5	1,10194	0,00194	1,10127	0,00127
11	1,10182	0,00182	1,10110	0,00110
11,5	1,10169	0,00169	1,10093	0,00093
12	1,10156	0,00156	1,10076	0,00076
12,5	1,10143	0,00143	1,10057	0,00057
13	1,10130	0,00130	1,10038	0,00038
13,5	1,10117	0,00117	1,10019	0,00019
14	1,10103	0,00103	1,00000	0,00000
14,5	1,10090	0,00090	1,09981	0,00019
15	1,10076	0,00076	1,09962	0,00038
15,5	1,10062	0,00062	1,09942	0,00058
16	1,10048	0,00048	1,09922	0,00078
16,5	1,10033	0,00033	1,09901	0,00099
17	1,10017	0,00017	1,09880	0,00120
17,5	1,10000	0,00000	1,09859	0,00141
18	1,09985	0,00015	1,09837	0,00163
18,5	1,09970	0,00030	1,09818	0,00182
19	1,09954	0,00046	1,09788	0,00212
19,5	1,09933	0,00062	1,09768	0,00232
20	1,09922	0,00078	1,09748	0,00252
20,5	1,09906	0,00094	1,09725	0,00275
21	1,09890	0,00110	1,09702	0,00298
21,5	1,09872	0,00127	1,09679	0,00321
22	1,09855	0,00143	1,09656	0,00344
22,5	1,09837	0,00163	1,09632	0,00368
23	1,09820	0,00180	1,09600	0,00392
23,5	1,09802	0,00198	1,09584	0,00416
24	1,09784	0,00216	1,09560	0,00440
24,5	1,09766	0,00234		
25	1,09748	0,00252		
25,5	1,09730	0,00270		
26	1,09712	0,00288		
26,5	1,09694	0,00306		
27	1,09675	0,00325		
27,5	1,09656	0,00346		

D'après *Graham, Hoffmann et Redwood* il existe entre les densités de solutions dont les richesses sont égales les différences suivantes :

Sucre dans 100 parties.	Densité de la solution d.à sucre de canne.	Densité de la solution du sucre de f'icule.
2	1,0080	1,0072
5	1,0201	1,0200
7	1,0281	1,0275
10	1,0405	1,0406
12	1,0487	1,0480
15	1,0616	1,0616
17	1,0704	1,0693
20	1,0838	1,0831
22	1,0929	1,0909
25	1,1068	1,1021

II. *L'action exercée par les dissolutions de sucre sur un rayon de lumière polarisée.*

Nous devons supposer que l'on connaît les principes de physique relatifs à la production et aux propriétés de la lumière polarisée.

Les physiciens ont imaginé et construit toute une série d'appareils destinés à rendre manifestes les phénomènes de la polarisation de la lumière. Les plus convenables pour le but que nous nous proposons d'atteindre sont ceux dans lesquels la lumière est polarisée par un prisme de *Nicol* et non par un miroir ou par une plaque de tourmaline. Des appareils de ce genre ont été construits par *Soleil*, *Ventzke*, *Mitscherlich* et d'autres. L'appareil de *Mitscherlich* est celui que l'on emploie le plus fréquemment dans les fabriques de sucre allemandes.

A (fig. 83) représente un pied métallique creux, dans lequel on peut élever ou abaisser et fixer solidement, à l'aide de la vis L, une tige ronde, qui porte une tringle de bois horizontale B. Sur celle-ci sont placés deux prismes de *Nicol*, l'un occupe l'extrémité postérieure G, on l'appelle le polarisateur, l'autre se trouve à l'extrémité antérieure H, il est désigné sous le nom d'analyseur. L'extrémité antérieure est, en outre, munie du cercle de bois O, sur lequel est fixé un autre cercle en laiton divisé en degrés. Le degré 0 se trouve sur le point le plus haut, les numéros vont à droite et à gauche jusqu'au degré 180, qui occupe le point le plus bas. J est une aiguille et K une manivelle placée à angle droit sur celle-ci, et toutes les deux, elles sont établies solidement sur la boîte du prisme analyseur H, de telle sorte que le tout peut tourner dans l'intérieur du cercle O. Le polarisateur G repose sur un support vertical Q, il y est maintenu par la coulisse N, et on peut, sur ce support, le faire

tourner autour de son axe, mais il est aussi possible de le fixer solidement dans une position quelconque à l'aide de la vis M. Entre les deux prismes de *Nicol*, se trouve le tube de verre CC, renfermé dans une boîte en laiton; ce tube peut aussi être simplement en laiton; il est bien verni à l'intérieur, hermétiquement fermé à ses deux extrémités à l'aide de plaques de verre et muni d'un tube court et droit qui sert pour verser le liquide. Ce tube CC repose sur un support S qui lui est propre. Il a une longueur telle que la distance, qui sépare les faces internes des deux plaques de verre, est égale à 200 millimètres. Les deux

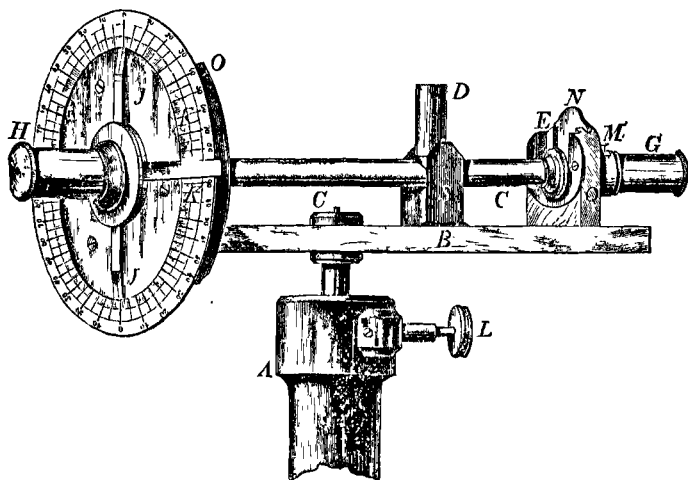


Fig. 83.

plaques de verre du tube CC s'adaptent facilement aux boîtes de G et de H. A une distance de 8 à 10 décimètres de G, on place une lampe à gaz ou à huile, on dispose le prisme H de telle sorte que l'aiguille J marque 0, ce qu'il est facile de faire, au moyen de la manivelle H, on regarde, en H, à travers les deux prismes et dans la direction de la flamme; alors, en faisant tourner G sur Q, on le place de telle sorte que le champ de la vision soit aussi sombre que possible, on fixe solidement G dans cette position à l'aide de la vis M, et maintenant on procède au remplissage de CC avec le jus sucré, puis à l'observation polarimétrique.

Lorsque la solution sucrée a été versée, ce qui doit être fait avec précaution, afin que le liquide ne retienne aucune bulle d'air, et lorsque le tube a été mis à sa place, le champ de la vision paraît plus clair et coloré. Si l'on tourne à droite le vernier et le prisme oculaire de 0° vers 90°, des couleurs apparaissent dans l'ordre suivant : d'abord du jaune, puis du vert, du bleu, du violet, et enfin du rouge. La plus grande obscurité se montre lorsque paraît le violet. Il arrive un moment où l'on doit voir une moitié du cercle visuel colorée en violet, et l'autre moitié colorée en bleu. Lorsqu'on en est là, on cesse de faire tourner le vernier, et on lit sur le cercle gradué les degrés et les minutes.

La grandeur de l'angle de rotation est proportionnelle à l'épaisseur de la couche du liquide et à la concentration de celui-ci.

Des expériences exactes ont montré que 30 grammes de sucre de canne cristallisé, tout à fait pur, dissous dans une quantité d'eau distillée suffisante pour faire 100 centimètres cubes de liquide, et la couche examinée ayant l'épaisseur indiquée de 200 millimètres, nécessitent un angle de rotation à droite de 40°, pour faire apparaître une moitié du cercle visuel colorée en violet, et l'autre moitié colorée en bleu. Par conséquent, 1 gramme de sucre dans une solution de 100 centimètres cubes produit, dans l'appareil de Mitscherlich, une rotation droite de $\frac{40^\circ}{30} = 1^\circ,333$. Si, par exemple, un sucre soumis à l'examen, dissous dans l'eau, suivant la proportion indiquée, avait nécessité une rotation de 32°, la quantité de sucre pur qu'il contiendrait serait $40 : 32 = 30 : x = 24$, c'est-à-dire que, dans un volume de solution de 100 centimètres cubes, il y aurait 24 grammes de sucre pur.

On trouve la richesse centésimale en sucre de canne pur, rapportée au poids, en déterminant le poids spécifique de la dissolution. Cette opération s'exécute au moyen du flacon à densité (voyez le premier appendice : méthodes aréométriques); un flacon de ce genre accompagne l'appareil. Supposons que, par exemple, on ait trouvé 1,10 pour le poids spécifique de la solution précédente de 30 grammes de sucre impur dans 100 centimètres cubes d'eau, c'est-à-dire que les 100 centimètres cubes pèsent 110 grammes.

Par conséquent, 24 grammes de sucre sont contenus dans 110 grammes de solution, ce qui fait $\frac{24 \times 100}{110} = 21,8$ p. 100.

Il est à remarquer qu'il n'est pas convenable de soumettre à l'essai polarimétrique des solutions contenant plus de 30 p. 100 de sucre.

Pour les *jus de fruits* renfermant du sucre, l'influence des autres matières dissoutes ne doit pas être négligée, et il est de première nécessité de les employer sous forme de dissolutions tout à fait claires. On peut réaliser cette condition en agitant les liqueurs avec une quantité mesurée de sous-acétate de plomb d'une concentration déterminée.

Par exemple, pour essayer le *jus de betterave*, on râpe la racine, on place la pulpe sur un petit morceau de flanelle, on la presse, et, dans une éprouvette graduée, on mesure environ 100 centimètres cubes de jus. A ce volume, on ajoute 10 centimètres cubes d'une solution d'acétate de plomb. Pour préparer cette liqueur, on dissout 50 grammes d'acétate neutre de plomb dans 900 grammes d'eau, et on laisse digérer la solution pendant 10 heures avec 50 grammes de litharge finement pulvérisée et fraîchement calcinée. Après avoir ajouté la solution de plomb, on agite le liquide et on le fait passer à travers un papier à filtrer, aussi poreux que possible. Mais l'angle de rotation trouvé au polarimètre a besoin de subir une correction, qui consiste à l'augmenter de $1/10$, parce que le jus a été étendu de $1/10$ de son volume.

Admettons que, par exemple, on ait trouvé l'angle $= 18^\circ$: $100 : 110 = 18 : x$ et $x = 19^\circ,8$ est l'angle de rotation qui appartient véritablement au jus sucré, c'est le *degré corrigé*.

Pour épargner les calculs, *Frese* a dressé la table suivante pour les jus de betteraves. Elle contient les degrés lus directement; ces degrés sont compris dans les limites des richesses qui se rencontrent; on y trouve, en outre, les degrés corrigés (à cause de l'addition de l'acétate de plomb) à côté des richesses centésimales rapportées au volume (grammes de sucre dans 100 centimètres cubes de solution) et de ces mêmes richesses rapportées au poids.

DEGRÉS LUS.	DEGRÉS CORRIGÉS.	QUANTITÉS DE SUCRE	POIDS SPÉCIFIQUE	QUANTITÉS DE SUCRE
		P. 100 rapportées au volume.	de LA SOLUTION.	P. 100 rapportées au poids.
-	8,8	6,6	1.0255	6,44
8	8,8	6,6	1.0255	6,44
8,25	9,07	6,8	0263	6,63
8,50	9,35	7,01	0271	6,83
8,75	9,62	7,22	0279	7,02
9	9,90	7,43	0287	7,22
9,25	10,17	7,63	0295	7,41
9,50	10,45	7,84	0303	7,61
9,75	10,72	8,04	0311	7,80
10	11,00	8,25	0319	7,99
10,25	11,27	8,45	0326	8,18
10,50	11,55	8,66	0335	8,38
10,75	11,82	8,87	0343	8,58
11	12,10	9,08	0351	8,77
11,25	12,37	9,28	0358	8,96
11,50	12,65	9,49	0366	9,15
11,75	12,92	9,69	0374	9,34
12	13,20	9,90	0382	9,54
12,25	13,47	10,10	0390	9,72
12,50	13,75	10,31	0398	9,92
12,75	14,02	10,52	0406	10,11
13	14,30	10,73	0414	10,30
13,25	14,57	10,93	0422	10,49
13,50	14,85	11,14	0431	10,68
13,75	15,12	11,34	0438	10,86
14	15,40	11,55	0445	11,06
14,25	15,67	11,75	0453	11,24
14,50	15,95	11,96	0461	11,43
14,75	16,22	12,17	0469	11,62
15	16,50	12,38	0477	11,82
15,25	16,77	12,58	0485	11,99
15,50	17,05	12,79	0493	12,19
15,75	17,32	12,99	0501	12,37
16	17,60	13,20	0509	12,56
16,25	17,87	13,40	0517	12,74
16,50	18,15	13,61	0524	12,93
16,75	18,42	13,82	0533	13,12
17	18,70	14,03	0541	13,31
17,25	18,97	14,23	0548	13,49
17,50	19,25	14,44	0556	13,68
17,75	19,52	14,64	0564	13,86
18	19,80	14,85	0572	14,04
18,25	20,07	15,05	0580	14,23
18,50	20,35	15,26	0588	14,41
18,75	20,62	15,47	0596	14,60
19	20,90	15,68	0604	14,79
19,25	21,17	15,88	0611	14,97
19,50	21,45	16,09	0619	15,15
19,75	21,72	16,29	0627	15,33
20	22,00	16,50	0635	15,51
20,25	22,27	16,70	0643	15,69
20,50	22,55	16,91	0651	15,88
20,75	22,82	17,12	0660	16,06
21	23,10	17,33	0667	16,24
21,25	23,37	17,53	0674	16,42
21,50	23,65	17,74	0682	16,61

DEGRÉS LUS.	DEGRÉS CORRIGÉS.	QUANTITÉS DE SUCRE	POIDS SPÉCIFIQUE	QUANTITÉS DE SUCRE
		P. 100 rapportées au volume.	de LA SOLUTION.	P. 100 rapportées au poids.
21,75	23,92	17,94	1,0690	16,78
22	24,20	18,15	0698	16,97
22,23	24,47	18,35	0706	17,14
22,50	24,75	18,56	0714	17,32
22,75	25,02	18,77	0722	17,51
23	25,30	18,98	0729	17,69
23,25	25,57	19,18	0738	17,86
23,50	25,85	19,39	0746	18,04
23,75	26,12	19,59	1,0753	18,22

Ce qui suit montrera clairement qu'il ne faut pas négliger de tenir compte des autres substances agissant sur la lumière qui se trouvent contenues dans un jus de fruit.

1° Le sucre de fruits a un pouvoir rotatoire droit assez énergique. (La manière de s'assurer si cette espèce de sucre se rencontre dans un suc est indiquée plus bas : IV.)

Une certaine proportion de sucre de fruits renfermée dans un jus rendrait, par conséquent, tout à fait incertaine la détermination du sucre à l'aide du polarimètre, si l'on n'avait pas à sa disposition un moyen pour apprécier l'influence du sucre de fruits. Ce moyen repose sur la possibilité de transformer, en le chauffant avec un acide, le sucre de canne en sucre de fruits, ou au moins en un sucre déviant à gauche les rayons de la lumière polarisée. On produit la transformation d'une manière complète (inversion), si l'on ajoute au jus 1/10 de son volume d'acide chlorhydrique concentré et incolore, et si l'on chauffe à 68-70° centigrades en plongeant le mélange dans de l'eau bouillante.

On comprend qu'il est nécessaire de connaître le pouvoir rotatoire du sucre de fruits.

Une solution de sucre de canne pur, contenant 1 gramme de ce corps dans 100 centimètres cubes de liquide, donne lieu (dans le tube précédent, d'une longueur de 200 millimètres) à une rotation droite de $\frac{40^\circ}{30} = 1^\circ,333$. Mais si le sucre de canne est transformé en sucre de fruits, on a, d'après Pohl, une rotation à gauche de $0^\circ,461$. 1 équivalent de sucre de canne (C¹²H¹¹O¹¹)

donne naissance à 1 équivalent de sucre de raisin ($C^{12}H^{12}O^{12}$), ce qui correspond à une augmentation de poids par absorption d'eau de 100 : 105,26. Par conséquent, le gramme de sucre de canne que nous avons pris, est devenu 1^{gr},0526 de sucre de fruits. L'influence de 1 gramme de sucre de fruits est donc, d'après cet auteur

$$1,0526 : -0^{\circ},461 = 100 : x = -0^{\circ},438.$$

Malheureusement, les résultats d'autres recherches ne s'accordent qu'approximativement avec le précédent. Ce nombre s'élèverait, d'après *Gentile*, à $-0,448$, d'après *Michaelis*, à $-0,504$, et d'après *Clerget*, à $-0,455$, de telle sorte que, dans la détermination de la quantité du sucre de fruits, il y aura toujours de l'incertitude. La règle générale de cette opération sera la suivante.

Si la rotation droite d'un jus contenant du sucre de canne est $= D$, rotation due à la présence du sucre de canne, mais peut-être aussi à celle d'autres substances, si l'action produite par 1 p. 100 de sucre de canne pur $= \alpha$ et si la richesse centésimale en sucre de canne pur $= R$, pour une dissolution ne contenant rien autre chose que de l'eau et du sucre de canne

$$D = \alpha \times R.$$

Mais si la liqueur renferme une substance Q, de laquelle chaque quantité de 1 p. 100 produit la rotation β , le pouvoir rotatoire total, si la substance est dextrogyre, est

$$D = \alpha \times R + \beta \times Q,$$

et si elle est lévogyre,

$$D = \alpha \times R - \beta \times Q.$$

Supposons, maintenant, que le pouvoir rotatoire de 1 p. 100 de sucre de canne soit, après sa transformation en sucre de fruits, $= -\alpha'$, alors, la rotation qui s'est produite après la transformation du sucre de canne en sucre de fruits, est

$$D' = -\alpha' \times R.$$

Si l'on retranche D' de D , on a

$$D - D' = \alpha \times R + \alpha' \times R,$$

$$D - D' = (\alpha + \alpha') R :$$

$$R = \frac{D - D'}{\alpha + \alpha'}.$$

En supposant que le moyen, qui a été employé pour transformer le sucre de canne en sucre de fruits, n'ait produit aucun changement dans le pouvoir rotatoire de la substance mélangée Q, l'influence de celle-ci disparaît complètement par la soustraction de D' de D, et la valeur de R est celle qui est indiquée dans la dernière équation.

Supposons, par exemple, que l'on ait trouvé $D = 6,665$ et $D' = -2,305$ (par conséquent à gauche).

Alors $D - D' = 8,970$.

D'après *Pohl*, $\alpha = 1^{\circ},3330$ et $\alpha' = -0^{\circ},461$ (à gauche).

Si nous introduisons ces valeurs dans l'équation, nous avons

$$R = \frac{6,665 + 2,305}{1,333 + 0,461} = \frac{8,970}{1,794} = 5 \text{ p. } 100 \text{ de sucre de canne.}$$

(On comprend de soi-même que le résultat est modifié si l'on prend pour α' une autre des valeurs indiquées plus haut.)

S'il s'agissait de savoir quelle quantité pour 100 de sucre de fruits se trouve dans la dissolution après la transformation, il faudrait multiplier le nombre 5 (qui est la richesse centésimale trouvée d'après *Pohl*) par $\frac{1,0526}{1,0000}$ et l'on obtiendrait 5,2630, p. 100 de sucre de fruits.

Mais il faut aussi dans ce cas, après avoir mélangé la solution de sucre avec un acide, effectuer une correction, parce qu'on a ajouté à la solution une quantité d'acide égale à 1 dixième de son volume. L'opération se fait exactement comme il a été dit à propos de l'addition du dixième de volume d'acétate de plomb, c'est-à-dire que l'on multiplie par $\frac{110}{100}$ l'edegré lu.

On doit en outre faire remarquer que la propriété polarisante d'une solution de sucre varie avec la température; c'est pourquoi il est indispensable de donner la même température d'environ $17^{\circ},5$ centigrades aux dissolutions à essayer, en les plongeant dans de l'eau froide ou dans de l'eau chaude avant de les placer dans le polarimètre. Pour transformer les richesses centésimales rapportées au volume en richesses centésimales rapportées au poids, si l'on avait opéré à des températures autres que celle de 14° Réaumur ou $17^{\circ},5$ centigrades, on se sert de la table de *Gerlach* donnée plus haut, page 604.

Si un liquide contient en même temps du sucre de canne et du sucre de fruits, on détermine l'angle de rotation de la li-

queur à l'état naturel, puis celui de la solution traitée comme il a été dit par l'acide chlorhydrique. A l'aide de l'augmentation de l'angle de rotation, on arrive à connaître, ainsi qu'on l'a indiqué plus haut, la proportion de sucre de canne qui se trouvait dans le liquide. Avec la connaissance du poids spécifique de la dissolution, on peut déterminer la quantité totale du sucre.

2° *L'asparagine* se rencontre dans le jus de la betterave. Elle possède un pouvoir rotatoire gauche très-faible; mais si on la mélange, seulement à la température ordinaire, avec de l'acide chlorhydrique, elle se transforme en une substance qui dévie fortement à droite la lumière polarisée. On ne rencontre pas dans le jus de la betterave du sucre de fruits tout formé. Afin d'apprécier l'influence de l'asparagine, on mélange, d'après *Pohl*, avec un dixième de son volume d'acide chlorhydrique, le jus filtré et clarifié par l'addition de 1 dixième de volume de sous-acétate de plomb, on agite et on filtre de nouveau; on l'examine aussi rapidement que possible à l'aide du polarimètre, puis on le chauffe, on le refroidit à 15° centigrades et on le soumet à un nouvel examen. De cette manière, on arrive à connaître la quantité de l'asparagine ainsi que celle du sucre de canne (transformé en sucre de fruits).

3° La *dextrine* a un pouvoir rotatoire de + 2°,919, c'est-à-dire que 1 p. 100 de cette substance, la couche de liquide ayant une longueur de 200 millimètres, produit une rotation droite du rayon polarisé égale à 2°,919.

4° Le *sucre de fécule* et le *sucre de lait* ont un pouvoir rotatoire plus grand lorsqu'ils sont dans des dissolutions tout à fait fraîches que lorsqu'ils se trouvent dans des liqueurs préparées depuis longtemps. Le pouvoir rotatoire du premier est + 0°,877 lorsque la solution vient d'être préparée, après l'ébullition, il devient + 0°,5136, et, au bout de huit heures, il est égal à 0°,4653. C'est pourquoi la détermination de ces sucres par cette voie sera toujours incertaine.

L'appareil de *Soleil* est employé dans les fabriques françaises de sucre de betterave: on s'en sert aussi fréquemment dans les fabriques allemandes avec la modification que *Ventzke* lui a fait subir. La différence principale qui existe entre cet appareil et celui de *Mitscherlich* consiste dans l'addition d'un élément particulier désigné sous le nom de *compensateur*. Tandis que dans le polarimètre décrit on lit directement sur le cercle gradué l'amplitude de la rotation, on opère dans ce cas de la manière suivante.

Nous devons d'abord rappeler que le cristal de roche, coupé en plaques, dont les faces sont perpendiculaires à l'axe principal, a la propriété de dévier les rayons de la lumière polarisée, et de telle sorte que certains cristaux produisent, lorsque le rayon lumineux vient à les traverser, une rotation droite, tandis que d'autres opèrent la rotation du côté gauche. Cette rotation est d'autant plus forte que la plaque est plus épaisse.

La figure 84 représente l'instrument de *Soleil*. La partie de l'appareil qui doit produire les phénomènes de la polarisation, abstraction faite du pied qui n'a pas besoin d'être décrit, se com-

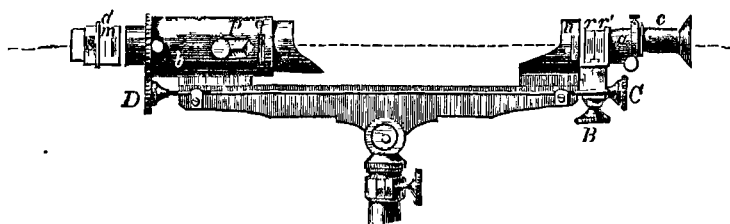


Fig. 84.

pose essentiellement de deux prismes de *Nicol* entre lesquels vient se placer le tube rempli avec le jus sucré. Dans la partie *b* (gauche) se trouve *p*, le prisme polarisant et tout près de lui une plaque de quartz *q*, formée de deux morceaux, s'appliquant bien exactement l'un sur l'autre, et disposés de manière à ce que la ligne de séparation soit verticale ; l'un appartient à un cristal dextrogyre, et l'autre à un cristal lévogyre. Le prisme de *Nicol* analyseur repose en *a* (à droite), en outre, dans cette partie se trouve une plaque de quartz *n*, ayant une épaisseur et une rotation quelconques. Entre ces deux éléments *a* et *n* de l'appareil se trouvent deux plaques de quartz *r* et *r'* : elles sont taillées en forme de coin, et elles ont le même pouvoir rotatoire, qui toutefois est contraire à celui de la plaque de quartz *n*.

Ces deux plaques sont placées dans une boîte et disposées de telle sorte qu'aussitôt qu'elles se recouvrent complètement, elles représentent une plaque ayant partout la même épaisseur. Les deux faces *f, f* (fig. 85) de ces plaques sont taillées perpendiculairement à l'axe principal du cristal, tandis que les

faces o, o ne leur sont pas parallèles. r et r' sont ajustées dans des coulisses, dont l'une est unie avec une échelle graduée, et l'autre avec un vernier. A l'aide du bouton à vis B (fig. 84), on peut faire glisser l'une sur l'autre dans la direction horizontale les deux coulisses, et le vernier et l'échelle se meuvent l'un sur l'autre d'une quantité qui correspond au déplacement des deux coulisses. Au moyen de ce déplacement, on peut pour ainsi dire produire une plaque de quartz ayant une épaisseur plus grande ou plus petite,

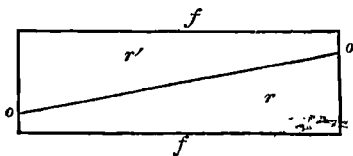


Fig. 85.

à l'aide de laquelle le pouvoir rotatoire que possèdent ensemble r et r' peut être augmenté ou diminué, parce que la rotation est proportionnelle à l'épaisseur. Lorsqu'on tourne le bouton B à droite, l'épaisseur formée par la somme des deux moitiés r et r' augmente, tandis qu'elle diminue lorsque la rotation a lieu en sens inverse. Cette portion de l'appareil est un outre disposée de telle sorte que, lorsque les points 0 du vernier et de l'échelle coïncident, la somme des épaisseurs de r et de r' est égale à l'épaisseur de n , de telle sorte que l'action rotatoire de n est exactement détruite par $r + r'$. En avant de a est disposée une lunette de Galilée, c , qui peut, suivant les besoins de l'œil de l'observateur, être allongée ou bien raccourcie. Si à la gauche de d , dont il reste à expliquer l'importance, ainsi que celle de s et de m , se trouve une lampe éclairant bien (mais de laquelle on peut faire provisoirement abstraction), et si l'observateur regarde par la lunette c à travers l'appareil, pendant que le compensateur est placé sur 0° , mais que le tube destiné à contenir la solution n'est pas encore en place, le champ de la vision paraît faiblement coloré en violet et divisé en deux parties d'égale coloration par une ligne verticale (produite par la jonction des deux quartz q).

Si, lorsque l'appareil est ainsi convenablement disposé, on place la pièce moyenne entre le prisme analyseur et le prisme polarisant, c'est-à-dire le tube rempli avec une solution de sucre, si par conséquent on y ajoute un corps ayant une rotation droite, le pouvoir rotatoire d'une moitié (celle qui est dextrogyre) de la plaque de quartz q sera augmenté, mais celui de l'autre moitié (celle qui est lévogyre) sera diminué, par consé-

quent les deux moitiés ne paraîtront plus colorées également. Mais si l'on tourne le bouton B, si par conséquent on dispose les quartz r et r' de manière à former une plaque plus épaisse ou plus mince, on peut détruire l'action rotatoire du liquide sucré, c'est-à-dire rétablir l'égalité de coloration des deux moitiés de q . On peut lire sur l'échelle et sur le vernier combien il a fallu tourner pour atteindre ce résultat. D'après la disposition que *Ventzke* a donnée à l'appareil de *Soleil*, chaque degré de rotation droite lu sur l'échelle correspond à une richesse de $0^{\text{sr}},26048$ de sucre dans 100 centimètres cubes de liquide. Une dissolution de 100 centimètres cubes où se trouvent $26^{\text{sr}},048$ de sucre a un poids spécifique de 1,10, elle contient par conséquent une quantité de $\frac{26,048}{1,10} = 23,67$ p. 100 de sucre rapportée au poids, et elle marque 100° dans l'instrument de *Soleil* modifié par *Ventzke*.

On peut obtenir des résultats encore plus précis en ajoutant devant le prisme de *Nicol* polarisant p les pièces d , s et m . s est aussi un prisme de *Nicol* et m une plaque de quartz, ils sont tous les deux placés dans le tube d , qui, à l'aide du bouton C et de l'engrenage D, peut être tourné autour de son axe. Par l'addition de s , p est pour ainsi dire transformé en un prisme analyseur; si l'on tourne d , les couleurs qui, sans d apparaîtraient dans l'appareil, sont presque neutralisées et ramenées au blanc. Mais la différence des deux moitiés de q paraît avec d'autant plus de netteté que la coloration du champ visuel est plus claire; en outre, par ce moyen, une faible coloration de la solution sucrée peut être compensée. C'est pourquoi avant l'expérience on tourne le bouton C, jusqu'à ce que l'on obtienne une couleur presque blanche. Le tube qui doit contenir la dissolution est en verre; il se termine à ses deux extrémités par des viroles de laiton et des plaques de verre fermant bien, et pendant l'expérience, il est placé dans une enveloppe opaque, afin d'empêcher la lumière de traverser ses parois. Pour le remplir, on enlève l'un des couvercles de verre. Le traitement des liquides pour les clarifier avec l'acétate de plomb, l'inversion, le calcul des richesses centésimales rapportées au poids aux différentes températures, etc., s'exécutent exactement comme il a été dit pour la polarisation à l'aide de l'appareil de *Mitscherlich*. Naturellement les indications données pour les degrés après l'inversion diffèrent pour l'appareil de *Soleil* modifié

par *Ventzke*, comme cela a eu lieu pour le polarimètre de *Mitscherlich*.

13 grammes de sucre de canne dans 100 centimètres cubes de solution occasionnent une rotation droite de 50° , qui après l'inversion est (d'après *Gentile*) de $17^{\circ},72$ à gauche, ou (d'après *Otto*) seulement de $15^{\circ},5 - 15^{\circ},8$ également à gauche. Par conséquent il faudrait multiplier la rotation gauche par 2,83, d'après *Gentile*, ou par 3,23, d'après *Otto*, pour obtenir la rotation droite. Avec la table suivante, on peut se dispenser de faire le calcul.

Tables pour la polarisation des solutions de sucre étendues (jus de betterave, etc.) d'après Soleil, Ventzke, Greiner, etc.

A. SANS ACÉTATE DE PLOMB.

DEGRÉS.	RICHESSES CENTÉSIMALES.	DEGRÉS.	RICHESSES CENTÉSIMALES.	DEGRÉS.	RICHESSES CENTÉSIMALES.	DEGRÉS.	RICHESSES CENTÉSIMALES.
1	0,26	29	7,32	57	14,02	85	20,43
2	0,53	30	7,58	58	14,27	86	20,67
3	0,79	31	7,82	59	14,41	87	20,88
4	1,05	32	8,08	60	14,75	88	21,12
5	1,29	33	8,30	61	14,95	89	21,31
6	1,55	34	8,55	62	15,20	90	21,55
7	1,82	35	8,80	63	15,43	91	21,79
8	2,08	36	9,05	64	15,67	92	22,00
9	2,32	37	9,30	65	15,90	93	22,17
10	2,58	38	9,55	66	16,15	94	22,43
11	2,84	39	9,77	67	16,35	95	22,66
12	3,10	40	10,03	68	16,60	96	22,87
13	3,35	41	10,25	69	16,81	97	23,10
14	3,60	42	10,50	70	17,05	98	23,27
15	3,85	43	10,75	71	17,30	99	23,52
16	4,10	44	10,98	72	17,50	100	23,68
17	4,35	45	11,22	73	17,74		
18	4,60	46	11,46	74	17,95		
19	4,85	47	11,71	75	18,19		
20	5,10	48	11,93	76	18,40	0,1	0,02
21	5,35	49	12,17	77	18,65	0,2	0,05
22	5,60	50	12,40	78	18,85	0,3	0,07
23	5,85	51	12,65	79	19,10	0,4	0,10
24	6,10	52	12,88	80	19,31	0,5	0,13
25	6,35	53	13,12	81	19,55	0,6	0,15
26	6,60	54	13,33	82	19,79	0,7	0,18
27	6,85	55	13,57	83	20,00	0,8	0,21
28	7,10	56	13,78	84	20,24	0,9	0,24

B. AVEC ACÉTATE DE PLOMB.

DEGRÉS.	RICHESSES CENTÉSIMALES.	DEGRÉS.	RICHESSES CENTÉSIMALES.	DEGRÉS.	RICHESSES CENTÉSIMALES.	DEGRÉS.	RICHESSES CENTÉSIMALES.
1	0,29	29	8,05	57	15,42	85	22,47
2	0,58	30	8,34	58	15,70	86	22,74
3	0,87	31	8,60	59	15,85	87	22,97
4	1,16	32	8,89	60	16,23	88	23,23
5	1,42	33	9,13	61	16,45	89	23,44
6	1,71	34	9,41	62	16,72	90	23,71
7	2,00	35	9,68	63	16,97	91	23,97
8	2,29	36	9,96	64	17,24	92	24,20
9	2,55	37	10,23	65	17,49	93	24,39
10	2,84	38	10,51	66	17,77	94	24,67
11	3,12	39	10,79	67	17,99	95	24,93
12	3,41	40	11,03	68	18,26	96	25,16
13	3,69	41	11,28	69	18,49	97	25,41
14	3,96	42	11,55	70	18,76	98	25,60
15	4,24	43	11,83	71	19,03	99	25,87
16	4,51	44	12,08	72	19,25	100	26,05
17	4,79	45	12,34	73	19,51		
18	5,06	46	12,61	74	19,75		
19	5,34	47	12,88	75	20,01		
20	5,61	48	13,12	76	20,24	0,1	0,03
21	5,89	49	13,39	77	20,52	0,2	0,06
22	6,16	50	13,64	78	20,74	0,3	0,08
23	6,44	51	13,92	79	21,01	0,4	0,11
24	6,71	52	14,17	80	21,24	0,5	0,14
25	6,99	53	14,43	81	21,51	0,6	0,17
26	7,26	54	14,66	82	21,77	0,7	0,20
27	7,54	55	14,93	83	22,00	0,8	0,23
28	7,81	56	15,16	84	22,26	0,9	0,26

Pour ramener les degrés d'un instrument à ceux d'un autre on pourra se servir de la table suivante :

Comparaison des indications des différents instruments de polarisation.

- ¹° Mitscherlich..... = 0^{sr},75 de sucre dans 100 cent. cubes.
¹° Soleil..... = 0^{sr},16147 — 100 —
¹° Vontzke-Soleil.. = 0^{sr},26048 — 100
¹° Mitscherlich..... = 4^o,645 Soleil.
¹° Mitscherlich..... = 2^o,879 Vontzke-Soleil.
¹° Soleil..... = 0^o,215 Mitscherlich.
¹° Vontzke-Soleil..... = 0^o,347 Mitscherlich.
¹° Soleil..... = 0^o,62 Vontzko-Soleil.
¹° Vontzke-Soleil..... = 1^o,613 Soleil.

III. *Détermination du sucre par extraction et préparation à l'état de pureté.*

On peut dans les betteraves, les fruits, etc., déterminer le sucre, de la manière suivante : après avoir convenablement divisé la substance végétale, on commence par la dessécher, en ayant soin cependant de ne pas employer une température s'élevant jusqu'à 100° centigrades, et la meilleure manière d'opérer cette dessiccation consiste à placer la substance sous la cloche de la machine pneumatique avec de l'acide sulfurique. On détermine la quantité de la substance à l'état frais en la pesant (20 ou 40 grammes sont suffisants); on pèse de nouveau après la dessiccation afin de connaître la proportion de l'eau. On arrose la masse desséchée avec de l'alcool d'un poids spécifique de 0,83 auquel on a ajouté quelques gouttes de lessive de soude caustique, on laisse digérer quelque temps, et, après avoir décanté la solution à plusieurs reprises ou l'avoir filtrée, si cela paraît nécessaire, on évapore à une douce chaleur. Maintenant on épuise le résidu avec de l'alcool absolu, qui enlève la substance grasse, la matière colorante, etc., mais qui laisse le sucre. On dessèche la partie non dissoute dans le vide en présence de chaux caustique et, lorsqu'elle ne diminue plus de poids, on la pèse.

IV. *Détermination du sucre basée sur l'action réductrice qu'exercent les solutions sucrées sur les solutions alcalines de cuivre.*

La préparation de la solution normale de cuivre qui sert pour la détermination du sucre est indiquée dans le chapitre II, page 58. Cette dissolution doit être conservée pour l'usage à l'abri du contact de l'air dans de petits flacons bien bouchés. On en mélange 10 centimètres cubes avec environ 40 ou 50 centimètres cubes d'eau distillée, et l'on chauffe à l'ébullition. Elle est propre à être employée pour l'expérience, si pendant l'ébullition il ne se dépose pas de protoxyde de cuivre et si en même temps la liqueur reste claire. Si elle donne naissance un dépôt, on ajoute à un autre volume de 10 centimètres cubes, avant de le chauffer, un peu de soude caustique, puis de l'eau jusqu'à ce que le mélange mesure 50 centimètres cubes. Maintenant il restera clair lorsqu'on le soumettra à l'ébullition. On entretient la chaleur du mélange de telle sorte que sa température se maintienne tout près du point d'ébullition. Au moyen d'une burette on y ajoute très-lentement, de manière à ce que le liquide ne soit pas sensiblement refroidi, une dissolution de sucre forte-

ment étendue et ne contenant qu'environ 1 p. 100 de cette substance. On continue l'addition de la solution sucrée, jusqu'à ce que la dissolution de cuivre soit décolorée et qu'il ne se sépare plus de poudre rouge de protoxyde de cuivre.

On a dans une dissolution de prussiate de potasse *acidulée* avec de l'acide chlorhydrique un moyen qui indique avec certitude le moment où la précipitation du cuivre est complète; on verse une certaine quantité d'un liquide de ce genre, dans plusieurs verres de montre que l'on place à côté du ballon où l'on fait l'essai, et de temps en temps on prend dans ce vase au moyen d'une baguette de verre quelques gouttes de la dissolution, qu'on laisse tomber dans le prussiate de potasse; tant qu'il y a encore du cuivre en dissolution, il se produit un précipité brun-rouge. Mais si l'on a ajouté trop de solution sucrée, on ne se sert de la première expérience que pour se guider dans l'exécution d'une seconde, c'est-à-dire qu'aussitôt que l'on approche de la quantité employée dans le premier essai, on procède avec beaucoup de précaution à une nouvelle addition de solution sucrée. Mais on peut aussi se passer du prussiate de potasse, en faisant bouillir le liquide dans une capsule de porcelaine blanche, dans laquelle on reconnaît facilement à la couleur bleu-gris, la dernière trace du sel de cuivre.

Le calcul de la richesse en sucre s'effectue en se basant sur ce fait, que 1 équivalent de sucre de raisin suffit pour décomposer 10 équivalents de sulfate de cuivre. L'équivalent du sucre de raisin ($C^{12}H^{12}O^{12}$) est 180, 10 équivalents de sulfate de cuivre ($CuO, SO^3 + 5HO$) correspondent au nombre 1247. Mais les nombres 1247 et 180 sont dans le rapport de 34,65 : 5. Par conséquent 1 litre de solution de cuivre (contenant 34^{gr},65 de sulfate de cuivre) sera décomposé par 5 grammes de sucre de raisin, et comme on s'est servi dans l'expérience de la centième partie d'un litre, il faut pour la décomposer 5 centigrammes de sucre de raisin; la quantité de sucre employée représente donc 5 centigrammes du sucre de raisin.

La solution de sucre, dont la richesse doit être déterminée par cette méthode, doit être étendue de telle sorte que dans tous les cas elle ne renferme pas plus de 1 p. 100 de sucre.

Les *solutions de sucre de canne* et les *solutions de sucre de lait* sont d'abord transformées en glucose par une longue ébullition avec de l'acide sulfurique étendu (1 d'acide sulfurique et 5 d'eau), puis, après saturation de l'acide sulfurique avec du

carbonate de soude, elles sont traitées exactement suivant la manière indiquée.

On fait la même chose avec la *dextrine* et l'*amidon* ou les substances contenant de l'amidon, si l'on veut déterminer par cette voie ces deux *hydrates de carbone*. Du reste, à l'exception du sucre de lait, ces substances sont difficiles à transformer en glucose ou sucre de fruits, et cela n'est possible que par une ébullition longtemps continuée. Les 10 centimètres cubes de solution de cuivre (qui correspondent à 5 centigram. de sucre de raisin) représentent 45 milligrammes de sucre de canne et 40 milligrammes de sucre de fécule.

Pour la détermination simultanée du sucre de canne et du sucre de raisin qui se trouvent dans le même liquide, on peut aussi employer le même procédé.

On soumet d'abord à l'expérience la solution sucrée fraîche et limpide, en ayant soin de ne pas chauffer au-dessus de 70° centigrades. A cette température le sucre de canne n'exerce pas encore sur la liqueur normale de cuivre d'action réductrice, ou seulement à un degré extrêmement faible; on a par conséquent déterminé de cette manière la richesse en sucre de raisin. Maintenant, on procède à un deuxième essai après avoir fait bouillir, comme il a été dit, la solution en question avec de l'acide sulfurique étendu de 5 parties d'eau, sous l'influence duquel le sucre de canne est transformé en glucose. La différence des richesses trouvées dans les deux déterminations correspond au sucre de canne.

§ 158. Essai du sucre brut au point de vue des substances qui s'y trouvent ordinairement mélangées.

Le sucre brut du commerce, aussi bien le sucre des colonies que le sucre de betterave, n'est jamais pur, mais il renferme des quantités variables d'humidité, de substances colorantes, gommeuses et albumineuses, de débris de tissu cellulaire, de sable ou de matières terreuses, de sels solubles, et un peu de sucre incristallisable; on y trouve en outre, principalement dans le sucre des colonies, certains acides qui se sont formés par décomposition du sucre; enfin le sucre de betterave en particulier contient du saccharate de chaux. *Péligot* dit au sujet de ces mélanges qu'une partie n'a pas d'autre influence que de diminuer la richesse en sucre, mais qu'une autre partie, notamment celle qui est constituée par des sels minéraux solubles, exerce, lors du raffinage, une action fâcheuse sur la cristallisa-

tion du sucre et en fait passer une quantité importante dans la mélasse. C'est pourquoi la valeur d'une espèce de sucre brut n'est pas du tout proportionnelle à la richesse en sucre, et pour la même raison la seule détermination de celle-ci ne suffit pas.

Le procédé de *Péligot* est le suivant :

1° Pour déterminer l'eau, il pèse 10 grammes de sucre brut, il les pulvérise et il les dessèche dans l'étuve à une température de 110°, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de perte de poids.

2° Pour la détermination du sable, des substances terreuses ainsi que des matières organiques insolubles, par exemple le tissu cellulaire, une quantité pesée de sucre est dissoute dans l'eau et filtrée à travers un filtre pesé ; celui-ci est ensuite lavé, desséché et pesé.

Il n'y a que le sucre des colonies qui contienne ces substances étrangères introduites mécaniquement, par contre le sucre de betterave renferme quelquefois du carbonate de chaux, qui s'est formé par l'influence de l'acide carbonique sur la chaux employée pour le raffinage, et qui reste sur le filtre.

3° Les substances albumineuses ou gommeuses et les matières colorantes sont précipitées avec une solution de sous-acétate de plomb, le précipité est rassemblé, lavé, desséché et pesé, puis chauffé dans une petite capsule ; on arrive ainsi à connaître la proportion de la matière organique.

4° Pour déterminer les sels minéraux, on incinère 5-10 grammes de sucre dans un moufle sur une lame de platine bien propre ; on doit chauffer doucement en commençant et c'est seulement à la fin qu'il faut chauffer fortement.

Les résultats de ces quatre déterminations sont rapportés à une même quantité de sucre, puis additionnés, et ce qui manque au poids du sucre employé donne la richesse en sucre pur (dans laquelle, il est vrai, les parties de sucre incristallisable ne sont pas encore déterminées).

Détermination de la quantité du sucre cristallisable contenu dans le sucre brut.

Une question relative à la valeur d'une espèce de sucre brut, qui touche de près à la pratique, est certainement celle de savoir combien de sucre cristallisé on peut extraire de cette espèce, à l'aide d'un raffinage bien conduit. Pour séparer le sucre cristallisé, *Payen* introduit 17 grammes du sucre à essayer réduit en poudre fine avec 4 centimètres cubes d'esprit-de-vin à 95° dans un tube de verre, à l'extrémité inférieure duquel un

espace correspondant à une capacité de 36,5 centimètres cubes est divisé en 100 parties égales (15 grammes de sucre brut finement pulvérisé doivent occuper l'espace de 36,5 centimètres cubes). On ajoute à ce sucre et à cet alcool 15 centimètres cubes d'une liqueur d'épreuve préparée avec 800 centimètres cubes d'esprit-de-vin à 85 p. 100, 40 centimètres cubes d'acide acétique concentré et 40 grammes de sucre pur. Pour maintenir cette liqueur à l'état de saturation on y suspend un petit sachet de sucre candi, et lorsqu'on fait les expériences il faut éviter toute variation importante de température. Par l'agitation des 17 grammes de sucre brut et des 15 centimètres cubes de solution d'épreuve on obtient un liquide plus ou moins coloré, et à l'aide de l'intensité de la coloration on peut apprécier la quantité des matières colorantes; en secouant doucement le tube, la poudre de sucre se rassemble à la partie inférieure du vase, et le nombre des divisions de l'espace gradué qu'il occupe, représente la quantité de sucre cristallisé que l'on peut extraire de 100 parties du sucre brut. Au lieu de *mesurer* le sucre séparé, ce qui dans tous les cas est moins exact, on comprend que cette substance peut être déterminée par pesée; pour les espèces de sucres très-impurs on doit conseiller d'ajouter une seconde quantité de liqueur d'épreuve, qui dissout les matières colorantes et le sirop, mais qui laisse non dissous le sucre cristallisé.

Moyens pour reconnaître les différentes espèces de sucres lorsqu'elles sont mélangées, et pour découvrir quelques autres falsifications des sucres.

Les falsifications les plus fréquentes consistent à ajouter au sucre de canne du sucre de raisin ou du sucre de fécule. Il est vrai qu'il ne peut pas arriver que le sucre de canne raffiné en pains soit falsifié avec ces substances, mais cela a lieu pour le sucre brut et la cassonade, enfin le sirop de sucre brut principalement est fréquemment mélangé avec du sirop de fécule.

On a recommandé les réactions suivantes pour découvrir ces falsifications. Une de ces réactions produite isolément, à l'exception de la dernière, ne saurait être considérée comme donnant un caractère d'une importance décisive, tandis que la réalisation de plusieurs d'entre elles peut être regardée comme fournissant des éléments suffisants pour tirer une conclusion.

1° Si l'on mélange une solution concentrée de sucre de canne avec de la potasse caustique pure et fondue, si l'on

chauffe à l'ébullition, si l'on étend avec de l'eau et si l'on ajoute quelques gouttes d'une dissolution de chlorure de cobalt, il se produit immédiatement un *précipité violet-bleu*, qui devient verdâtre après un long repos. Les solutions de sucre de fécule soumises au même traitement *ne précipitent pas* lorsqu'elles sont étendues et elles fournissent un *précipité brun clair sale* lorsqu'elles sont plus concentrées; une petite quantité de sucre de fécule mélangée avec le sucre de canne est capable d'empêcher la réaction indiquée. *Cette réaction ne convient pas pour le sirop de sucre de canne et pour le sirop de fécule.* Le sucre de lait se comporte comme le sucre de fécule.

2° On ajoute au sucre à essayer (*les sirops peuvent aussi être essayés de cette manière*) environ la moitié de son poids d'acide sulfurique concentré, en ayant soin de verser le réactif par petites portions, et d'éviter une forte élévation de température. Après une demi-heure de repos, on étend avec de l'eau, on filtre, on triture le liquide filtré avec du carbonate de baryte et on filtre de nouveau. Si le liquide filtré contient de la baryte (ce que l'on reconnaît en ajoutant de l'acide sulfurique), cela démontre, d'après *Reich*, la présence du sucre de raisin ou de fécule dans l'échantillon de sucre de canne. Le procédé est basé sur la formation de l'acide sulfoglucique, qui a lieu lorsqu'on mélange ensemble de l'acide sulfurique et du sucre de raisin, tandis que le sucre de canne est décomposé lorsqu'on le soumet à l'influence de ce dernier acide. L'acide sulfoglucique donne un *sel de baryte soluble*, et c'est pour cela que la découverte de la baryte dans le liquide filtré est considérée comme une preuve de sa présence. Cependant *Herzog* fait remarquer, au sujet de ce procédé, que le sucre de canne pur, en donnant naissance en présence de l'acide sulfurique à de l'acide formique, pourrait aussi former des sels de baryte solubles, c'est ce qui fait que cette méthode n'est pas tout à fait certaine.

3° S'il s'agit de rechercher le sucre ou le sirop de fécule, en ayant égard à la méthode de préparation la plus ordinaire de ce produit, on découvre un moyen propre à le faire reconnaître. Le procédé de beaucoup le plus fréquemment en usage pour son extraction est basé sur l'emploi de l'*acide sulfurique*, que l'on neutralise ensuite avec de la *chaux*. Si l'on filtre un sirop ou une solution de sucre, et si au liquide filtré on ajoute un sel de baryte soluble, il se produit un abondant précipité dû à la présence du gypse qui ne manque jamais dans ce sucre

de fécule. Il est inutile d'ajouter que du sucre de fécule ou du sirop préparé avec du malt (diastase) ne peut pas être découvert de cette manière.

4° Le sucre de canne se combine avec les alcalis sans se colorer sensiblement, mais le sucre de raisin ou de fécule se décompose en prenant une coloration brune intense. Les essais s'exécutent avec des dissolutions pas trop concentrées de potasse ou de soude caustique : on prend une partie de sucre pour 2 parties de lessive caustique contenant 3 p. 100 de potasse. Par l'ébullition qui ne dure que 2 minutes, la solution de sucre de canne devient jaune clair, et la solution de sucre de raisin se colore en brun.

5° L'essai suivant indiqué par *Reich* ne convient que pour le sucre de fécule proprement dit, il ne peut pas être employé pour le sucre de raisin ou pour le sucre extrait des châtaignes, par exemple : on étend le sirop avec deux fois son volume d'eau et l'on fait couler le mélange goutte à goutte dans de l'alcool absolu, jusqu'à ce que le précipité qui a pu se former commence à se redissoudre. Le sucre de fécule contient ordinairement un peu de *dextrine* qui est insoluble dans l'esprit-de-vin. Du gypse se rencontre également dans le précipité, si ce sel se trouve dans le sucre de fécule (voyez essai 3).

6° Si l'on fait bouillir du *sirop de sucre de canne* avec une solution de bichromate de potasse saturée à l'ébullition, il se produit un vif dégagement gazeux, et le liquide se colore en vert pur. Le sirop de sucre de fécule placé dans les mêmes circonstances n'éprouve pas d'altération. Un mélange de ces deux sucres, ne contenant que $1/8$ ou $1/10$ de sucre de fécule, ne donne pas lieu à ce changement de coloration, il se produit tout au plus une coloration jaunâtre ou brun-vert.

7° Le moyen employé pour la détermination quantitative du sucre de fécule à côté du sucre de canne, dont il a été question dans le paragraphe précédent, c'est-à-dire la solution alcaline de cuivre, peut aussi servir pour reconnaître le sucre de fécule dans la solution du sucre de canne. Si l'on étend quelques centimètres cubes de cette liqueur normale, si l'on y ajoute une solution de fécule ou de sucre de raisin, et si l'on chauffe tout au plus à 70° centigrades, il se précipite du protoxyde de cuivre rouge, tandis qu'une solution de sucre de canne ne produit cet effet qu'après une action plus longtemps continuée et à une température plus élevée. Il n'y a que ce sucre de canne que l'on

a soumis pendant longtemps à l'action de la chaleur (sucre d'orge), qui se comporte d'une manière analogue à celle du sucre de fécule.

8° Si l'on chauffe à environ 90° centigrades une solution de sucre de raisin avec un peu de lessive de soude ou de potasse (pas très-concentrée), si alors on ajoute au liquide une ou deux gouttes d'une solution d'acide picrique (1 partie d'acide pour 250 d'eau), et si l'on porte à l'ébullition, on obtient une liqueur colorée en rouge de sang intense, si la solution de sucre était concentrée, et en rouge foncé, si elle était étendue. Cette belle réaction, qui a également lieu avec le sucre de fruits et le sucre de lait, n'est pas produite par le sucre de canne (*Braun*).

9° *Mulder* introduit dans un tube d'essai la solution aqueuse de bleu d'indigo et d'acide sulfurique, puis le liquide à examiner pour savoir s'il renferme du sucre de raisin, il fait bouillir et il ajoute goutte à goutte du carbonate de soude jusqu'à ce que le liquide soit faiblement alcalin : celui-ci se décolore s'il y a du sucre de raisin, phénomène qui n'a pas lieu en présence d'un autre sucre.

La question de savoir si un sucre de canne provient de la canne à sucre ou de la betterave est fréquemment soulevée. La dureté, la transparence, le grain plus volumineux du sucre provenant de la canne à sucre donnent souvent des points d'appui pour établir la distinction, cependant il est suffisamment connu qu'il y a des espèces de ces deux sortes de sucre qui ne peuvent être distinguées par aucun caractère extérieur. En présence du manque de signes distinctifs suffisants, nous pouvons placer ici la remarque suivante. D'après l'observation de certains confiseurs, le sulfindigotate de potasse (carmin d'indigo) ne peut pas, sans se décolorer, être chauffé avec des solutions de sucre de betterave d'une manière suffisamment énergique pour obtenir la consistance nécessaire à la solidification. Avec une solution de sucre de canne il supporte très-facilement l'influence de cette température. Il est probable que cette réaction doit être attribuée à la présence d'azotates dans le sucre de betterave, lesquels commencent à se décomposer lorsque la substance a atteint ce degré de chaleur.

§ 159. **Miel.** — Il n'est pas invraisemblable que des espèces de miel différentes, même si elles n'ont subi aucun mélange, ne renferment pas la même quantité de sucre. Pour déterminer

la valeur du miel on peut se servir de plusieurs des méthodes indiquées précédemment pour le sucre.

Le *poids spécifique* du miel à l'état naturel ne peut pas être déterminé avec exactitude, parce que la viscosité de ce corps s'oppose à ce qu'on puisse le débarrasser complètement des bulles d'air, y plonger facilement l'aréomètre, etc. Mais si l'on mélange intimement un certain poids de miel avec deux fois autant d'eau, on obtient un liquide très-convenable pour un essai de ce genre. On arrive à connaître la richesse en sucre qui correspond au poids spécifique trouvé au moyen de la table saccharimétrique. (voyez chap. XXVI. Bière; table de la page 538). Cette méthode est d'une exactitude suffisante pour la plupart des cas.

L'*essai par la solution de cuivre* peut être exécuté avec le miel exactement comme avec les dissolutions de sucre de fruits; d'après ce qui précède, il n'est pas besoin de faire remarquer que pour cette opération il est également nécessaire d'étendre fortement la substance. Au moyen de l'un de ces essais on peut indirectement tirer une conclusion sur une matière qui fait varier la valeur du miel, et qui est bien celle que l'on y ajoute le plus fréquemment dans l'intention de tromper, nous voulons parler de l'eau.

La *dextrine* est d'abord reconnue par son insolubilité dans l'esprit-de-vin à environ 80 p. 100. Après avoir arrosé le miel avec un esprit-de-vin de cette force, puis chauffé, il faut rassembler le résidu, le laver et en faire l'essai qualitatif.

Si le miel contenait de la *gélatine*, ce résidu, desséché, mélangé avec de la poudre de chaux et chauffé dégagera des vapeurs ammoniacales; arrosé avec un peu d'eau et chauffé, à l'ébullition, puis abandonné au refroidissement, il paraîtra gélatineux.

Il ne sera complètement soluble ni dans l'eau froide ni dans l'eau bouillante, si le miel avait été mélangé avec un *mucilage de gomme adragante, de coings* ou des substances analogues.

Le *sucre de fécule* retient ordinairement un peu de fécule: on le découvre en procédant comme il a été dit dans le paragraphe précédent à propos des falsifications du sucre et des sirops. Les mêmes moyens conviennent naturellement pour la recherche du sirop de fécule.

La *mélasse* ou le *sirop hollandais* peut quelquefois, notamment

lorsqu'on soumet le miel à l'action de la chaleur, être recon nue à l'odeur empyreumatique particulière; cependant c'est un caractère incertain.

D'après *Gottlieb*, le moyen le plus sûr pour découvrir la présence de cette substance repose sur la grande richesse de celle-ci en matières minérales, et sur la quantité importante de sel marin que renferme la cendre. On pèse quelques grammes du miel en question, on l'introduit par petites portions dans une capsule de platine en chauffant jusqu'à la carbonisation, on épuise le charbon par l'acide azotique étendu, et l'on ajoute à la solution filtrée quelques gouttes de nitrate d'argent : si le miel est pur, c'est à peine s'il se produit un trouble, mais s'il est additionné de mélasse, on obtient un précipité floconneux.

L'*amidon* ou la *farine* reste comme résidu lorsqu'on dissout le miel dans l'eau aussi bien que dans l'esprit-de-vin. Ces deux corps donnent la réaction de l'iode, — ils bleuissent lorsqu'on les humecte avec une solution alcoolique d'iode. Pour la distinction de la farine et de l'amidon, voyez dans le chapitre suivant.

§ 160. La **glycérine** peut être mêlée avec l'eau en toutes proportions. Dans l'état le plus pur elle a un poids spécifique de 1,26 — 1,27, et elle ne se congèle pas encore à — 36° centigrades. Elle se rencontre fréquemment mélangée avec l'eau, qui diminue son poids spécifique et élève son point de congélation. La glycérine employée dans la pharmacie a un poids spécifique de 1,23 — 1,24.

L'eau contenue dans la glycérine peut être déterminée en se basant sur le poids spécifique de celle-ci. Si l'on admet le nombre 1,266 comme poids spécifique de la glycérine anhydre, la densité de l'eau étant = 1, et si l'on représente par *c* le poids spécifique de la glycérine à essayer, on trouve la proportion de l'eau (*x*) contenue dans 100 parties au moyen de la formule, indiquée par *A. Vogel* :

$$x = \frac{100 (c - 1,266)}{c (1,000 - 1,266)}$$

Du reste, on peut à l'aide de la table suivante dressée par *W. Fuchs*, le poids spécifique de la glycérine une fois déterminé, trouver immédiatement la richesse centésimale en eau :

POIDS SPÉCIFIQUE.	RICHESSE CENTESIM. EN EAU.	POIDS SPÉCIFIQUE.	RICHESSE CENTESIM. EN EAU.	POIDS SPÉCIFIQUE.	RICHESSE CENTESIM. EN EAU.	POIDS SPÉCIFIQUE.	RICHESSE CENTESIM. EN EAU.
1,266	0	1,224	13	1,181	26	1,144	40
1,263	1	1,221	14	1,178	27	1,141	41
1,260	2	1,217	15	1,175	28	1,139	42
1,256	3	1,214	16	1,172	29	1,136	43
1,253	4	1,211	17	1,169	30	1,133	44
1,250	5	1,208	18	1,167	31	1,130	45
1,246	6	1,205	19	1,164	32	1,128	46
1,243	7	1,202	20	1,161	33	1,125	47
1,240	8	1,199	21	1,158	34	1,122	48
1,237	9	1,196	22	1,155	35	1,120	49
1,233	10	1,193	23	1,152	36	1,117	50
1,230	11	1,190	24	1,150	37		
1,227	12	1,187	25	1,147	39 ¹		

¹ Le nombre 38 manque dans le tableau original publié dans *Deutsch. illustr. Gewerbeztg*, 32^e année, p. 321.

Le sucre est la substance avec laquelle on falsifie le plus ordinairement la glycérine.

La glycérine qui est falsifiée avec du sucre de canne ou du sucre de raisin peut être séparée de ces espèces de sucre par agitation avec du chloroforme : le sucre se dépose au fond du vase à l'état cristallin, tandis que la glycérine flotte à la surface du liquide.

Comme la glycérine est indifférente au point de vue optique, mais comme le sucre exerce une action rotatoire sur les rayons de la lumière polarisée, on peut à l'aide du polarimètre découvrir facilement la présence du sucre, et il est même possible d'en déterminer la quantité d'après les méthodes indiquées § 157.

CHAPITRE XXX.

AMIDON, FARINE, PAIN.

§ 161. Il peut se présenter au sujet de l'essai, aussi bien de l'amidon que de la farine, un grand nombre de questions qui sont groupées dans les pages suivantes d'une manière aussi abrégée que possible.

A. AMIDON.

I. Détermination de l'amidon contenu dans les substances végétales.— L'amidon (ou fécule) est, comme on le sait, transformé en sucre de fécule lorsqu'on le traite par la diastase (extrait de malt) ou l'acide sulfurique. Si l'on a produit cette métamorphose en faisant bouillir la substance féculente avec de l'acide sulfurique étendu, si l'on a neutralisé l'acide par le carbonate de chaux ou de baryte, filtré, puis lavé le résidu resté sur le filtre, on peut se servir de la méthode optique, ou bien avoir recours à la solution alcaline de cuivre. Toutes les indications nécessaires pour l'exécution de ces expériences sont données dans le chapitre précédent.

Dragendorf a décrit un autre procédé qui convient pour les semences, les racines, etc.

Dans un tube de verre fort fermé par un bout, on fait digérer à 100° centigrades pendant 18 — 20 heures 2 — 3 grammes de la substance desséchée à 100° centigrades avec 25 — 30 grammes d'une solution de 5 — 6 parties d'hydrate de potasse dans 94 — 95 parties d'alcool absolu ; on verse ensuite le contenu encore bouillant sur un filtre poreux, exempt de chaux, desséché et pesé ; on lave bien, d'abord avec de l'esprit-de-vin ordinaire, à la fin avec de l'eau distillée mélangée avec un peu d'alcool. On dessèche le filtre d'abord à 50°, puis à 100°, et on en détermine le poids. La différence de poids entre la substance brute et le contenu du filtre représente la graisse, le sucre, les matières protéiques et une partie des sels. On introduit le filtre coupé en morceaux et son contenu dans un ballon avec de l'eau et 5 p. 100 d'acide chlorhydrique, on chauffe jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé sur le tout ne donne plus la réaction de l'amidon, on décante le liquide, on lave bien le résidu et on le

dessèche encore à 100° centigrades. La différence de poids entre les deux dernières pesées représentera assez exactement la richesse en amidon. Le résidu contient de la cellulose, de la substance albumineuse, etc. L'acide chlorhydrique étendu pourrait, il est vrai, avoir entraîné des éléments minéraux que l'on peut déterminer en évaporant la solution acide et en incinérant le résidu. Lorsque les substances contiennent beaucoup de matières albumineuses, ce qu'il y a de mieux c'est de se servir d'une solution de sel marin à laquelle on a ajouté un peu d'acide chlorhydrique, et il est en outre plus convenable de laver, non pas avec de l'eau simple, mais avec de l'esprit-de-vin aqueux.

Il s'agira le plus ordinairement de *déterminer la richesse des pommes de terre en amidon.*

On a encore proposé pour cela différents procédés plus courts : dans le premier on sépare mécaniquement la fécule d'une quantité pesée et pas trop petite de pommes de terre, on la rassemble, on la dessèche et on la pèse. Comme cette méthode peut subir plusieurs modifications qui sont connues, nous n'en dirons rien de plus.

Un autre moyen consiste à calculer la richesse en amidon en se basant sur le poids spécifique des tubercules.

Le poids spécifique peut être déterminé rapidement et simplement d'après la méthode de *Fresenius* et *Schulze*: on introduit environ 12 pommes de terre lavées de moyenne grosseur dans une solution de sel marin presque saturée, à la surface de laquelle elles se maintiennent, puis on ajoute de l'eau en remuant continuellement, jusqu'à ce que la moitié des pommes de terre soit descendue au fond, tandis que l'autre moitié est encore flottante. Le poids spécifique de la solution de sel marin trouvé au moyen d'un aréomètre est égal au *poids spécifique moyen des pommes de terre essayées.*

D'après *Berg* et *Lüdersdorff*, on arrive à connaître à l'aide du poids spécifique trouvé la richesse des pommes de terre en substance solide sèche, ainsi que la proportion de la fécule, en multipliant le nombre qui représente le poids spécifique trouvé par le chiffre placé en regard dans la colonne I pour la première, et dans la colonne II pour la seconde.

Poids spécifiques.	I.	II.
1,061 — 1,068	16	9
1,069 — 1,074	18	11
1,075 — 1,082	20	13
1,083 — 1,096	22,5	15,5
1,097 — 1,106	24	17
1,107 — 1,114	26	19
1,115 — 1,119	27	20
1,120 — 1,129	28	21

Du reste on doit convenir avec quelques auteurs qu'à l'aide de ce procédé on arrive seulement à des résultats approximatifs.

II. Falsifications de l'amidon. — Comme l'amidon pur, qu'il provienne de la pomme de terre ou des céréales, ou bien d'une plante exotique, ne renferme qu'une quantité très-petite de substances minérales, le moyen le plus simple est l'incinération dans un vase plat d'une quantité pesée de l'amidon. On pèse le résidu, et, s'il s'élève au-dessus de 1 p. 100, on doit conclure à une addition de matières étrangères. On arrose ce résidu avec de l'eau, on agite, on filtre et l'on mélange le liquide avec une solution de chlorure de baryum : ce réactif donne un précipité blanc, insoluble dans l'acide chlorhydrique, si l'amidon renfermait du gypse ou de l'albâtre. La poudre sèche arrosée avec de l'acide chlorhydrique fait effervescence, et la solution saline fournit un précipité blanc avec l'oxalate de potasse, si la craie avait été employée comme moyen de falsification. L'argile ne se dissout pas ou très-peu dans l'acide chlorhydrique, et le spath pesant y est tout à fait insoluble. Un échantillon du résidu (que l'on a reconnu comme n'étant pas du gypse) chauffé sur le charbon donne une masse qui dégage l'odeur de l'hydrogène sulfuré, lorsqu'on l'humecte avec de l'acide chlorhydrique et la solution chlorhydrique se trouble par une addition d'acide sulfurique, si du spath pesant avait été mélangé avec l'amidon ; ces deux réactions ne se produisent pas si l'on a affaire à une falsification avec de l'argile.

On peut aussi à un mélange d'environ 10 grammes d'amidon avec 40 grammes d'eau, que l'on chauffe à 40° centigrades, ajouter une infusion de malt (en prenant tout au plus 5 grammes de malt) fraîche et filtrée, préparée en malaxant pendant longtemps cette substance dans de l'eau tiède, et laisser le tout en contact pendant une demi-heure ou une heure, en ayant

soin de ne pas élever la température au-dessus de 70° centigrades : sous l'influence de ce traitement l'amidon passe à l'état soluble (par formation de dextrine) ; on étend avec de l'eau et l'on filtre. Le résidu retenu par le filtre contient les matières minérales, ainsi que des débris de substance corticale, si l'amidon était par hasard mélangé avec de la farine. Par l'examen à l'aide de la loupe et par l'essai chimique exécuté comme il a été dit pour le résidu de l'incinération, on peut être renseigné sur la nature des parties insolubles.

La *proportion de l'eau* contenue dans le bon amidon ne doit pas s'élever au-dessus de 12 p. 100. Lorsqu'on dessèche au bain-marie à 100° centigrades une quantité pesée d'amidon, elle ne doit pas par conséquent perdre beaucoup plus de 12 p. 100.

Les falsifications par les substances organiques les plus fréquentes seraient les suivantes :

a. Substitution partielle ou totale de fécule de pommes de terre à l'amidon de blé, ou d'une manière générale d'une espèce d'amidon à une autre.

b. Addition de farine de riz.

c. Addition de farine.

a. *Distinction des différentes espèces d'amidon les unes des autres.*

1° *Stöckhardt* recommande d'examiner à l'œil nu à la lumière solaire, ou bien à l'aide de la loupe, l'amidon suspecté préalablement desséché avec soin ; on reconnaîtra la fécule de pommes de terre à un éclat particulier que présentent ses grains, tandis que l'amidon du blé paraîtra mat. En outre, l'empois fait avec la fécule de pommes de terre est plus fluide et il a une odeur particulière.

2° D'après *Redwood*, on triture l'amidon avec de l'eau distillée froide et on filtre. Le liquide filtré préparé avec l'amidon du froment ne donne avec la teinture d'iode qu'une coloration jaune ou jaune-rougeâtre, tandis que celui qui est obtenu avec la fécule de pommes de terre fournit une coloration bleue ; les mélanges des deux amidons deviennent d'autant plus bleus qu'ils renferment une quantité plus grande de fécule de pommes de terre.

3° *Mayet* prend 5 grammes de l'amidon à essayer, 5 grammes d'une solution de potasse caustique à 25 p. 100 et 60 grammes d'eau. Il trouve : 1° que l'amidon de blé donne une bouillie opaque, laiteuse, qui ne dépose pas d'amidon et qui n'est pas encore solide au bout d'une demi-heure ; 2° que la fécule de

pommes de terre donne une gelée opaline solide au bout d'une demi-heure ; 3° que l'arrow-root forme une masse liquide qui, malgré plusieurs agitations, laisse déposer de l'amidon, tandis que le liquide surnageant paraît clair.

Des mélanges à parties égales de fécule de pommes de terre et d'amidon de blé soumis au même traitement donnèrent au bout de deux minutes une gelée devenant solide ; avec des mélanges de 4 parties d'amidon de céréales et de 1 partie de fécule de pommes de terre, il obtint un mucilage épais, opaque et laiteux ; enfin, 4 parties 1/2 d'amidon de céréales additionnées de 1/2 partie de fécule de pommes de terre ont fourni un mucilage laiteux et opaque, moins épais que le précédent, mais ne s'écoulant pas sous forme de gouttes comme le mucilage produit par l'amidon de céréales pur.

4° L'arrow-root (amidon du *marantha*), qui se rencontre souvent falsifié avec l'amidon du blé et la fécule de pommes de terre, pourra, d'après *Albers*, être essayé de la manière suivante au point de vue de cette falsification. Si l'on agite pendant trois minutes à la température ordinaire 1 partie d'arrow-root avec 2 parties d'acide chlorhydrique d'un poids spécifique de 1,120 et 1 partie d'eau distillée, l'acide ne produit aucune action, tandis que l'amidon des céréales devient gélatineux, transparent et enfin liquide ; la fécule de pommes de terre offre des phénomènes tout à fait analogues et auxquels se joint une odeur spéciale. Cette odeur se développe avec la fécule vieille et avec celle qui est récemment préparée. On peut, en suivant la voie qui vient d'être indiquée, déterminer approximativement la proportion de ces mélanges, il suffit pour cela de séparer le liquide de l'arrow-root non attaqué.

Toutes ces méthodes peuvent tout au plus donner des *indications*, nous ne saurions les recommander comme propres à autre chose. A propos de l'essai de la farine du blé (au point de vue de sa falsification avec la fécule de pommes de terre), on indiquera les moyens à l'aide desquels on peut distinguer avec certitude l'amidon du blé de la fécule de pommes de terre.

b. D'après *Hänle*, pour découvrir la *farine de riz* dans la *fécule de pommes de terre*, ou celle-ci dans celle-là : 1° On humecte la poudre avec un peu d'eau : la farine de riz acquiert une odeur particulière, analogue à celle du bouillon, tandis que l'odeur que prend la fécule de pommes de terre, soumise au même traitement, ressemble à celle de la noix de galle et est peu

agréable ; 2^o à la loupe, la farine de riz paraît sous forme d'une poudre opaque, et la fécule de pommes de terre se présente sous l'aspect de grains transparents de différentes grosseurs.

c. La *farine*, ajoutée à l'*amidon*, sera recherchée d'après la manière indiquée dans le paragraphe suivant.

B. FARINE.

§ 162. Les diverses espèces de farine de nos céréales, notamment du blé, du seigle, de l'orge, diffèrent assez les unes des autres ; des espèces de farine très-différentes peuvent même être produites par une seule et même espèce de céréale, suivant l'ancienneté, la nature du sol, la méthode employée pour la mouture et le système de blutage. La quantité d'humidité contenue dans une farine exerce ordinairement une très-grande influence sur sa qualité, et à toutes ces variations, qui se produisent naturellement dans la *qualité* d'une farine, se joignent celles qui sont dues aux falsifications fréquentes de ce produit par addition de substances étrangères. Par conséquent, on a ordinairement, à propos de l'essai d'une farine, à résoudre plusieurs questions, dont les plus importantes sont les suivantes :

I. La farine n'est-elle point *altérée* (elle pouvait être bonne primitivement) ?

II. Quelle *quantité d'humidité* renferme-t-elle ?

III. A combien s'élève la proportion des *débris de substance corticale* (son) ?

IV. Contient-elle une quantité de matières *terreuses* plus considérable que celles qui peuvent provenir naturellement de la céréale, ou bien qui peuvent y être introduites par l'opération de la mouture ?

V. Renferme-t-elle de l'*amidon* ou des *espèces de farine* autres que celle pour laquelle elle est livrée ?

Toute farine se compose essentiellement des éléments suivants : amidon, gluten (substance azotée constituée par plusieurs corps), dextrine (amidon passé à l'état soluble), sucre, ligneux (cellulose), eau, matière grasse et substances minérales. Tandis que le problème de l'essai de la qualité d'une farine roule sur les questions précédentes, ce n'est ordinairement que dans un but scientifique ou agricole que l'on cherche à déterminer à combien s'élève la proportion de *chacun des éléments en particulier*. La manière de procéder dans ce cas se trouve indiquée à la fin du chapitre.

I. La farine altérée a une *odeur tout à fait différente* de celle

qu'elle possède à l'état normal; fréquemment elle a une couleur tirant sur le rougeâtre terne, ordinairement elle a aussi une saveur piquante désagréable. En l'examinant à la loupe, on y trouve des spores de champignons. Ces changements sont ordinairement dus à ce que, lors de la mouture, le grain a été mouillé trop fortement, ou bien à ce que la farine a été conservée dans un endroit humide ou mal aéré. Il est surtout important de faire attention aux modifications du gluten, qui, du reste, ont pu être aussi occasionnées par l'élévation de température éprouvée par les meules pendant l'opération de la mouture. Il y a des farines qui, n'étant pas falsifiées et ayant une richesse normale en gluten, sont impropres à la panification. Par conséquent, dans les cas de ce genre ce n'est pas sur la quantité du gluten, mais bien sur sa qualité que la recherche doit être dirigée.

Disons d'abord que c'est au gluten que la farine des céréales doit la propriété de former avec l'eau une pâte cohérente. Mais

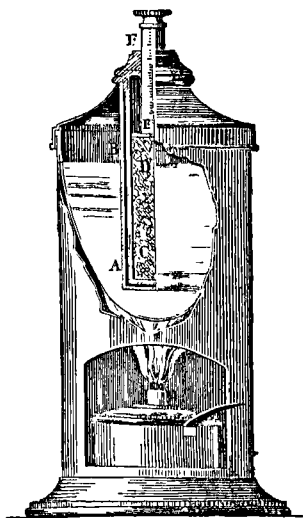


Fig. 86.

le gluten perd cette propriété lorsque la farine s'altère. On peut de la manière suivante être renseigné approximativement sur cette qualité que le gluten communique à la farine : on mélange intimement une petite portion de celle-ci avec une quantité d'eau égale à celle qui est employée pour faire la pâte du pain, et l'on essaye l'élasticité de la pâte ainsi obtenue en la comprimant avec le doigt. Mais cette élasticité est plus grande, par exemple, pour la farine de froment que pour la farine de seigle, une faible ténacité peut par conséquent être attribuée tout aussi bien à une addition de farine étrangère qu'à l'altération de la farine non falsifiée, et c'est à

l'aide d'une expérience de contrôle que la question devra être décidée (voyez plus bas). En se basant sur le degré de certitude

que l'on peut atteindre au moyen de l'essai de la ténacité et de l'élasticité des farines, un boulanger de Paris, *Boland*, a imaginé un instrument désigné sous le nom d'*aleuromètre*, et qui, d'après quelques chimistes notables de France, doit donner des indications très-utiles. L'*aleuromètre* (fig. 86 et 87)¹ se compose d'un cylindre de cuivre D long de 15 centimètres et large de 2-3 centimètres, dont le fond B (fig. 87) peut être enlevé, et qui est muni d'un couvercle percé A, à travers lequel passe une tige droite (FE, fig. 86 ; C, fig. 87) facilement mobile et divisée en 25° ; à l'extrémité inférieure de cette tige se trouve une plaque dont le diamètre correspond à celui du cylindre. Entre cette plaque et le fond du cylindre est un espace creux de la même hauteur que l'échelle et destiné à recevoir le gluten. On introduit cet appareil dans un tube A (fig. 86) plongeant dans un vase plein d'huile que l'on peut chauffer avec une lampe à esprit-de-vin. (La figure 89 représente l'*aleuromètre* tel qu'il doit être employé par les boulangers qui veulent l'introduire dans leur four.)

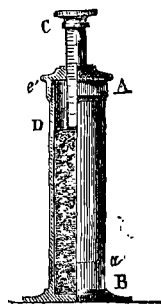


Fig. 87.

L'inventeur de l'appareil prescrit une double expérience pour l'essai de la farine. Il avance que l'énergie avec laquelle le gluten se combine avec l'eau est en connexion avec l'élasticité de ce corps, et c'est pourquoi il détermine en même temps la première propriété. Dans ce but, il pétrit 30 grammes de la farine avec 15 grammes d'eau, d'abord dans une soucoupe et ensuite dans la main ; pendant ce temps il fait arriver sur la pâte un mince filet d'eau, jusqu'à ce que le liquide s'écoule tout à fait clair. Il comprime fortement entre les doigts le gluten resté dans la main et il le pèse. (*Boland* trouva que le bon gluten peut absorber chimiquement une quantité d'eau presque égale à son propre poids lorsqu'il est à l'état sec.) On prend 7 grammes de cette masse, on lui donne la forme d'une boule, et on la place dans la partie inférieure du cylindre graissé avec de l'huile. On chauffe l'huile à 150° en observant la tempéra-

¹ Ces deux figures sont tirées de la « Notice sur les appareils de chimie et instruments de physique, appliqués aux essais, etc. » publiée par *M. J. Salleron*.

(Note du traducteur.)

ture au moyen d'un thermomètre plongé dans le bain, puis on met en place le cylindre de cuivre. On chauffe encore pendant 10 minutes, et au bout de 10 autres minutes on lit sur la tige droite de combien de degrés celle-ci s'est élevée au-dessus du couvercle du vase. Une farine dont le gluten ainsi traité ne se gonfle pas de manière à arriver jusqu'à la plaque de la tige est impropre à la panification; la farine est d'autant meilleure que la tige a monté plus haut.

Il ne faut pas oublier au sujet de ce procédé qu'il ne convient que pour la farine de blé, parce que les farines de seigle et d'orge ne donnent pas un gluten se réunissant en une masse cohérente, mais cette substance est entraînée par les lavages avec l'amidon.

Il existe plusieurs procédés pour déterminer la richesse des céréales en gluten, mais ils ne peuvent donner que des renseignements peu importants sur la question de l'altération de la farine, et pour cette raison ils sont mis au nombre des moyens employés pour découvrir des falsifications.

II. De nombreuses séries d'expériences ont montré que la *proportion d'humidité* que renferment les bonnes espèces de farine descend rarement au-dessous de 12 p. 100 en poids, mais qu'une proportion s'élevant jusqu'à 18 p. 100 n'est pas encore suffisante pour que l'on puisse conclure à une addition d'eau faite avec intention. Au contraire ce qui dépasse ce nombre ne saurait être attribué ni à l'eau contenue naturellement dans les céréales, ni au mouillage opéré lors de la mouture (d'après l'ancien procédé et d'après le procédé ordinaire que l'on suit maintenant). Il est vrai que la farine ne perd pas toute son humidité à 100°; cependant pour les déterminations techniques il vaudrait mieux recommander l'emploi de cette température (celle de l'étuve, voyez chap. I), que celui d'une chaleur plus forte.

III. Le *son*, qui est principalement formé par la partie corticale du grain, renferme toujours une certaine quantité des éléments constituants de la farine; mais dans le procédé suivi ordinairement pour la détermination de la proportion du son, on ne détermine que les parties corticales sèches, on doit par conséquent connaître la richesse moyenne des espèces de son normales en substance corticale sèche et en humidité, afin de pouvoir d'après celle-là¹ déduire la quantité du son.

¹ Il ne faut pas confondre la partie corticale sèche avec le ligneux; voyez plus bas: Décomposition de la farine en ses parties constituantes.

Wetzel et *Haas* ont trouvé comme moyenne de leurs expériences que 100 parties de la substance corticale sèche du seigle correspondaient à 269 parties de son de la même céréale, et que 100 parties de la matière corticale sèche provenant du blé représentaient 200 parties de son de blé ordinaire.

Pour déterminer les parties corticales, on pèse 100 grammes de farine, on arrose avec de l'eau dans une capsule de porcelaine et l'on chauffe au bain-marie; on verse la partie dissoute sur un tamis de crin, on ajoute une nouvelle quantité d'eau chaude, on chauffe, on décante et l'on continue ainsi jusqu'à ce que le liquide s'écoule tout à fait clair; on rassemble le résidu et on le dessèche à 100° centigrades.

Wetzel et *Haas* ont trouvé que 100 parties d'une bonne farine de seigle laissent 13 parties de substance corticale sèche (ce qui, d'après les indications précédentes, correspondrait à 35 p. 100 de son ordinaire). Mais comme les procédés de mouture peuvent dans beaucoup de localités faire varier cette quantité de son, on doit conseiller, lorsqu'il s'agira d'une recherche de ce genre, de faire une expérience parallèle avec une farine normale.

En faisant ces expériences on peut aussi tirer une conclusion sur la nature du son, parce que le son du blé est jaune clair après la dessiccation, et que le son du seigle paraît plus foncé.

Il est important de savoir pour les *essais du pain*, qu'un pain mélangé à dessein avec du son absorbe beaucoup plus d'eau qu'à l'ordinaire, que par conséquent la fraude devient double; *Wetzel* et *Haas* pensent pouvoir admettre que chaque quantité de 1 p. 100 de son ajoutée correspond à une proportion d'eau de 1 p. 100 qui serait absorbée en plus.

IV. On détermine les *substances terreuses* par l'incinération d'une quantité pesée de farine. Il ne faut pas oublier qu'indépendamment des éléments qui composent la cendre de la céréale, la farine peut contenir accidentellement des particules de sable et de la poudre siliceuse provenant, les premières, d'une purification incomplète, et les secondes de la pierre meulière; il résulte d'un grand nombre de recherches que 100 kilogrammes de farine peuvent contenir jusqu'à 30 grammes de poudre siliceuse, que rarement cette proportion est dépassée et que plus fréquemment elle est moindre. Dans tous les cas c'est si peu de chose qu'on ne peut pas soupçonner une addition faite avec intention. Il est vrai que la proportion de la cendre

des céréales dépasse le chiffre nommé plus haut ; mais dans la farine du blé et dans celle du seigle elle s'élève à peine au-dessus de 1 p. 100 (la farine avec le son en contient environ le double) ; dans la farine de l'orge la proportion va jusqu'à environ 1 1/2 p. 100, et dans la farine d'avoine dépouillée de son jusqu'à 2 p. 100 ; de telle sorte qu'en tenant compte des particules terreuses introduites accidentellement, on doit admettre qu'une farine qui ne contient pas plus de 2 p. 100 d'éléments incombustibles n'est pas falsifiée avec intention. Il suffit d'effectuer l'incinération dans une capsule de platine à fond plat au-dessus d'une lampe à gaz ou à alcool ; on pèse la farine et le résidu dans la capsule.

Les *substances ajoutées* peuvent être, comme on l'a dit pour l'amidon, de la poudre de gypse, d'albâtre, de la craie, du spath pesant, de l'argile (*Chevallier* dit avoir rencontré à Paris une falsification presque incroyable, qui consistait en une addition de 4 p. 100 de chaux caustique à de la farine altérée) et on les découvrira comme il est indiqué dans le paragraphe précédent.

V. Parmi les falsifications à l'aide d'autres espèces de farine, les plus importantes sont les suivantes :

a. Addition de fécule de pommes de terre ;

b. Mélange d'une farine de céréale avec de la farine de légumineuses, de sarrasin, de maïs, de riz et de graine de lin ;

c. Mélange de farines d'un prix plus élevé avec d'autres d'une moindre valeur, par exemple le mélange de la farine de blé avec la farine d'orge.

a. *Farine de blé et fécule de pommes de terre.*

La farine des céréales se distingue de l'amidon par le gluten qu'elle renferme. Cependant on ne peut pas se baser sur la proportion du gluten contenu dans une farine pour être renseigné sur un mélange avec l'amidon, 1° parce que ce principe éprouve des variations importantes dans une seule et même espèce de céréale ; 2° parce qu'une addition d'une autre substance exempte de gluten peut tout aussi bien que l'amidon avoir pour conséquence de diminuer la proportion de cet élément.

Par les efforts qu'ils ont tentés, les chimistes (notamment les chimistes français) sont parvenus à découvrir dans les mélanges des différences suffisantes entre les grains de l'amidon des céréales (notamment du blé, dont la farine est principalement falsifiée avec la fécule de pommes de terre) et ceux de la fécule de pommes de terre. *Lecanu*, en réunissant les faits qui ont le

plus de valeur, indique un procédé pour découvrir la fécule de pommes de terre dans des *mélanges* des deux espèces d'amidon.

On pétrit la farine en question avec 40 p. 100 de son poids d'eau de manière à en faire une pâte bien homogène. On laisse tomber par-dessus un mince filet d'eau, jusqu'à ce que, en continuant de pétrir, le liquide s'écoule parfaitement clair, on agite bien l'eau de lavage et on la passe à travers un tamis très-fin, afin que les particules de son restent sur celui-ci. On verse le liquide dans un verre conique, et, avant qu'il soit devenu clair, on décante l'eau trouble qui surnage le dépôt dans un autre vase ; on attend encore qu'il se soit formé un deuxième dépôt, que l'on sépare de nouveau par décantation du liquide trouble, et l'on répète la même chose 5 ou 6 fois. On a ainsi préparé 6 liquides dont le dernier obtenu contient les particules qui se déposent le plus rapidement. Enfin, on essaye séparément les précipités qui se rassemblent dans tous les verres. Le dernier obtenu est desséché et examiné à l'œil nu ou avec la loupe : s'il renferme de l'amidon, il a un éclat analogue à celui du sucre blanc pulvérisé, tandis que les particules restées en suspension lors des premières lévignations se présentent sous forme d'une poudre fine et mate. Les liquides moyens déposent une poudre qui offre les degrés intermédiaires de l'aspect de celles qui viennent d'être décrites. Dans un mélange d'amidon et de farine de blé, l'amidon se sépare avec la plus grande facilité et il occupe dans le dépôt la couche la plus inférieure, parce qu'il a ordinairement des grains beaucoup plus gros que

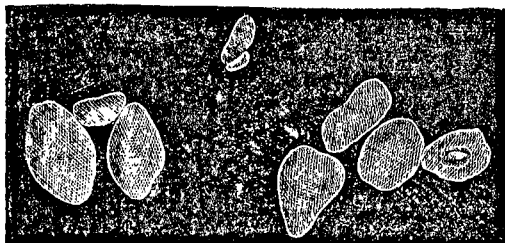


Fig. 88.

la farine de froment ; les couches moyennes contiennent les grains les plus petits de la fécule de pommes de terre et les grains les plus gros du froment ; enfin, la couche supérieure ne

renferme que les grains les plus fins de l'amidon du froment. Au microscope la fécula de pommes de terre paraîtra plus grosse, plus arrondie ou ovale, l'amidon du blé se montrera

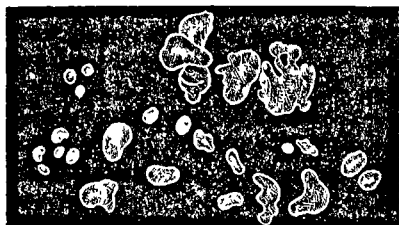


Fig. 89.

plus petit et fréquemment avec une configuration s'éloignant de la forme circulaire (voyez fig. 88 et 89).

Maintenant, on prend deux verres de montre, sur l'un on place une petite portion du premier précipité et sur l'autre une égale

quantité du deuxième précipité ; on arrose chaque précipité avec 30 fois son poids d'une solution contenant 1^{gr},75 de potasse caustique pour 100^{gr} d'eau, ou l'on remue avec une baguette de verre. Une solution de potasse ayant cette concentration agit d'une manière très-différente sur la fécula de pommes de terre et sur l'amidon de blé. La fécula de pommes de terre gonfle beaucoup et se transforme en une gelée ; lorsqu'on ajoute une plus grande quantité d'eau, elle paraît se dissoudre complètement. L'amidon de blé n'est presque pas attaqué par cette lessive de potasse, il ne gonfle pas, et les grains se déposent lorsqu'on augmente la proportion du liquide. Cette observation que *Payen* a faite le premier fournit certainement le moyen le plus sûr pour distinguer la fécula de pommes de terre et l'amidon de blé. Si l'on porte sous le microscope une petite portion de la fécula de pommes de terre ainsi traitée, les grains de cette substance paraissent 5 — 6 fois plus gros qu'avant l'action de la lessive de potasse, tandis que les grains de l'amidon de blé ne paraissent pas changés. Le phénomène se montre d'une manière tout à fait évidente, si aux échantillons traités suivant la manière indiquée on ajoute un peu d'eau d'iode contenant une petite quantité d'acide chlorhydrique ; sous l'influence de ce réactif, les grains d'amidon bleussent et apparaissent avec plus de netteté.

On peut aussi se servir de la manière suivante du moyen indiqué par *Payen* : dans un verre on agite la farine suspectée avec la solution de potasse ayant la concentration indiquée : si le liquide est en quantité convenable, l'amidon de blé se dépose au fond du vase, tandis que la fécula de pommes de terre donne

une gelée plus ou moins épaisse. On peut aussi, après avoir bien agité la masse, en étendre une couche mince sous le microscope et l'humecter avec de l'eau d'iode contenant de l'acide chlorhydrique ; par ce moyen on reconnaît les grains de fécule de pommes de terre à leur diamètre beaucoup plus grand.

b. Farine de blé mélangée avec de la farine de légumineuses (fèves, pois, haricots, fèves, lentilles), ou de maïs, de riz, de sarrasin, de graine de lin.

1° Distinction de la farine de blé d'avec la farine des légumineuses.

Lecanu a également coordonné les observations de plusieurs chimistes relatives à ce sujet ; il s'est assuré que chaque procédé considéré isolément pouvait donner lieu à des erreurs, mais que si l'on employait simultanément toutes les méthodes proposées, en suivant une marche systématique, on arrivait à des résultats tout à fait certains.

On réduit la farine en pâte, on enveloppe celle-ci dans un linge et on la malaxe sous un filet d'eau, jusqu'à ce que le liquide s'écoule clair.

On observera d'abord :

a. Si la pâte n'offre pas une odeur qui diffère de celle de la pâte de bonne farine ;

b. Si elle n'a pas un aspect gras particulier ;

c. Si l'eau de lavage ne ressemble pas à une solution savonneuse ;

d. Si le gluten qui reste a l'éclat, la ténacité et la plasticité qui le caractérisent.

On rassemble les eaux de lavage, on les divise en deux parties et l'on abandonne l'une d'elles à une température de 20 à 30° centigrades, afin de pouvoir observer si la fermentation putride ne s'y manifeste pas, ce qui n'a pas lieu pour la farine de blé dépouillée de son gluten, laquelle ne donne naissance qu'à de l'acide lactique.

On étend avec de l'eau contenant un peu d'ammoniaque caustique l'autre moitié de l'eau de lavage lorsque les particules de farine se sont déposées, on filtre et l'on évapore au bain-marie jusqu'à ce qu'une pellicule commence à se former à la surface du liquide. Après le refroidissement on filtre de nouveau pour séparer l'albumine coagulée, et à la solution claire on ajoute goutte à goutte de l'acide acétique en léger excès. Si la farine d'une légumineuse quelconque avait été ajoutée à la farine essayée, la

légumine qui caractérise celle-là est *entrée en dissolution* et elle a été ensuite *précipitée* par l'acide acétique. Mais la production d'un précipité ne suffit pas pour affirmer que la farine de blé a été mélangée avec une farine contenant de la légumine, parce que, d'après *Louyet*, il se forme aussi un précipité dans des circonstances analogues, si la farine de la céréale renferme de la farine de sarrasin, de la poudre de tourteau de colza, de la farine de maïs ou même seulement un peu de chlorure de sodium ; il est au contraire nécessaire de rassembler sur un filtre le précipité produit, de le laver et d'examiner :

a. S'il est incolore, inodore et insipide ;

b. Si par la dessiccation il acquiert la dureté et la translucidité de la corne ;

c. Si l'eau iodée ne le bleuit pas ;

d. S'il est insoluble dans l'eau froide ou dans l'eau bouillante ;

e. S'il est insoluble dans l'alcool, mais,

f. S'il se dissout dans la potasse caustique et dans l'ammoniacque, et s'il peut en être précipité par les acides chlorhydrique, azotique et acétique, toutes ces propriétés caractérisent la légumine.

On partage en deux portions inégales le dépôt qui s'est formé dans l'eau de lavage, et on distribue la plus petite dans des verres de montre : dans l'un on ajoute un peu de potasse caustique



Fig. 90.

(contenant 10 p. 100 d'alcali), dans un autre un peu d'acide chlorhydrique étendu, et l'on agite. Par ce traitement l'amidon se dissout, et l'on place le résidu sur une plaque de verre pour l'examiner au microscope à un grossissement de 300 diamètres. Si l'on a affaire à un mélange avec une fa-

rine de légumineuses, on aperçoit des débris du tissu cellulaire qui apparaît sous forme d'un réseau (*fig. 90*).

On agite avec de l'eau la plus grande portion du dépôt, au bout de quelque temps on décante le liquide encore un peu trouble ; on arrose de nouveau le dépôt avec de l'eau, après la précipitation incomplète des particules de farine on sépare encore le liquide trouble et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'on ait obtenu environ 6 liquides différents. Le dernier contient toutes ces particules qui, dans toutes les lévignations, se précipitaient les premières. On rassemble le dépôt qui s'est formé dans

ce liquide et on l'examine au microscope lorsqu'il est encore humide. Il renferme les globules d'amidon provenant des légumineuses, lesquels sont beaucoup plus gros que ceux de l'amidon de blé. Sous ce rapport ils ont de l'analogie avec la fécule de pommes de terre, mais ils en diffèrent parce qu'ils sont munis d'une longue fente ou d'une cicatrice en forme de croix (fig. 91).

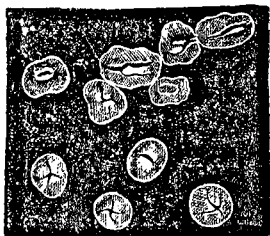


Fig. 91.

A ces caractères s'en joint un autre découvert par Fresenius et qui repose sur la différence de composition qui existe entre la cendre fournie par la farine de blé et celle que donne la farine des légumineuses.

D'après lui, on reconnaît que la farine de froment est additionnée de farine de légumineuses aux caractères suivants : la cendre du mélange est *déliquescente*, elle a une *réaction alcaline* avec le *papier de curcuma*, en outre, sa solution mélangée avec une *dissolution d'azotate d'argent* produit un précipité qui *devient bleu* après une exposition de plusieurs jours à la lumière (*chlorure d'argent* provenant de combinaisons du chlore, qui manquent dans le blé, mais qui existent dans les légumineuses), tandis que la cendre de la farine de blé pure paraît granuleuse; agitée avec de l'eau, elle bleuit bien le papier de tournesol rougi, mais elle est sans action sur le papier de curcuma, et elle fournit avec la solution d'argent un précipité blanc qui ne change pas de coloration. Le précipité d'argent auquel donne naissance la cendre de la farine de seigle est quelquefois tout au plus grisâtre, ce qui est dû à la présence dans le seigle de petites quantités de chlorures, qui cependant ne s'y rencontrent pas toujours.

Louyet fait en outre observer que la *proportion de la cendre* pourrait aussi servir de point d'appui, parce que la farine de blé desséchée contient toujours moins de 1 p. 100 de cendre (la farine de seigle environ 1 p. 100), tandis que les féveroles et les pois en renferment 3 p. 100, de telle sorte qu'une addition de farine de pois à de la farine de blé pourrait déjà augmenter d'une manière sensible la proportion de la cendre de cette dernière. Il pense (son observation peut être utilisée en même temps que d'autres caractères) qu'une quantité de cendre s'élevant pour la

farine de blé au-dessus de 1 p. 100, mais ne dépassant pas 2 p. 100, conduirait à faire admettre la falsification avec de la farine de légumineuses et exclurait une addition de substances terreuses, parce que celles-ci ne seraient mélangées avec intention que dans une proportion plus grande que 1 p. 100.

Donny a fait une observation importante pour la découverte de deux espèces de légumineuses, les *vesces* et les *féveroles*. Si, d'après cet auteur, on enduit avec une couche mince d'une farine de blé, qui contient de la farine de vesces ou de féveroles (pas au-dessous de 5 p. 100, d'après *Louyet*), les parois d'une capsule de porcelaine, en ayant soin de laisser le fond libre, si l'on évapore quelques gouttes d'acide azotique sur le fond de la capsule et si, immédiatement après leur volatilisation, on verse un peu d'ammoniaque caustique dans le vase, on voit apparaître sur la farine des taches rouges, qui révèlent les endroits où se trouve la farine de vesces ou de féveroles. On peut de la manière suivante rendre la réaction encore plus complète : on prépare un extrait alcoolique de la farine suspectée, on l'étend en couches minces dans une capsule de porcelaine plate, on chauffe à 100° centigrades et l'on expose à l'action successive des vapeurs d'acide nitrique et d'ammoniaque. On peut aussi évaporer à sec au bain-marie l'extrait alcoolique, traiter par l'éther et ne prendre que le résidu insoluble dans l'éther pour le soumettre au contact de l'air à l'action des vapeurs d'acide azotique et d'ammoniaque. Placé dans ces conditions, ce résidu se colore en rouge-amarante.

2° *Distinction de la farine de blé d'avec les farines de riz, de maïs et de sarrasin.*

La distinction n'est possible qu'à l'aide d'une bonne loupe (un microscope n'est pas absolument nécessaire); les globules de la farine de ces trois espèces de grain ne sont pas arrondis, mais ils paraissent sous forme de petites masses anguleuses, irrégulières et ordinairement un peu plus grosses que les grains de la farine de blé.

En outre, la farine de maïs est caractérisée par la réaction suivante : si on la traite par l'acide azotique étendu, et si on l'arrose avec une solution de carbonate de soude également étendue, elle acquiert une couleur jaune-orange, lorsque l'effervescence est terminée; cette coloration est aussi reconnaissable lorsque la farine de maïs est mélangée avec la farine de blé.

3° *Distinction de la farine des céréales d'avec la farine de graine de lin.*

Pour découvrir cette falsification, qui ne se produit que pour un petit nombre de farines, il faut délayer sur une lame de verre avec une solution de potasse caustique (contenant 44 p. 110 d'alcali), une petite quantité de la farine et l'examiner avec une bonne loupe ou au microscope; sous l'influence de ce traitement on voit apparaître un grand nombre de corpuscules anguleux le plus souvent colorés en rougeâtre et ayant un aspect vitreux; ces corpuscules proviennent de l'enveloppe corticale de la graine de lin, et ils sont tellement caractéristiques, que, lorsqu'on les rencontre, on peut être certain de la fraude.

Un deuxième procédé est le suivant : on agite la farine en question avec de l'éther, on sépare le liquide clair du dépôt, on évapore jusqu'à ce qu'il reste un résidu épais; à ce résidu on ajoute quelques gouttes d'une solution fraîchement préparée de mercure dans un excès d'acide azotique : le liquide se prend en une masse solide rougeâtre, s'il renferme de l'huile de lin, qui doit nécessairement se trouver dans l'extrait alcoolique, dans le cas où la farine essayée a été mélangée avec de la farine de lin.

c — Farine de blé et farine de seigle. — Les grains d'amidon de seigle humectés avec de l'eau se comportent comme les grains de l'amidon des légumineuses; lorsqu'on les examine au microscope on aperçoit à leur surface des *fentes longues et cruciformes*. Outre ce caractère, la farine de seigle se révèle par sa couleur moins blanche, son odeur et sa saveur spéciales et son défaut de plasticité.

Bamihl indique un procédé pour reconnaître si de la farine de blé se trouve mélangée avec de la farine de seigle (on mélange avec la farine de seigle, qui dans plusieurs localités est moins imposée que les autres, de la farine de blé, afin d'obtenir une farine plus fine pour laquelle on paye les mêmes droits que pour la farine de seigle pure). D'après cet auteur, on prend du son de blé sec, on le laisse macérer dans l'eau pendant plusieurs jours, jusqu'à ce qu'il sente l'aigre, on le lave plusieurs fois avec de l'eau pure, et on le dessèche bien. Avec 15 grammes de la farine à essayer, deux pleines cuillers à thé de ce son et la quantité d'eau nécessaire on forme une pâte que l'on pose sur un morceau de gaze de soie fine; on donne à celle-ci la

forme d'une bourse, et on l'enveloppe dans un deuxième morceau de la même gaze, de telle sorte que l'on obtient deux bourses renfermées l'une dans l'autre, et dont l'extérieure ne doit s'appliquer que lâchement sur l'intérieure. On serre fortement l'orifice des bourses dans la main gauche, et avec la main droite on pétrit sous un filet d'eau, jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule ne soit plus laiteux. Maintenant on enlève la bourse extérieure et on ouvre l'intérieure.

Le son contenu dans la bourse intérieure peut être réduit dans la paume de la main en une pâte plastique, si la farine était formée de farine de blé pure, ou bien si elle contenait moins de 50 p. 100 de farine de seigle. En outre, on trouve du gluten qui adhère à la surface extérieure de la bourse interne ainsi qu'à la surface interne de la bourse extérieure. Il est passé, entre les mailles de la bourse interne, une quantité de gluten d'autant plus grande qu'une proportion plus considérable de farine de seigle avait été mélangée avec la farine de blé, et lorsqu'il y a un excès de cette dernière, il ne reste presque pas de gluten avec le son, mais celui-là se trouve adhérent sur les faces situées entre les deux bourses. La farine de seigle, dont le gluten n'a pas la propriété de pouvoir être transformé en une masse cohérente, exerce par conséquent une certaine influence sur le gluten de la farine de blé, en le faisant passer partiellement à travers les mailles fines de la gaze. Ce procédé plutôt approprié à la recherche de la farine de blé dans la farine de seigle fournit un point d'appui pour la solution du problème inverse : on peut en effet recueillir et doser séparément le gluten resté avec le son et celui qui adhère aux parois du tissu, et de cette manière être renseigné sur une addition de farine de seigle, puisque ce mélange a pour conséquence de diminuer la quantité du gluten qui reste avec le son, et en même temps d'augmenter la proportion de celui qui passe à travers la gaze.

D'après *Cailletet*, on pourra aussi découvrir facilement la farine de seigle dans la farine de blé en procédant de la manière suivante. On agite la farine avec le double de son volume d'éther, on sépare ce dernier par filtration et l'on évapore dans une capsule de porcelaine. Au résidu solide on ajoute pour chaque quantité de 20 grammes que l'on a prise pour l'expérience 1 centimètre cube d'un mélange formé de 3 volumes d'acide azotique d'une densité de 1,35, de 3 volumes d'eau et de

6 volumes d'acide sulfurique d'un poids spécifique de 1,84. Sous l'influence de ce réactif l'huile grasse du blé se colore seulement en jaune, celle du seigle en rouge-cerise, et un mélange des deux en jauno-rouge.

D'autres moyens pour rechercher la farine de seigle dans la farine de blé ne sont pas parvenus à notre connaissance; ceux qui existent actuellement sont, on ne doit pas le méconnaître, encore insuffisants pour permettre d'arriver à des résultats plus précis.

C. PAIN.

§ 163. Il n'y a que peu de chose à ajouter au sujet de l'essai du *pain*. La plupart des falsifications ont été effectuées sur la farine, et on les recherchera dans la mie du pain en procédant comme pour la farine.

Quelquefois la pâte sera mélangée avec du sulfate de cuivre, ou bien avec de l'alun; le moyen le plus sûr pour rechercher ces sels, c'est d'opérer avec la cendre. Cependant, on les rencontrera rarement, et, pour ce qui concerne la manière de les reconnaître, nous renvoyons au chapitre III.

Nous devons ici mentionner brièvement un procédé simple indiqué par *Ash Hadon*. Ce dernier prend une petite quantité de la mie du pain suspecté, et il la place pendant 12 heures dans une décoction de bois de campêche faite avec de l'eau de source ordinaire (calcaire); il procède de la même manière avec une égale portion de la mie d'un pain non falsifié. Le pain de bonne qualité, après avoir été retiré du liquide, puis lavé avec de l'eau, sera seulement coloré en jaune-rouge à sa surface, mais celui qui renferme de l'alun aura acquis une couleur pourpre, dont la teinte peut être très-foncée.

• § 164. Décomposition de la farine en ses principes immédiats.

Pour déterminer l'*humidité*, on dessèche (dans l'étuve), si c'est possible, à une température inférieure à 100° centigrades, et en procédant suivant la méthode ordinaire.

Matière grasse. — On arrose une quantité desséchée et pesée de la farine avec de l'éther anhydre et l'on agit fréquemment; après une longue digestion, on décante l'éther, et l'on évapore à une douce chaleur; on détermine le poids du résidu et on le considère comme la matière grasse.

Pour enlever la *dextrine*, on traite pendant longtemps avec de l'eau, à la température ordinaire, une quantité pesée de fa-

rine, on évapore le liquide au bain-marie et l'on pèse le résidu. Celui-ci contient ordinairement un peu de matière azotée, dont on doit déterminer la quantité par l'analyse élémentaire (chapitre XIX), si on le juge nécessaire.

Substances azotées (gluten). — On ne peut pas, en malaxant toutes les farines sous un filet d'eau, réunir en une masse et peser la matière que l'on désigne sous le nom de gluten ; il n'y a que la farine de blé qui puisse être traitée de cette manière. Mais pour cette dernière substance elle-même, ce mode de détermination ne peut pas être considéré comme exact, parce qu'une partie du gluten est toujours entraînée avec l'eau, et que, par contre, du son et de la matière grasse restent unis à la masse de gluten. Une méthode plus exacte consisterait à déterminer l'azote sous forme d'ammoniaque, comme il est indiqué dans le chapitre XIX (analyse élémentaire), et à calculer à l'aide de cette donnée la richesse en substances azotées. *Péligot* compte, pour 16 parties d'azote trouvé, 100 parties de matière albumineuse.

Amidon. — On fait bouillir, avec de l'eau contenant quelques centimètres cubes d'acide sulfurique, une quantité pesée de farine débarrassée de la dextrine au moyen de l'eau, et de la substance grasse au moyen de l'éther ; on continue jusqu'à ce que le liquide ne bleuisse plus la teinture d'iode, on étend la dissolution et on l'agite avec du carbonate de baryte, jusqu'à ce qu'on n'observe plus de réaction acide ; on filtre, on lave bien avec de l'eau, on évapore le liquide filtré au bain-marie, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de perte de poids. Le résidu est du glucose : 18 parties en poids de celui-ci correspondent à 16 parties en poids d'amidon. Cependant, la détermination de l'amidon peut aussi être effectuée en suivant la voie indiquée par *Dragendorff*, voyez plus haut, § 161.

Pour déterminer la *cellulose*, on arrose la farine avec de l'acide sulfurique anglais, étendu avec un peu plus de son poids d'eau, on laisse reposer pendant 24 heures, puis on chauffe au bain-marie, jusqu'à ce que le liquide acide ne se trouble plus, lorsqu'on vient à y ajouter de l'eau ; on étend avec de l'eau, on filtre, on lave le contenu du filtre avec de l'eau chaude, on dessèche à 100° centigrades et l'on pèse. (Voyez aussi le procédé de *Dragendorff*, § 161.)

Substances minérales. — L'incinération de la farine peut être effectuée dans une capsule de platine plate, au-dessus de la

lampe à alcool ou d'une flamme de gaz, et l'on peut déterminer le résidu suivant la manière usitée.

CHAPITRE XXXI.

LAIT.

§ 165. Le lait des mammifères doit être considéré comme une dissolution de sucre de lait, de caséine et de sels, dans laquelle la graisse se trouve suspendue sous forme de très-petits globules. La *proportion* de chacun de ces éléments en particulier varie avec l'espèce de l'animal, son âge, sa nourriture, son genre de vie, son état de gestation et encore avec d'autres influences.

On comprend aussi qu'il se produise un changement dans le poids spécifique du lait ; la densité peut, pour un lait tout à fait normal, varier de 1,026 à 1,032, et même s'élever jusqu'à 1,035. Mais une proportion plus grande ou plus petite des substances solides indiquées ne correspond pas à une augmentation ou à une diminution du poids spécifique. L'augmentation de la richesse en graisse agira en abaissant le poids spécifique, tandis que celui-ci sera élevé par une augmentation dans la proportion du sucre de lait et de la caséine.

C'est pour cela que, depuis longtemps, l'essai de la densité d'un lait a été regardé comme un moyen insuffisant pour déterminer la valeur de ce liquide. Mais il est vrai de dire que le poids spécifique peut néanmoins fournir des indications sur la qualité d'un lait. On sait que la principale falsification de cette substance consiste à la mélanger avec de l'eau. Maintenant, il peut arriver que deux laits, dont l'un est étendu avec de l'eau, et peut-être préalablement écrémé, et dont l'autre, qui n'est pas écrémé, est très-riche en matière grasse, aient exactement le même poids spécifique, mais l'aspect des deux liquides, et dans tous les cas, une expérience complémentaire sur la richesse en matière grasse, résoudront, avec une certitude suffisante, la question de savoir si c'est parce que le lait est mauvais, ou, au contraire, parce qu'il est très-bon, qu'il a un poids spécifique peu élevé.

Mais la détermination de la densité d'un lait est toujours un moyen incertain pour arriver à connaître sa richesse, et le procédé devient encore moins sûr lorsqu'on se sert d'un aréomètre. V. *Baumbauer* a montré que les aréomètres en forme de poire s'enfoncent facilement, mais, qu'une fois descendus trop bas, ils ne peuvent plus remonter; on doit, par conséquent, préférer les doubles cônes; il a en outre observé que les petits globules de crème, qui, dans le lait, s'élèvent continuellement vers la surface, tendent à entraîner avec eux l'aréomètre, de la même manière que les petites bulles d'air qui s'attachent à la surface de ce dernier. Des instruments de ce genre peuvent cependant servir pour obtenir des indications approximatives.

En Allemagne, on emploie un aréomètre spécial approprié pour les essais du lait, et qui est désigné sous le nom de pèse-lait de *Dörffel*. La manière dont l'instrument est disposé sera indiquée avec plus de détails dans le premier appendice : *méthodes aréométriques*; di-sons seulement ici que les poids spécifiques mentionnés plus haut sont compris entre les degrés 15 et 17 du pèse-lait. Lorsqu'on se servira de celui-ci, pour un essai ordonné par la police, il faudra se souvenir que le lait apporté sur le marché ne doit pas marquer moins de 14° (en supposant que l'instrument soit bien construit).

Mais nous devons faire remarquer ici que l'on peut, à la place de cet instrument, se servir d'un aréomètre sensible ou d'un saccharimètre; ce dernier remplacerait même avec avantage le pèse-lait, parce que 2 degrés du saccharimètre ne correspondent qu'à un degré de l'appareil de *Dörffel*, qui, par conséquent, donne des indications moins exactes. Dans le cas où l'on emploie un autre aréomètre, il faut se baser, pour juger de la qualité normale du lait, sur les degrés qui correspondraient aux poids spécifiques indiqués plus haut.

Un autre moyen *physique*, pour l'essai du lait, le *galactoscope* de *Donné*, repose sur ce lait, que l'opacité du lait augmente avec la richesse en matière grasse; comme dans ce procédé on ne prend en considération qu'un *seul* des éléments du lait, c'est à peine si l'on pourrait lui accorder une plus grande valeur qu'au précédent.

En faisant l'*essai chimique* du lait : 1° on peut se proposer de déterminer la *richesse* de ce liquide, et, dans ce cas, on doit distinguer les méthodes qui ont pour but la détermination de la richesse totale, de celles qui se limitent à un seul élément, le

sucré ou la matière grasse; 2° mais il peut aussi s'agir de rechercher une falsification.

La richesse totale du lait peut être facilement déterminée par évaporation; seulement le procédé exige quelques précautions et beaucoup de temps.

Si l'on évapore du lait, il se recouvre d'une *pellicule*, et par l'ébullition, il s'élève facilement au-dessus du vase. On remédie à cet inconvénient au moyen d'un artifice. Dans ce but, *Haidlen* procède de la manière suivante: dans une capsule de porcelaine plate exactement pesée, il introduit environ 15 grammes de gypse pulvérisé, il ajoute une égale quantité de lait, et il fait bouillir jusqu'à ce que le tout ait acquis la consistance d'une bouillie; alors il évapore au bain-marie, jusqu'à ce que plusieurs pesées, entre lesquelles on a de nouveau chauffé quelque temps, donnent le même résultat. On apprend, par la perte de poids qui se produit, à combien s'élève la proportion de l'eau si, auparavant, on avait déterminé exactement le poids de la capsule vide, de la poudre de gypse et du lait, et l'on arrive aussi à connaître indirectement la richesse en éléments solides.

La proportion de ces substances doit être au moins égale à 11,5 p. 100 du poids du lait, dans un bon lait de vache, elle s'élève jusqu'à 13 0/0; un résidu sec, seulement égal à 11 0/0, doit être regardé comme un indice que le lait n'a pas été fortement falsifié, soit en l'écraçant, soit en le mélangeant avec de l'eau.

Si l'on voulait déterminer séparément la richesse en matière grasse, il faudrait traiter à plusieurs reprises, par l'éther, le résidu du lait mélangé avec la poudre de gypse, filtrer, dessécher le résidu et peser: la perte de poids représenterait la proportion de la matière grasse.

Pour préparer le gypse employé pour cette expérience, on éteint du gypse cuit, on le pulvérise, on le dessèche complètement à 100° centigrades, et on le conserve dans un flacon sec et bien bouché.

Wicke recommande le sulfate de baryte pour remplacer le gypse dont l'eau de composition peut être cause de quelque incertitude. *Otto* et *Brunner* se servent, dans le même but, de sable quartzéux pur, assez fin. Le premier mélange le sable avec le lait, lorsque celui-ci a déjà commencé à devenir épais, il évapore dans le bain d'air à une température qui ne s'élève

pas au-dessus de 85° centigrades, jusqu'à ce que la masse soit devenue friable, et à ce moment, il chauffe à 100° centigrades. Si l'on procède ainsi, la masse ne brunit pas.

Brunner décrit un procédé pour l'exécution duquel il ne faut pas, d'après lui, plus de 25 minutes. Sur une bonne balance, il fait aussi exactement que possible la tare d'un verre contenant le lait à essayer, il verse une petite quantité de ce liquide, à peu près 5 à 6 grammes, dans une petite capsule de fer-blanc à fond plat, ayant un diamètre d'environ 0^m,075, et il rétablit l'équilibre en ajoutant des poids : de cette manière, on a déterminé à environ 0^{gr},01 près la quantité de lait prise pour l'essai. Maintenant, on ajoute à peu près 30 grammes de quartz grossièrement pulvérisé et duquel on a séparé la poudre fine à l'aide d'un tamis ; avec une petite spatule, on mélange les deux corps, de manière à ce que le lait soit absorbé par la poudre de quartz et forme avec celui-ci une poudre humide bien homogène. Ensuite, on tare exactement la petite capsule avec son contenu et la spatule, puis on chauffe sur un bain-marie en ébullition, en ayant soin d'agiter fréquemment. Après 1/4 d'heure, on reporte la capsule sur la balance et, en plaçant des poids, on détermine la quantité de l'eau évaporée. Bien qu'avec les proportions indiquées plus haut, ce temps sera suffisant pour que la dessiccation soit achevée, il est cependant convenable de s'en assurer en plaçant encore une fois, pendant 5 minutes, la petite capsule dans le bain-marie en ébullition. Toutefois, en faisant une deuxième pesée, on observera rarement une nouvelle diminution de poids.

La méthode de *V. Baumhauer* s'offre maintenant à nous, comme étant d'une exécution tout à fait rapide, et en même temps susceptible de donner des résultats certains : dans un filtre de papier *Baumhauer* verse du sable grossier dépouillé de poussière, chauffé au rouge et épuisé d'abord avec de l'acide chlorhydrique et ensuite avec de l'eau, il laisse sécher le tout à une température de 110° centigrades, puis il l'abandonne au refroidissement dans l'exsiccateur, et il pèse. Le filtre, qui a un diamètre supérieur de 0^m,05, est placé dans un anneau de verre de 0^m,04 de diamètre ; cet anneau est muni de trois crochets de verre tournés en dehors, au moyen desquels il peut être suspendu dans une ouverture ronde, pratiquée dans une lame de cuivre. Celle-ci est supportée par trois pieds et elle est munie de plusieurs ouvertures (6-8) qui sont numérotées, de telle sorte

qu'elle peut servir pour exécuter simultanément plusieurs analyses de lait. Pour faire la pesée, on enlève l'anneau avec le filtre, et on le suspend dans un gobelet de verre dont le fond a été cassé. Le filtre, le sable, l'anneau et le gobelet qui sert de support, pèsent tout au plus 70 grammes. On porte le lait à 15° centigrades, à l'aide d'une pipette, on mesure exactement 10 centimètres cubes, et on les laisse tomber goutte à goutte sur le sable, qui peut en absorber une quantité plus grande. Si quelques gouttes venaient à s'écouler, il faudrait recommencer l'expérience, en prenant d'abord seulement 5 centimètres cubes de lait, et en ajoutant les 5 autres après la dessiccation de la première portion. Maintenant, on porte dans une étuve la lame de cuivre avec tous les filtres numérotés, remplis de sable et humectés de lait, et on dessèche dans un courant d'air que l'on produit au moyen d'un aspirateur : au commencement, on chauffe seulement à 60-70° centigrades, mais à la fin, on élève la température jusqu'à 105° centigrades. V. *Baumhauer* décrit un bain d'huile avec trois doubles parois et un couvercle fermant bien; ce dernier est traversé par un thermomètre et il porte le tube conduisant à l'aspirateur; un tube de cuivre, qui est en communication avec un appareil à chlorure de calcium, vient s'ouvrir, en passant à travers l'huile, dans l'espace où se fait la dessiccation, de telle sorte que le courant d'air arrive sec et chaud dans cette partie de l'appareil, et il entraîne l'humidité vers l'aspirateur. Il est indispensable d'employer un courant d'air desséché et d'élever doucement la température, mais l'appareil modifié, propre à réaliser ces deux conditions, peut bien être construit de diverses manières, un bain d'air, par exemple, serait déjà beaucoup plus simple. Au bout de 4-5 heures, la dessiccation est terminée, on abandonne le filtre pendant une heure dans l'exsiccateur et jusqu'à ce que le refroidissement soit complet, et alors on en détermine le poids. La différence qui existe entre le poids primitif et celui qu'on trouve maintenant, représente la proportion de l'eau contenue dans 10 centimètres cubes de lait.

Si, outre le résidu solide, on veut déterminer aussi la *richesse en matière grasse*, on place le filtre sur un entonnoir de grandeur convenable et dont la pointe est enfoncée dans un tube de caoutchouc muni d'un robinet à pince. On verse de l'éther anhydre sur le sable, et l'on couvre l'entonnoir avec une plaque de verre; au bout d'une demi-heure on ouvre le robinet, on laisse couler l'éther, on recommence encore deux fois la

même opération, enfin on lave avec de l'éther (il faut pour chaque portion du lait environ 700 centimètres cubes d'éther), on dessèche de nouveau dans l'étuve et on pèse. On note la perte de poids comme représentant la matière grasse du lait. Cette méthode est plus simple et même plus exacte que celle qui consiste à déterminer la matière grasse en évaporant l'éther.

Pour déterminer la *richesse en sucre*, on reporte le filtré sur l'entonnoir lavé, on verse de l'eau chaude comme il a été dit plus haut pour le traitement avec l'éther, on lave et l'on recueille la dissolution dans un petit ballon placé au-dessous de l'entonnoir; ce vase a une capacité de 100 centimètres cubes, et il est muni d'une marque qui correspond à l'endroit où s'élève le niveau des 100 centimètres cubes de liquide. On a tout au plus besoin de 90 centimètres cubes d'eau pour extraire complètement le sucre. On remplit le ballon jusqu'à la marque, et l'on se sert de cette dissolution pour déterminer le sucre au moyen de la solution normale de cuivre. (Voyez chapitre XXIX.) On peut avec du sucre de lait pur faire une expérience de contrôle, afin d'apprendre combien de liqueur d'épreuve est décomposée par une quantité déterminée de sucre de lait.

Enfin, on peut déterminer la *caséine*, en desséchant encore une fois le filtre, et en le pesant.

La méthode précédente de *Baumhauer* a, comme on l'a vu, le grand avantage de permettre de déterminer *isolément* chacun des éléments principaux, et il est certain qu'une analyse complète peut seule donner une idée exacte de la qualité d'un lait.

Les propositions que l'on a faites de déterminer d'une manière approximative, seulement la richesse en matière grasse, ou la richesse en sucre, et de se baser sur l'un ou l'autre de ces éléments pour mesurer la qualité du lait, conduiront aussi constamment à des conclusions incertaines. Pour la détermination de la *richesse en matière grasse*, la méthode décrite précédemment pourrait être tout à fait suffisante, mais malgré cela nous devons indiquer un procédé analogue indiqué par *Brunner* et dont voici la description.

On mélange une petite quantité du lait à essayer, par exemple 20 grammes, avec la moitié de son poids (par conséquent 10 grammes) de charbon de bois bien cuit, grossièrement pulvérisé et dépouillé de la poussière fine à l'aide d'un tamis, on

dessèche complètement le mélange à une douce température (à environ 7° à 8° centigrades), et on l'introduit dans un tube de verre un peu étiré en pointe à une extrémité, large de 15 millimètres, et long de 60 centimètres environ. Afin que la poudre qui doit y être versée ne s'échappe pas, on bouche légèrement avec un peu de coton l'orifice étroit du tube. Cela fait, on le fixe perpendiculairement à l'aide d'un support, et en tournant par en bas l'extrémité étirée. Ensuite on verse environ 30 grammes d'éther sur le contenu du tube ; naturellement ce liquide s'infiltré à travers la poudre de charbon et, entraînant le beurre qui s'y est dissous, il s'écoule dans un verre placé au-dessous. Afin que la dissolution soit complète, on verse encore une ou deux fois sur la poudre de charbon l'éther qui l'a déjà traversée, puis on ajoute par petites portions 30 grammes d'éther frais, et enfin on déplace ce qui adhère encore au charbon avec une égale quantité d'un mélange de 1 partie d'éther et de 3 parties d'alcool. Maintenant on rassemble tous les liquides dans une petite capsule de porcelaine, on les évapore à une douce chaleur, et l'on pèse le beurre obtenu.

Pour juger de l'exactitude que comporte ce procédé, on expérimenta à diverses reprises avec plusieurs échantillons du même lait, et il se produisit des différences de 1-2 pour 1000. Nous devons encore faire remarquer que lorsqu'on a affaire à un lait très-riche en beurre, par exemple à de la crème, il faut prendre une quantité un peu plus grande d'éther, ou, si on l'aime mieux, une quantité plus petite du liquide à essayer.

Si l'on veut seulement connaître la richesse en sucre d'un lait, on peut y arriver au moyen de la solution alcaline de cuivre, mais il est nécessaire de dépouiller le liquide de sa caséine et de sa graisse ; dans ce but, on mélange dans un petit ballon 50-60 grammes de lait avec quelques gouttes d'acide acétique et l'on chauffe à 40-50° centigrades. La coagulation achevée, on filtre et l'on se sert pour l'expérience du petit-lait assez clair ; ce liquide est cependant toujours un peu trouble, ce qui nuit à l'exactitude de l'essai à l'aide de la solution de cuivre.

Poggiale trouva que la *moyenne* de la richesse en sucre s'élevait dans 10 espèces de lait non falsifiés à 52,7 parties p. 1000 de liquide ; il considère cette richesse comme normale.

Boussingault admet comme normale une richesse en sucre de 5 p. 100, mais on est difficilement autorisé à déclarer qu'un lait est étendu, lorsque sa richesse en sucre ne va pas au-des-

sous de 4,5 p. 100. D'après *Poggiato*, 1000 parties en poids de lait donnent 923 parties de petit-lait assez clair, et d'après le même chimiste 1000 parties en poids de ce dernier contiennent 57 parties en poids de sucre. *Boussingault* admet que 34 parties de sucre de lait, dans 1000 parties de petit-lait, doivent être regardées comme la richesse normale de ce dernier liquide.

Comme le sucre de lait et le sucre de raisin ont tout à fait la même composition, l'indication que donne le procédé volumétrique peut être utilisée sans aucune transformation.

Il n'est pas besoin de mentionner que l'on peut aussi pour déterminer le sucre dans le petit-lait tout à fait clair, se servir de la *méthode optique* (voyez à ce sujet chapitre XXIX).

Le lait est également soumis à des **falsifications**, autres que celle qui consiste à le mélanger avec de l'eau; toutefois un grand nombre des sophistications que l'on indique, pourraient être rangées parmi des fraudes tentées sans succès, qui maintenant ne se rencontrent plus.

Les substances qui auraient été trouvées par les chimistes sont les suivantes :

a — Matières féculentes: *farine, fécule de pommes de terre, amidon de céréales, farine de pommes de terre, décoction de riz, décoction d'orge*; toutes ces substances sont reconnues au moyen de la teinture d'iode, qui leur communique, et par conséquent au lait lui-même, une coloration bleue.

b — *Emulsions d'amandes, de graines de chanvre, de lin et de pavot*. Les trois dernières peuvent être facilement reconnues à la couleur de petites particules qui se trouvent en suspension, à l'odeur et à la saveur, et elles doivent être rangées parmi les substances que l'on rencontre très-rarement. Cependant, comme ces émulsions sont en général riches en albumine végétale, elles donnent lieu à la séparation d'un coagulum, lorsqu'on vient à faire bouillir le lait. Du *lait d'amandes* peut bien n'avoir été ajouté au lait que dans l'intention de le faire paraître très-bon, très-chargé en crème et par conséquent pour lui donner une valeur apparente plus grande. Cette falsification peut être reconnue en ajoutant au liquide quelques gouttes d'une solution d'*amygdaline*, qui au bout de quelque temps donne naissance à l'odeur de l'acide prussique.

c — De la *gomme, de la dextrine, du mucilage de gomme adraganthe* ne peuvent pas être mélangés avec le lait en quantité importante sans modifier trop fortement son aspect, sa consis-

tance, etc. Pour découvrir ces substances on mélange le lait avec un peu d'acide acétique, on chauffe, on sépare le petit-lait par filtration et on le mélange avec de l'esprit-de-vin qui coagule ces matières.

d — On a indiqué le *blanc d'œuf* et le *jaune d'œuf*; on reconnaît ces corps en les recueillant sur un filtre, parce que le blanc d'œuf lui-même ne sera jamais complètement dissous, et en outre ils donnent lieu à un précipité abondant lorsqu'on vient à chauffer le lait.

e — De l'*ichthyocolle* et de la *gélatine* peuvent aussi être mélangées avec le lait, mais seulement en petite quantité. On les reconnaîtra au précipité qu'elles fournissent avec une décoction de noix de galle.

f — A Paris, on mélangerait avec le lait, pour lui donner l'apparence de la crème, de la *cervelle de mouton* bouillie, réduite en bouillie et débarrassée du sang et des membranes. Le lait ainsi falsifié prend une couleur un peu grisâtre, et après quelques heures de repos, il se dépose sur les parois du vase qui le renferme une poudre blanche ténue qui contient des filaments de la substance cellulaire du cerveau. Une observation au microscope pourrait, dans ce cas, donner un renseignement certain. Le *lait frais* examiné au microscope se présente sous l'aspect d'un liquide clair dans lequel se trouvent répandus de nombreux globules de graisse, tandis que, dans un lait falsifié comme il vient d'être dit, on reconnaîtra des fibres et des cellules de substance cérébrale.

On découvre avec certitude la matière cérébrale en essayant l'extrait éthéré, contenant la graisse (voyez plus haut). Si l'on chauffe cet extrait, on reconnaît dans la graisse une masse brunâtre, visqueuse et ayant une odeur désagréable. Si l'on carbonise la graisse et si l'on décompose le charbon en y ajoutant une toute petite quantité d'acide azotique, il reste dans le résidu un phosphate alcalin provenant de l'acide oléophosphorique de la substance cérébrale, et dans lequel on recherchera l'acide phosphorique comme il est indiqué dans le chapitre III.

Il arrive souvent que pour empêcher le lait d'aigrir trop rapidement, on y ajoute une petite quantité d'un *carbonate alcalin* (la craie ou la magnésie pourraient être trouvées au fond des vases); dans le cas où le mélange a eu lieu dans des proportions un peu plus considérables, on peut le reconnaître en chauffant le lait et en y ajoutant un peu d'acide acétique; si le liquide

ne se coagule pas immédiatement, mais seulement après que l'on y a versé une grande quantité d'acide, on peut admettre que ce phénomène est dû à un excès d'alcali. Le lait frais a toujours une réaction faiblement alcaline, la réaction ne peut pas par conséquent fournir un caractère propre à faire reconnaître cette altération. C'est seulement en procédant de la manière suivante que l'on peut déterminer avec exactitude la présence d'un excès d'alcali : on mélange avec de l'acide acétique, on chauffe, on filtre, on lave le coagulum, on évapore le liquide filtré jusqu'à consistance sirupeuse, on reprend par l'alcool absolu, on filtre, on évapore, on chauffe dans une capsule ouverte jusqu'à ce qu'il reste une cendre blanche et l'on pèse celle-ci. Le résidu ne doit pas s'élever à plus de $\frac{1}{3}$ p. 100 du poids du lait.

Le lait contiendra rarement des substances métalliques ; cependant il est possible qu'il se trouve mélangé avec un peu de cuivre ou de zinc ; ces métaux, qui proviennent des vases dans lesquels le lait a été conservé, devront être recherchés dans la cendre. Au sujet de la manière d'opérer on se reportera au chapitre III.

CHAPITRE XXXII.

THÉ, CAFÉ, CHOCOLAT, CHICORÉE, TABAC.

§ 166. Thé.

Abstraction faite des subdivisions accessoires, le thé du commerce se divise en deux espèces principales : le thé noir et le thé vert. L'opinion, qui consistait à admettre que les deux espèces de thé provenaient de plantes différentes, est maintenant abandonnée, et elle a été remplacée par celle plus réelle que les différences d'aspect offertes par ce produit doivent être attribuées au mode de préparation (pour le thé vert, on laisse fermenter les feuilles et on les dessèche à une température élevée). C'est surtout à *Warington* que revient le mérite d'avoir attiré l'attention sur les *falsifications*, si l'on peut nommer ainsi les mélanges de cette substance avec de petites quantités de matières colorantes. Celles-ci se trouveront en plus grande pro-

portion dans le *thé vert* que dans le *thé noir*, et plutôt dans les *thés glacés*¹ que dans les *thés non glacés*.

Plusieurs espèces de thés sont, en Chine même, mélangés avec des matières colorantes, afin de répondre au désir singulier des marchands. On doit mentionner tout d'abord le bleu de Berlin, et quelquefois des substances colorantes jaunes, comme le curcuma, beaucoup plus rarement l'indigo, et pour toutes les espèces de thés glacés, une poudre blanche faite avec du gypse finement pulvérisé. On reconnaît facilement, à l'aide du microscope, les particules pulvérulentes qui adhèrent aux feuilles; on peut les séparer en agitant celles-ci avec de l'eau; en versant le liquide sur un filtre de mousseline, la plupart des particules fines passent au travers de ce tissu et elles se rassemblent promptement au fond d'un vase placé au-dessous du filtre; on peut alors en faire l'essai qualitatif. D'après le chap. XVIII, on arrivera facilement à savoir si c'est l'indigo ou le bleu de Berlin, qui a servi pour la coloration du thé. En agitant avec de l'eau distillée, filtrant et ajoutant un sel de baryte soluble, on reconnaît le gypse, s'il se forme un précipité blanc de sulfate de baryte. D'autres substances provenant peut-être du bleu de Berlin seraient découvertes par l'incinération du thé et par l'examen de la cendre; on trouve dans le chapitre III les indications nécessaires pour cette recherche.

Le mélange de chromate de plomb, mentionné par *Chevallier* (cette substance se trouverait également dans la poudre, séparée comme il est dit plus haut, et on la rechercherait d'après les indications du chap. XVIII), serait bien plus dangereux que l'addition des substances précédentes, qui ne se rencontrent qu'en petite quantité et qui sont par elles-mêmes peu nuisibles; il en serait de même pour une falsification pratiquée en Angleterre, dans l'intention de faire du thé vert avec du thé noir, et pour laquelle on doit employer un sel de cuivre (que l'on recherchera également, d'après le chap. III, dans la cendre, ou dans la décoction, si c'est un sel soluble).

Warington a essayé des échantillons d'une sorte de thé qui, en Angleterre, porte le nom de *gum and dust* (gomme et pous-

¹ Ce sont les thés qui ont subi l'opération qui consiste à les recouvrir avec du bleu de Berlin et du curcuma; on leur communique de cette manière un faible éclat, et c'est pour cette raison que dans le commerce on les désigne sous le nom de *thés glacés* (*glacirter*).

(Note du traducteur.)

sière) ou de *lic tea* (thé faux), et qui n'est autre chose que de la poussière de thé pétrie avec de la dextrine (peut-être faite avec de la farine de riz); la masse que l'on obtient ainsi est divisée sous forme de grains, ceux-ci sont desséchés et, pour avoir du thé vert, colorés avec du bleu de Berlin, du curcuma et du gypse, ou bien avec du graphite, pour faire du thé noir. Cette espèce de thé ne gonfle pas dans l'eau froide; arrosée avec de l'eau bouillante, elle laisse des débris de feuilles peu nombreux et elle donne naissance à un dépôt abondant.

Warrington recommande l'incinération comme un bon moyen pour découvrir les différentes falsifications du thé. Il trouva que la quantité de la cendre fournie par des espèces non falsifiées de théés extrêmement peu glacés, s'élevait à 5, ou tout au plus à 6 p. 100, tandis que les fausses espèces laissaient 37,5 — 45,5 p. 100 de cendre.

Il peut arriver que du thé, ayant déjà servi pour faire une infusion, soit desséché, puis mélangé avec d'autre thé frais; pour découvrir cette fraude, on aura recours à la détermination de la richesse en *théine*, opération qui, dans tous les cas, peut être recommandée, parce que les espèces de théés du commerce sont très-différentes sous le rapport de la qualité; la détermination peut être effectuée de la manière suivante. On épuise 20 grammes de feuilles de thé avec 500 — 700 centimètres cubes d'éther; dans ce but, on peut, d'après *Pelouze*, se servir d'un appareil à déplacement, comme celui qui est employé pour l'extraction de l'acide tannique. On sépare par distillation les deux tiers du volume de l'extrait, on agite ce qui reste dans la cornue avec 1/10 de son volume d'acide sulfurique très-étendu, et, à l'aide d'un entonnoir à séparation, on soutire la solution acide. On répète encore deux fois le traitement avec de l'acide sulfurique étendu. On réunit les liquides acides, on les mélange avec un excès de magnésie calcinée, et l'on évapore à sec au bain-marie dans une capsule de porcelaine. Le résidu contient la théine, du sulfate de magnésie, de la magnésie et peut-être un peu d'acide tannique combiné à la magnésie; on le reprend de nouveau par l'éther, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien, on sépare l'éther par distillation dans une petite cornue tarée, on dessèche celle-ci dans le bain d'air et l'on pèse de nouveau. L'augmentation du poids de la cornue correspond à la richesse en théine. On peut aussi vider bien complètement, dans une petite capsule légère, le résidu éthéré contenu dans

la cornue, l'évaporer et déterminer la théine. Les espèces de thé essayées par C. Claus, qui a décrit le procédé, contenaient 1 — 2,5 p. 100 de théine.

§ 167. Café.

La seule falsification que l'on puisse faire subir au café brut consiste à *colorer en vert les grains jaunes*. Le plus souvent, on emploie pour cela les mêmes substances qui servent pour la coloration du thé vert, c'est-à-dire le bleu de Berlin et l'indigo, et leur recherche s'exécute d'une manière tout à fait analogue, en agitant la substance avec de l'eau et en laissant le dépôt se former dans le liquide. On emploiera quelquefois, dans le même but, une solution de sulfate de fer, dans ce cas, l'eau de lavage prend une coloration bleue, lorsqu'on y ajoute quelques gouttes d'une solution de prussiate de potasse. On a en outre indiqué que, pour donner aux grains de café une meilleure couleur, on les roulait dans des tonneaux contenant des balles de plomb. Dans ce cas, un traitement avec de l'acide azotique étendu devrait donner une solution renfermant du plomb, que l'on rechercherait d'après le chap. III. Un mélange pulvérulent de bleu de Berlin, de chromate de plomb, de gypse et d'argile, pourra aussi être employé dans le même but. Dans le chap. XVIII, se trouvent les renseignements nécessaires pour reconnaître les deux premières substances, après qu'on les a séparées mécaniquement, comme il est dit pour le thé. Le gypse et l'argile restent comme résidu du traitement par l'acide chlorhydrique.

Le *café torréfié*, qui se rencontre fréquemment dans le commerce à l'état moulu, se trouve souvent falsifié. Les principaux moyens de falsification que l'on indique sont la racine de chicorée, la racine de betterave, la carotte, en outre: les fèves, les pois, l'orge, le seigle, les glands, toutes ces substances torréfiées et moulues, enfin, la poudre desséchée de café ayant déjà servi.

On reconnaît les mélanges avec les substances naturellement plus molles, comme les racines nommées plus haut, à ce que ces corps absorbent plus fortement l'humidité, de telle sorte qu'une poudre de café falsifiée, par exemple, avec de la chicorée, se réunit en masse, lorsqu'on la pétrit dans la main avec de l'eau, tandis qu'un café non mélangé ne s'agglomère pas et reste à l'état granuleux. C'est également par suite de cette propriété que la plus grande partie d'une poudre de ce genre se précipite au fond de l'eau, dans laquelle on agite le café en question, tandis que le café véritable flotte à la surface du liquide.

On a préparé des décoctions de café et de chicorée en prenant 1 partie en poids de poudre et 8 parties en poids d'eau, après avoir filtré, on a étendu à 12 parties également en poids, et l'on a observé les réactions suivantes. Si, dans un tube d'essai, on ajoute à 30 gouttes de la décoction de café 2 gouttes d'acide chlorhydrique concentré, si l'on fait bouillir quelques secondes, puis si l'on ajoute 15 gouttes d'une dissolution de 1 partie de prussiate rouge de potasse dans 8 d'eau et si l'on fait bouillir aussi longtemps que précédemment, le liquide devient d'abord vert et ensuite vert-noir. Si maintenant on verse 16 gouttes d'une lessive de potasse caustique et si l'on fait encore bouillir 1 ou 2 minutes, le liquide prend une coloration brune, qui est bientôt remplacée par une couleur jaune pâle, en même temps, la liqueur devient claire, et il se dépose un léger précipité jaune pâle. Si l'on soumet au même traitement la décoction de chicorée, le liquide reste brun et trouble, et ce n'est qu'après un long repos qu'il se sépare un précipité, tandis que le liquide qui surnage conserve sa couleur brune.

Si l'on opère avec un mélange de 24 gouttes de décoction de café et de 6 gouttes de décoction de chicorée, on a également à la fin du traitement un liquide brun et trouble.

Par conséquent, on pourrait, à l'aide de ce moyen, reconnaître avec certitude si le café est pur, ou bien s'il est mélangé avec de la chicorée; dans le premier cas, on obtient, comme résultat final, un liquide jaune pâle contenant un léger précipité, dans le second, un liquide trouble et de couleur brune.

Un autre moyen, dont nous ne pouvons pas garantir la certitude, est basé sur l'emploi d'un sel de peroxyde de fer en dissolution. Du sulfate de peroxyde de fer, ajouté en petite quantité à une infusion de chicorée, ne produit dans cette liqueur ni précipité ni changement de coloration, tandis que, dans une infusion de café torréfié, il donne naissance à des flocons vert-brun et colore la solution en vert. Les mélanges des deux substances restent plus ou moins bruns, suivant que la proportion de la chicorée est plus ou moins grande.

Les céréales, les glands, les légumineuses, contiennent de l'amidon; la décoction d'un café mélangé avec ces substances se colore en bleu, lorsqu'on y ajoute une solution d'iode; cette réaction ne se produit pas avec la décoction du café pur.

La falsification la plus grave, et qui se dérobe le plus facilement à l'attention, serait celle qui consiste à mélanger la poudre

avec du café ayant déjà servi. Heureusement que c'est une de celles qui, lorsqu'il s'agit d'un essai ordonné par la police, peuvent être dévoilées le plus rapidement. L'observation suivante, faite par *Payen*, fournit une donnée sur laquelle on peut se baser pour découvrir cette falsification : ce chimiste a trouvé que le café coloré en brun rouge clair, ainsi que le café brun foncé, donnaient environ 37 p. 100 d'extrait. Faire bouillir la poudre à plusieurs reprises, filtrer, évaporer le liquide au bain-marie et dessécher le résidu dans le bain d'air, jusqu'à ce qu'il ne diminue plus de poids, telles sont les opérations qui pourraient constituer le procédé à l'aide duquel on arriverait à savoir si du café déjà épuisé a été mélangé avec la marchandise.

§ 168. Chocolat.

Il est maintenant presque rare de rencontrer dans le commerce cette substance alimentaire telle qu'elle était primitivement et telle qu'elle doit être, c'est-à-dire la pâte solidifiée du cacao décortiqué, broyé et ramolli, auquel on ajoute tout au plus du sucre et des substances aromatiques pour rendre sa saveur plus agréable.

Nous ne nous occupons que du chocolat ordinaire, c'est-à-dire de celui qui ne doit pas, comme les nombreux chocolats médicaux, par exemple, les chocolats stomachiques, les chocolats vermifuges, etc., servir à produire une action thérapeutique déterminée. Cette substance se trouve mélangée avec différentes espèces de *farines de céréales*, ou avec de la *farine de légumineuses*, de la *farine de maïs*, de l'*amidon*, de la *dextrine*, des *glands torréfiés*, des *châtaignes pulvérisées*, des *noix*, des *noisettes*, de la *racine de souchet*, etc. ; en outre, avec de l'*huile d'olive* ou une *graisse animale* (afin de remplacer la matière grasse des grains du cacao, le beurre de cacao, qui a été extraite pour être vendue à des parfumeurs).

Les caractères empiriques, que l'on a recommandés pour reconnaître quelques-unes de ces falsifications, sont souvent très-trompeurs. On considère comme de bonne qualité un chocolat qui a une cassure jaune-brun peu rugueuse, tandis que l'on rejette comme étant mauvais celui dont la cassure est brun-gris et rugueuse. Mais on peut objecter à cela que la plupart du temps la cassure dépend du refroidissement plus ou moins considérable qu'éprouve la masse lorsqu'on la moule sous forme de tablettes.

L'odeur du chocolat peut quelquefois servir pour indiquer

certaines falsifications; les graines oléagineuses des noix, des amandes, etc., lui communiquent une odeur rance lorsqu'il a été conservé pendant longtemps. La graisse de mouton, qui lui donne une odeur de suif, agira de la même manière.

Le chocolat qui est mélangé avec des substances amylacées devient épais et gélatineux lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau.

D'après *Payen*, la masse du cacao contient 10 p. 100 d'amidon, dont les grains sont très-fins et lâchement cohérents, la teinture d'iode ne les colore qu'en violet et non en bleu. Par conséquent l'iode et une forte loupe ou le microscope peuvent être employés pour reconnaître une addition de fécule de pommes de terre ou d'amidon de blé.

Les indications suivantes peuvent servir pour l'essai chimique.

En traitant pendant longtemps la substance avec de l'alcool étendu, on peut enlever le sucre et en déterminer approximativement la quantité en évaporant l'alcool. On devrait éliminer la gomme avec de l'eau (la dextrine ou la substance gommeuse contenue dans la graine du cacao). Dans le résidu se trouveraient l'amidon, la cellulose, la graisse, etc.; en faisant bouillir avec de l'eau contenant quelques centimètres cubes d'acide sulfurique, on pourrait transformer l'amidon en sucre et le déterminer sous forme de sucre de fécule (voyez *Dosage du sucre*), après avoir séparé par filtration la partie insoluble; enfin on pourrait aussi enlever la matière grasse avec de l'éther. Il faudrait de l'amidon trouvé retrancher 10 p. 100 comme appartenant au cacao. Il n'est pas besoin de mentionner qu'à l'aide de cette méthode de détermination, on ne peut pas prétendre arriver à une grande exactitude, elle donne cependant des renseignements assez complets sur la proportion des substances étrangères et de la pâte de cacao.

§ 169. **Café de chicorée.**

Cette substance, qui est le succédané du café le plus répandu, mais dans laquelle l'élément actif du café, c'est-à-dire la caféine, fait complètement défaut, est soumise à différentes falsifications, dont les plus importantes sont les suivantes.

Addition de *substances terreuses*; celles-ci se trouvent dans la cendre, qui pour la poudre de chicorée pure ne doit pas s'élever au-dessus de 4-6 pour 100. A Paris on a trouvé des poudres de chicorée qui contenaient plus de 50 p. 100 de matières terreuses.

On se sert pour cette falsification de poudre de briques ou de cendre de charbon de terre. Lorsqu'on agite la poudre de chicorée avec de l'eau, ces deux sortes de substances se précipitent au fond du liquide.

Il peut aussi arriver que l'on ajoute du noir d'os qui a été employé dans les fabriques de sucre de betterave; dans ce cas également la substance étrangère tombe rapidement au fond de l'eau, et elle laisse, lorsqu'on incinère la poudre, un résidu de phosphate de chaux.

Mélange avec du *marc de café* : on le reconnaît comme il a été dit précédemment dans ce chapitre à propos de la falsification du café avec la chicorée.

Addition de *pain grillé*, de *débris de vermicelle*, de *graines de légumineuses torrifiées*, de *semences de graminées*. On reconnaît toutes ces substances amylacées en versant de l'eau iodée dans la décoction de la poudre, parce que celle-ci ne bleuit pas l'iode, lorsqu'elle est préparée avec de la racine de chicorée pure.

Les *glands torrifiés* et les *légumineuses* communiqueront à la décoction la propriété de noircir avec une solution de protoxyde de fer.

§ 170. **Tabac.**

La détermination de la *nicotine* conviendrait plutôt pour l'essai du tabac à fumer ou du tabac brut que pour celui du tabac à priser; cet alcaloïde peut être extrait du tabac au moyen de l'éther ammoniacal, et *J. Schiel* a indiqué dans ce but un appareil aussi simple que convenable.

Cet appareil se compose de deux flacons à large col communiquant ensemble au moyen d'un tube de verre deux fois recourbé et fixé dans des bouchons fermant bien. L'un des flacons (A) contient le tabac et le tube de verre y descend presque jusqu'au fond, l'autre flacon (B) est vide et l'orifice du tube qui le met en communication avec l'autre s'ouvre tout près de la surface de son bouchon. Dans le flacon A on verse sur le tabac de l'éther ammoniacal, on plonge le vase dans de l'eau tiède, pendant que l'autre est placé dans de l'eau froide; il se forme en A de la vapeur d'éther, qui pousse vers B l'éther liquide. Maintenant on introduit B dans l'eau tiède et A dans l'eau froide. Tandis que la nicotine reste dans B, l'éther distille en se dirigeant vers A et il sert de nouveau pour l'extraction; on continue ainsi tant que le tabac n'est pas encore complètement épuisé.

Lorsqu'on a un extrait qui renferme de la nicotine, on en chasse l'éther en chauffant doucement, puis l'ammoniaque en faisant bouillir le liquide. On titre le résidu avec l'acide azotique normal. (Voyez chap. II.)

Pour déterminer la nicotine *Wittstein* épuise 1000 grammes de tabac coupé et séché à l'air en les faisant digérer pendant 10—12 heures à la température de l'ébullition avec 9000 grammes d'eau et 100 grammes d'acide chlorhydrique d'un poids spécifique de 1,13, il filtre et il lave le résidu. L'extrait et l'eau de lavage sont évaporés à 3000 centimètres cubes, mélangés avec 250 grammes d'hydrate de potasse et soumis à la distillation. Le liquide distillé, qui doit s'élever à au moins 2000 centimètres cubes, est saturé avec de l'acide sulfurique normal et la somme des deux bases est ainsi déterminée. La solution neutre est évaporée à sec et le résidu est épuisé par l'alcool absolu. Il reste le sulfate d'ammoniaque, celui-ci est dissous dans l'eau et sa richesse en acide sulfurique est déterminée au moyen du chlorure de baryum. La différence qui existe entre la richesse en acide sulfurique des deux bases et celle du sel ammoniacal indique la quantité combinée avec la nicotine.

D'après *Schlösing* 2 équivalents de nicotine sont nécessaires pour saturer 1 équivalent d'acide. La nicotine a la composition $C^{10}AzH^7$, 2 équivalents sont = 162. Chaque centimètre cube d'acide normal ajouté correspond par conséquent à 0^{gr},0162 de nicotine.

Dans les tabacs bruts on a trouvé des quantités de nicotine qui variaient entre 2 et 8 p. 100.

Dans le *tabac à priser* on peut rencontrer du plomb ou de l'étain, ou ces deux métaux à la fois; ils proviennent des feuilles métalliques qui servent à envelopper ce produit; on recherchera ces métaux dans la cendre du tabac, d'après le chap III.

Si le tabac à priser est mélangé avec du charbon ou des substances terreuses, on peut le découvrir en procédant comme pour la chicorée.

CHAPITRE XXXIII

FIBRES TEXTILES, TISSUS, PAPIER

§ 171. Nous nous occuperons d'abord des fibres animales, la laine et la soie, et de celles qui proviennent des végétaux, le coton, le lin et le chanvre. Toutes les autres jouent un rôle assez restreint; parmi ces dernières, le poil de la chèvre de cachemire et les fibres du *phormium tenax* (chanvre de Manille), sont celles qui sont de beaucoup les plus répandues dans l'industrie des fibres textiles.

Pour la distinction de chaque fibre en particulier, on se sert soit de réactions chimiques, soit du microscope.

En ce qui concerne les réactions chimiques nous devons dire que la production d'une seule d'entre elles peut donner facilement lieu à des erreurs, mais que l'emploi simultané de plusieurs est en général suffisant. Nous indiquerons d'abord comment on peut distinguer les fibres d'*origine animale* de celles qui proviennent du *règne végétal*, ce qui du reste n'offre pas ordinairement de grandes difficultés; nous dirons ensuite comment on peut reconnaître chacune des fibres appartenant à ces deux catégories. Parmi les moyens chimiques, les plus importants sont les suivants :

1° Lorsqu'on *enflamme* isolément des fils enlevés à un tissu ou (si les fibres différentes se trouvent réunies dans le même fil) de petites fibrilles extraites des fils détordus,

les fibres animales donnent un charbon boursouffé, brillant et difficile à brûler complètement; lorsque la combustion est complète, il reste une cendre abondante.

Les vapeurs qui se dégagent ont une odeur analogue à celle de la corne brûlée, et elles rougissent un papier de curcuma humide maintenu au-dessus.

les fibres végétales brûlent avec une flamme vive, elles laissent un charbon conservant la forme du fil, et lorsque la combustion est achevée, il reste peu de cendre; les vapeurs ont une odeur empyreumatique légèrement acide, et elles rougissent le papier de tournesol humide.

2° Une dissolution de *soude* ou de *potasse caustique*, contenant
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

environ 8 p. 100 d'alcali (d'un poids spécifique de 1,04—1,05, ou à 6—7° Baumé),

dissout à l'ébullition les fibres animales. | n'attaque pas fortement les fibres végétales.

Parmi les moyens chimiques c'est ce dernier qui fournit les résultats les plus certains.

3° L'acide azotique (eau-forte), bouilli avec les fibres textiles, colore la laine et la soie en jaune, | le coton, le lin et le chanvre restent blancs. celle-ci moins fortement que celle-là.

4° Peltier plonge pendant 10-12 minutes le tissu à essayer dans une solution à volumes égaux d'acide azotique concentré et d'acide sulfurique, puis il le lave avec beaucoup d'eau :

le poil de chèvre ou la soie se dissout entièrement, la laine devient jaune ou brune. | la couleur des fibres végétales n'est pas altérée, et leur substance est peu attaquée ; mais, après qu'elles ont été desséchées, elles ont la propriété de s'enflammer facilement comme le coton-poudre.

5° Pour les tissus blancs on peut se servir, d'après Lassaigne, d'une dissolution d'oxyde de plomb dans la soude caustique (solution d'acétate neutre de plomb mélangée avec autant de soude qu'il en faut pour que le précipité blanc qui s'est d'abord formé se redissolve). Cette liqueur prend, lorsqu'on y plonge

de la laine et des poils, une coloration brune (avec la soie, cette réaction n'a pas lieu ; — elle sert par conséquent aussi pour distinguer la laine de la soie). | les fibres végétales ne se colorent pas.

6° Une solution d'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque (on peut mettre en digestion de l'oxyde de cuivre avec de l'ammoniaque liquide concentrée, et employer, lorsqu'elle est encore assez récente, la liqueur qui surnage la poudre d'oxyde de cuivre)

dissout la soie, laisse la laine sans aucune altération. | dissout le coton, le lin et le chanvre.

§ 172. Pour la distinction du lin et du coton on a proposé les essais chimiques suivants.

1° Le procédé le plus renommé est celui de *Kindt*. Les étoffes blanches doivent être *débarrassées* aussi complètement que possible de tout *apprêt*; il suffit pour cela de les faire bouillir dans l'eau distillée et de bien les laver. Les coupons sont desséchés, puis plongés dans l'acide *sulfurique anglais* pendant 1/2 minute ou 2 minutes suivant l'épaisseur du tissu; ils sont ensuite lavés avec de l'eau, frottés un peu entre les doigts, puis placés dans une solution étendue d'ammoniaque (pour enlever complètement l'acide sulfurique qui pouvait y être encore adhérent) et enfin desséchés.

Les fils de coton se dissolvent sous forme d'une masse gélatineuse, et ils en sont enlevés par le lavage et le frottement.		Les fils de lin n'éprouvent pas d'altération, ou bien ils sont seulement un peu attaqués.
--	--	---

Il est d'une grande importance que l'apprêt soit enlevé aussi complètement que possible, parce que sans cette précaution l'essai ne réussit pas; le résultat dépend aussi beaucoup du temps pendant lequel on laisse le tissu plongé dans l'acide.

2° Avec une solution alcoolique de *garance* ou de *cochenille* (préparée en arrosant 1 partie de la matière colorante pulvérisée avec 20 parties d'esprit-de-vin d'un poids spécifique de 0,847 [33° Baumé], et en laissant reposer dans un lieu chaud pendant 24 heures), dans laquelle on place les tissus à essayer, on obtient

a. — *Teinture de cochenille.*

une coloration rouge clair pour le coton.		une couleur violette pour la fibre de lin.
---	--	--

b. — *Teinture de garance.*

une coloration jaune clair pour la fibre de coton.		une couleur jaune-rouge sale ou jaune-orange pour la fibre de lin.
--	--	--

Cet essai est encore moins certain que le premier; d'après *Schacht*, il y a des fibres de lin qui ne se colorent pas en jaune-rouge avec la teinture de garance. La coloration du lin est surtout basée sur ce fait, que la substance incrustante qui adhère ordinairement aux fibres de cette matière absorbe facilement la couleur.

Böttger recommande de placer pendant quelques instants un petit morceau du tissu effilé de trois côtés d'abord dans une solution contenant 1 gramme de fuchsine pour 100 d'esprit-de-

vin, de le retirer et de l'arroser avec de l'eau de source jusqu'à ce que le liquide s'écoule clair, enfin de le mettre pendant 1-3 minutes dans une petite capsule avec de l'ammoniaque ordinaire, sous l'influence de ce réactif

les fibres du coton sont rapidement | les fils de lin paraissent d'un beau
décolorées. | rouge rose.

3° *Frankenheim* et *Leykauf* recommandent de plonger le coupon de tissu, blanchi et débarrassé de l'apprêt, dans de l'*huile d'olive*.

Les fils de coton doivent rester | Les fibres de lin deviennent trans-
blancs et opaques. | lucides et semblables à du papier
huilé.

Cet essai est très-simple, et il est très-convenable pour les étoffes blanchies qui sont dépouillées d'apprêt.

Vincent a indiqué l'*acide azotique concentré* pour distinguer les fibres du *phormium tenax* d'avec le lin ou le chanvre; cette matière textile est employée depuis quelque temps dans plusieurs branches de l'industrie, et principalement pour la fabrication des cordes. Les fibres du *phormium tenax* se colorent en beau rouge sous l'influence de ce réactif, ce qui n'a pas lieu pour les fibres de lin. Les autres réactions employées par *Vincent* sur le chanvre et sur le lin ne peuvent être appliquées qu'à des tissus non blanchis, et comme la manière dont le rouissage a été fait a une trop grande influence, elles donnent des résultats encore plus incertains.

§ 173. L'examen à l'aide du *microscope* ne sert pas seulement pour compléter ou pour contrôler les méthodes d'essai chimiques, mais dans la plupart des cas il fournit des résultats plus certains que ces dernières, notamment lorsqu'on emploie en même temps des réactions microchimiques.

Un bon instrument qui donne des grossissements allant jusqu'à 200 diamètres est tout à fait suffisant pour des recherches de ce genre.

Parmi les fibres nommées plus haut, c'est la *soie* qui offre la structure la plus simple. Conformément à son mode de production (elle est séparée d'un suc jaune pâle sécrété par deux poches tubulaires que porte la chenille, et elle sort à travers deux ouvertures sous forme de fils non interrompus), elle est constituée par des *filaments doubles, solides, pleins et réfractant*

uniformément la lumière. Souvent on aperçoit une sorte de bordure irrégulière ayant un pouvoir réfringent différent, et formée par la couche extérieure de la fibre, mais celle-ci paraît tout à fait lisse lorsque cette bordure est enlevée. Les fils des cocons qui sont les plus rapprochés de la paroi interne sont

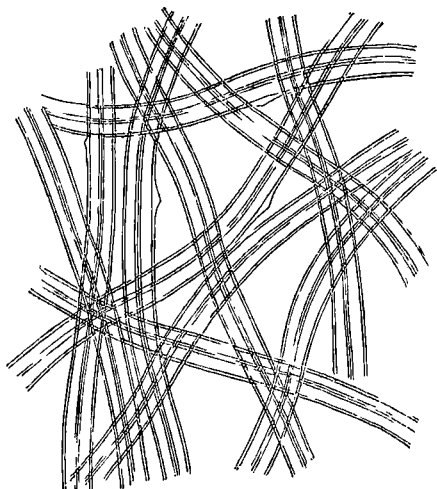


Fig. 92.

souvent $\frac{1}{3}$ environ plus fins que les autres. La coupe transversale des fils des cocons n'est pas ronde, mais elle présente une surface limitée par des angles obtus dont l'ouverture est indéterminée.

Figure 92 : une couche des fils qui composent un cocon.
Figure 93 : coupe transversale à travers un cocon.

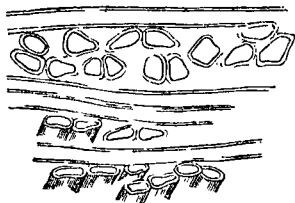


Fig. 93.

L'acide sulfurique anglais, l'ammoniaque de cuivre et la solution de potasse caustique font d'abord gonfler les fils de soie et ils finissent par les dissoudre.

La laine n'est pas constituée par de la substance cornée en forme de tube, mais elle est formée par de nombreuses granu-

lations ou vésicules imbriquées les unes sur les autres de manière à donner à l'ensemble l'aspect d'un cylindre ; ces vésicules continuellement renouvelées se meuvent toujours en avant, et leur contenu d'abord mou se solidifie peu à peu ; serrées fortement les unes sur les autres elles deviennent anguleuses, elles s'aplatissent, et celles qui sont placées à l'extérieur forment une sorte d'écorce écailleuse, dans laquelle les petites écailles semblables à celles d'une pomme de pin ont des bords faisant saillie par en haut. Les vésicules intérieures qui n'entrent pas dans la composition de l'écorce écailleuse forment des cordons fibreux qui, notamment dans les poils des grosses laines, peuvent avoir l'aspect d'un tube entouré par une écorce. La coupe transversale des poils de la laine du mouton est un peu elliptique.

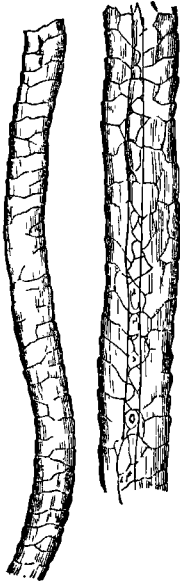


Fig. 94.

Figure 94 : grosse laine du mouton. Figure 95 : laine mérinos de Saxe ; toutes deux grossies 400 fois.

L'acide sulfurique anglais mis en contact avec le poil de la laine désagrège sa surface en lui donnant

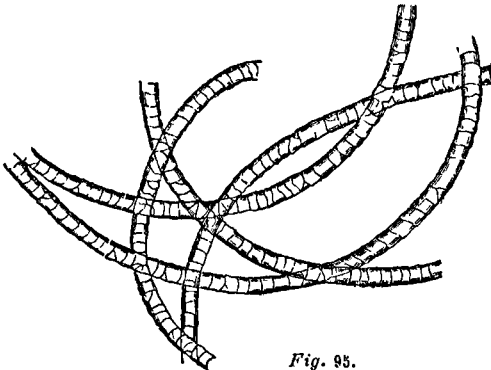


Fig. 95.

un aspect rugueux. La solution de potasse caustique agit d'une

manière analogue, et elle dissout les fibres lorsqu'on vient à chauffer.

Les fibres de *lin* et de *chanvre* sont les cellules épidermiques longitudinales de ces plantes; elles paraissent rondes, élargies dans certains endroits (voyez figure 96), et elles ont des parois plus épaisses que les fibres du coton; celles-ci sont beaucoup plus courtes, leurs parois sont plus minces, elles ne sont cylindriques que lorsqu'elles sont récemment formées, mais quand elles sont parvenues à maturité elles sont aplaties et ordi-

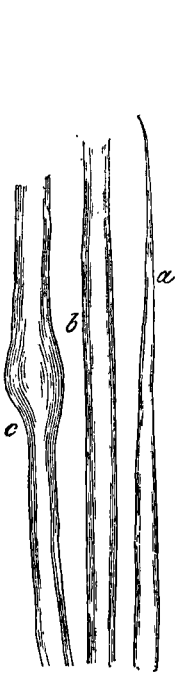


Fig. 96.

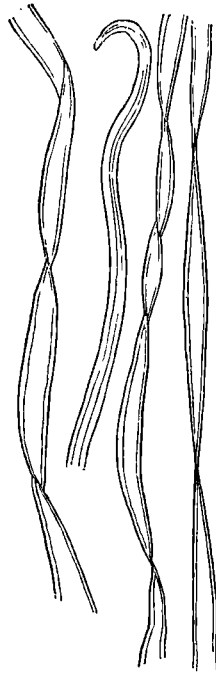


Fig. 97.

nairement enroulées sur elles-mêmes en forme de vis, figure 97.

Ces trois sortes de fibres sont colorées en bleuâtre par l'action de l'iode et de l'acide sulfurique, et elles se montrent sous

forme de rubans enroulés en spirale ou en anneau; la fibre du chanvre produit ce phénomène avec moins d'intensité que le lin et le coton.

Celui qui voudra se servir de cette méthode de recherche fera bien de s'exercer en observant avec exactitude des fibres de lin ou de coton véritables.

Lorsqu'on introduit des fibres de lin ou de coton dans de l'ammoniaque de cuivre, elles se gonflent d'abord dans certains endroits et finissent par former une gelée.

Remarque. L'opuscule de H. Schacht: Die Prüfung der im Handel vorkommenden Gewebe durch das Mikroskop und die chemische Reagentien (Essai des tissus qui se rencontrent dans le commerce à l'aide du microscope et des réactifs chimiques), donne des indications très-complètes au sujet des recherches de ce genre.

§ 174. **Le papier** peut être essayé chimiquement sous plusieurs rapports.

1° Il peut s'agir de déterminer avec quelle substance il est collé. La teinture d'iode y produit des taches bleues, s'il a été préparé avec de l'empois d'amidon (colle végétale). Si dans le résidu de l'incinération on trouve une grande quantité d'alumine, cela indique que l'on s'est servi de savon de résine aluné. Pour savoir si le papier a été traité avec de la colle animale, on le coupe en fragments, que l'on fait bouillir avec de l'eau distillée, on filtre, on évapore le liquide filtré et l'on mélange celui-ci avec une infusion de noix de galle.

2° La coloration que l'on donne au papier peut aussi faire l'objet d'une recherche. En ce qui concerne cette question nous devons renvoyer au chapitre XVIII. Comme matières colorantes bleues on emploie le plus fréquemment : le bleu de Berlin (le papier est décoloré lorsqu'on le chauffe dans des solutions alcalines), l'outremer (décoloré par les acides), le smalt (résiste aussi bien aux acides qu'aux alcalis, il reste dans la cendre sous forme d'une masse bleue fusible), et l'indigo (décomposable par le chlore et l'acide azotique).

3° Souvent on mélange avec le papier ou bien on applique à sa surface des substances minérales en poudre. Ces matières restent dans la cendre et elles peuvent être recherchées qualitativement d'après les indications du chapitre III.

4° La meilleure manière pour reconnaître la nature des fibres qui composent le papier consiste à examiner au microscope un petit morceau de la substance préalablement ramollie dans

l'eau. La fibre est toujours déchirée et souvent fortement altérée; cependant avec un peu d'exercice on peut reconnaître si l'on a employé pour la préparation du papier, du coton ou du lin (ou du chanvre), ou bien (ce qui est le plus ordinaire) les deux fibres à la fois. On peut découvrir de la même manière le bois ou la paille.

5° Des papiers de peu de valeur sont quelquefois préparés en introduisant dans la pâte de vieilles tapisseries, de vieux papiers marbrés ou de vieux papiers d'impression: Dans ces cas les substances colorantes se trouvent dans le papier. On a, par exemple, reconnu l'arsenic; le cuivre et le plomb, etc., s'y rencontreront même souvent. On peut découvrir le premier en faisant bouillir le papier coupé dans de l'acide chlorhydrique, et en introduisant le liquide dans l'appareil de *Marsh*; on trouvera les derniers dans la cendre d'après les méthodes indiquées chapitre III.

CHAPITRE XXXIV

SUBSTANCES TANNIFÈRES

§ 175. Il est désirable de posséder un moyen d'essai à l'aide duquel on puisse arriver à connaître aussi approximativement que possible, la richesse en principe actif (*en acide tannique*), aussi bien de nos substances tannifères indigènes dont le prix s'élève tous les jours, que des produits exotiques, qui sont de plus en plus employés dans l'industrie, c'est-à-dire de la noix de galle ordinaire, de la galle dite de Chine, du bablah (galle des Indes), du dividivi (fruit du *Cæsalpinia coriaria*), des myrobolans, de la vallonée (gallons du Levant), du cachou, etc.

L'acide tannique, qui est facilement soluble dans l'eau, est précipité assez complètement de sa dissolution par différents moyens; tels sont l'acide sulfurique, plusieurs sels et la solution de gélatine. Deux chimistes, *Meunier* et *Warington*, qui se sont occupés de la question du dosage de l'acide tannique au point de vue technique, se sont décidés pour la solution de gélatine.

Warington avait proposé d'opérer par la méthode volumétrique,

mais plus tard *G. Müller* trouva qu'une détermination exacte de la richesse en acide tannique n'était pas possible en suivant cette voie, parce que le précipité est toujours long à se séparer, et qu'ordinairement la solution reste trouble. *Müller* est parvenu à obvier à cet inconvénient en ajoutant un peu d'alun à la solution de gélatine, et des chimistes de valeur ont reconnu que son procédé méritait d'être recommandé.

Il prépare la solution de gélatine avec 5^{gr},22 de colle-forte de bonne qualité complètement soluble dans l'eau, et 170^{gr},5 d'eau distillée; il chauffe au bain-marie et il ajoute 1^{gr},305 d'alun en poudre. Lorsque tout est dissous, on conserve le liquide dans des flacons bien bouchés que l'on place dans un lieu sombre.

Pour exécuter une expérience, on arrose 4,5 à 9 grammes de la substance tannifère avec une quantité d'eau distillée suffisante pour la couvrir complètement, et l'on fait bouillir dans une capsule de porcelaine; on répète cette opération 3 ou 4 fois, on introduit le liquide avec le résidu dans un gobelet de verre et on laisse refroidir. Dans la liqueur refroidie on verse goutte à goutte la solution de gélatine. Aussitôt que la réaction approche de sa fin, on doit procéder avec beaucoup de précaution à une nouvelle addition de solution de gélatine; il faut toujours agiter avec soin, afin que le précipité se réunisse en masse, ce qui est facilité par la présence du résidu ligueux solide que l'on a laissé dans l'extrait; il faut, enfin, remplir deux verres de montre avec la solution claire, puis dans l'un faire tomber une goutte de solution de gélatine, et dans l'autre un peu d'acide tannique; on apprend de cette manière si l'on a versé assez ou au contraire trop de solution de gélatine.

Maintenant, on peut rapporter la richesse des produits à essayer à celle d'une matière tannifère que l'on choisit comme substance normale. On détermine, par exemple, la quantité de solution de gélatine qu'il faut employer pour une noix de galle de très-bonne qualité, et l'on admet celle-ci = 100, de telle sorte qu'on arrive à connaître au moyen d'une proportion à combien de centièmes de la richesse de la noix de galle correspond celle de la substance en question.

Müller a aussi recherché de cette manière la quantité absolue du tannin pur. Il a trouvé que pour 5 parties en poids de tannin, il fallait employer 155 parties en poids de la solution alumineuse de gélatine. Il détermine le poids de cette dernière en

en pesant une portion avant l'expérience et en pesant de nouveau lorsque celle-ci est terminée.

Pendant cette manière d'exprimer le résultat de l'analyse aurait besoin d'être revue; l'autre, qui permet de comparer les valeurs des différentes matières, pourrait être tout à fait suffisante pour la pratique.

§ 176. D'après *H. Fleck*, le procédé suivant doit donner des résultats plus exacts. Il repose sur ce fait, que l'acide tannique de même que l'acide gallique sont précipités complètement de leurs dissolutions par l'acétate neutre de cuivre, et qu'en outre le gallate de cuivre est soluble dans le carbonate d'ammoniaque, tandis que le tannate de cuivre reste sous forme de résidu insoluble. On peut, par conséquent, en se basant sur ces réactions, déterminer aussi bien l'acide tannique que l'acide gallique. L'opération consiste à doser l'oxyde de cuivre en procédant comme il suit. La solution acétique de l'oxyde de cuivre est titrée. Pour la préparer on dissout du verdet cristallisé, on le fait cristalliser de nouveau et l'on dissout les cristaux incomplètement desséchés dans 25 fois leur poids d'eau distillée. On fait bouillir avec de l'eau environ 1 gramme de la matière tannifère, on filtre, on lave le filtre avec de l'eau bouillante et l'on ajoute de l'eau jusqu'à ce que le liquide filtré et l'eau de lavage mesurent 100 centimètres cubes. On prend pour l'essai 25 centimètres cubes de cette liqueur, que l'on mélange avec 10 centimètres cubes de la solution d'acétate de cuivre; on fait bouillir, on filtre et on lave le précipité. Le liquide filtré sert pour la détermination de l'oxyde de cuivre qui n'est pas passé dans le précipité. En retranchant cette quantité du contenu total de la solution titrée de cuivre, on arrive à connaître la proportion qui est contenue dans le précipité. On dira plus bas comment s'exécute le dosage du cuivre. On aurait de cette manière déterminé le cuivre des précipités réunis de l'acide tannique et de l'acide gallique.

On détermine chaque acide en particulier en procédant comme il suit. On mélange également avec 10 centimètres cubes de solution de cuivre 25 autres centimètres cubes de la dissolution de la matière tannifère, mais on ajoute en même temps un excès de carbonate d'ammoniaque, on fait bouillir et l'on filtre. Le liquide filtré contient par conséquent l'acétate de cuivre non décomposé et le gallate de cuivre. En retranchant la quantité d'oxyde de cuivre que l'on y a trouvée de la proportion ren-

fermée dans la solution titrée de cuivre, on arrive à connaître la quantité de l'oxyde métallique qui s'est combiné avec l'acide tannique. En retranchant l'oxyde de cuivre déterminé dans l'expérience précédente de celui obtenu dans la seconde, on apprend à combien s'élève la quantité combinée à l'acide gallique. Si l'on ne veut déterminer que l'acide tannique, on peut négliger complètement la première expérience.

Le dosage du cuivre se fait par l'analyse volumétrique. On mélange la liqueur qui contient ce métal avec un excès de carbonate d'ammoniaque, on ajoute 2 gouttes d'une solution de prussiate jaune de potasse et, à l'aide d'une burette, on verse goutte à goutte une solution titrée de cyanure de potassium (qui doit être exempte de cyanure de fer et de potassium), jusqu'à ce que la solution de cuivre, d'abord bleue d'azur, puis rouge, paraisse tout à fait incolore.

La détermination du titre de la solution de cyanure de potassium peut être effectuée avec une dissolution de cuivre dont la richesse est connue. On dissout 1 gramme de cuivre pur (précipité à l'aide de la pile) dans un mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique, et l'on étend avec de l'eau de manière à faire 1 litre, de telle sorte que chaque centimètre cube de liquide contient 1 milligramme de cuivre. On mesure exactement environ 10 centimètres cubes de cette liqueur, on les mélange avec un excès de carbonate d'ammoniaque, puis avec 2 gouttes de solution de prussiate de potasse et l'on verse goutte à goutte au moyen d'une burette la solution de cyanure de potassium, jusqu'à ce que le liquide soit incolore. On apprend ainsi combien de centimètres cubes de la solution de cyanure de potassium sont employés pour 10 milligrammes = 1 centigramme de cuivre, et l'on possède le moyen pour déterminer la richesse de toute solution de cuivre. Maintenant on peut en étendant la solution acétique de cuivre (ou la solution de cyanure de potassium) faire en sorte qu'il y ait un rapport simple entre elle et la solution de cyanure de potassium, et les conserver toutes les deux pour les usages ultérieurs en ayant soin d'en déterminer le titre de temps en temps. (Cette méthode de dosage du cuivre dont la précision est contestée, peut aussi être remplacée par une autre, voyez chap. XI).

Au moyen de la quantité de cuivre trouvée on peut, en se basant sur les remarques suivantes, calculer la richesse en tan-

nin (abstraction faite des différentes modifications du tannin qui ne sont encore que peu connues).

Fleck trouva qu'à 1 gramme de tannin pur correspondaient 0^{gr},568 de cuivre, ou que chaque quantité de 0^{gr},00568 de cuivre était = 1 p. 100 de tannin, si l'on avait pris pour l'essai 1 gramme de substance tannifère; il trouva en outre que 0^{gr},875 de cuivre pur représentaient 1 gramme d'acide gallique, ou, si l'on avait opéré avec 1 gramme de matière tannifère, que 0^{gr},00875 étaient = 1 p. 100 d'acide gallique.

Handtke emploie comme corps précipitant une solution acétique de peroxyde de fer, qui a été mélangée avec un excès d'acide acétique et une dissolution d'acétate de soude; on mélange, par exemple, 16 grammes d'une solution aussi concentrée que possible d'acétate de peroxyde de fer, on ajoute au mélange son poids d'acétate de soude cristallisé et avec de l'eau on étend de manière à faire 1 litre de liquide. Au moyen d'une solution claire d'acide tannique pur dont la richesse est connue on détermine le titre de cette solution étendue avec de l'eau.

Dans ce but, on dissout dans de l'éther aqueux de l'acide tannique ordinaire, on filtre la couche inférieure de la dissolution étendue avec de l'eau, on évapore à sec le liquide filtré et on dessèche complètement à 100° C. Cette préparation donne une solution claire. On pèse 0^{gr},5, que l'on dissout dans 100 centimètres cubes d'eau distillée; on verse 5 centimètres cubes de cette dissolution dans un verre placé sur une base blanche, on y laisse couler lentement la solution du sel de fer jusqu'à ce qu'il se soit formé un précipité compacte et que la liqueur soit redevenue claire et presque incolore. On répète l'expérience et l'on note le titre sur le flacon lui-même. A la faveur de l'acide acétique en excès, la solution de fer peut rester pendant longtemps sans éprouver aucune altération, et elle a la propriété, lorsqu'elle est ajoutée en proportion suffisante, de donner dans la solution de l'acide tannique un précipité qui se sépare facilement.

Si l'on veut essayer des substances tannifères, on en pèse 1-3 grammes suivant leur richesse, on fait bouillir avec de l'eau et l'on filtre; on étend à 150 centimètres cubes et l'on prend pour l'expérience une partie aliquote de ce liquide. Il est vrai que des solutions qui à côté de l'acide tannique renferment de l'acide gallique, donnent également lieu à la séparation du précipité, cependant ce phénomène se produit avec moins de facilité.

§ 177. *La solution titrée du tartre émétique* (tartrate d'antimoine et de potasse), a été proposée par *Gerland*, pour la détermination de l'acide tannique au moyen de l'analyse par précipitation. Ce n'est que lorsqu'elle a été mélangée avec une solution de chlorhydrate d'ammoniaque qu'elle donne un précipité se séparant avec facilité. Les autres substances qui se rencontrent dans les infusions des matières tannifères ordinaires ne produisent pas de précipités avec la solution du tartre émétique.

Une dissolution qui dans 1 litre contient 2^{gr},529 de tartre émétique desséché à 100° centigrades, est exactement assez concentrée pour que 1 centimètre cube précipite 0^{gr},005 d'acide tannique dissous ($\text{KO}, \text{Sb}^2\text{O}^3, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10} + \text{C}^8\text{H}^2\text{O}^{10} = \text{Sb}^2\text{O}^3, \text{C}^8\text{H}^2\text{O}^{10} + \text{K}^2\text{O}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}$). On fait un extrait d'une quantité pesée de la matière tannifère, on prend pour l'expérience une partie aliquote de cet extrait, et l'on y verse la solution titrée de tartre émétique jusqu'à ce qu'une nouvelle addition n'y produise plus de précipité.

Les procédés volumétriques décrits donnent, lorsqu'on les exécute avec soin, des résultats suffisamment précis, et bien plus exacts que ceux que l'on obtient avec quelques autres méthodes proposées dans ces derniers temps, par exemple, avec la méthode aréométrique ou avec la méthode colorimétrique, ou bien avec celle qui repose sur la détermination des volumes d'oxygène qui sont absorbés par une solution alcaline de tannin.

CHAPITRE XXXV

MATIÈRES COLLANTES (GÉLATINE, COLLE-FORTE, COLLE DE POISSON, GOMME, BLANC. D'ŒUF).

§ 178. *Gélatine, colle-forte.*

Schattenmann indique, pour l'essai de la colle-forte, un procédé qui repose sur cette hypothèse, qu'un certain poids de substance gélatineuse pure est capable de s'unir à une quantité d'eau déterminée, et que sous ce rapport il existe des différen-

ces essentielles entre les diverses sortes de colles-fortes du commerce, que ces dernières retiennent des quantités différentes d'eau en partie combinée chimiquement, ou n'y adhèrent que mécaniquement, en d'autres termes qu'elles consistent en un mélange de gélatine avec des proportions d'eau plus ou moins considérables.

Schattenmann pèse une certaine quantité de colle-forte, il la place dans de l'eau froide dont la température ne doit pas s'élever au-dessus de 12° centigrades, au bout de 24 heures il décante l'eau non absorbée et il pèse la gelée. Avec une très-bonne espèce de colle-forte (gélatine blanche préparée avec des os), on obtient une gelée dont le poids est treize fois plus considérable que celui de l'échantillon pris pour l'expérience, avec une espèce un peu moins bonne, la gelée pèse dix fois plus que l'échantillon essayé, et lorsqu'on a affaire à une espèce inférieure la quantité mise au contact de l'eau acquiert un poids seulement six fois plus grand. En même temps il faut faire attention à la *consistance* de la gelée formée : la gelée qui avec une grande richesse en eau est la plus solide, indique que la colle-forte qui l'a fournie est de très-bonne qualité.

Schattenmann fait en outre deux observations qui sont importantes pour juger de la qualité d'une colle-forte, il dit 1° que les espèces épaisses sont toujours fortement hydratées, et 2° que la colle-forte dissoute deux fois et soumise à une nouvelle dessiccation sèche plus complètement et, lorsqu'on la redissout, elle possède la propriété de s'unir avec l'eau à un degré plus élevé que celle obtenue par une seule dessiccation.

Il est à remarquer que les colles-fortes préparées avec des peaux, deviennent très-molles en absorbant des quantités d'eau même peu considérables, et elles ne peuvent pas être pesées commodément, tandis que la colle d'os et les gélatines conservent une consistance suffisante pour cette opération. Par conséquent la manière dont les colles-fortes se comportent au contact de l'humidité fournit déjà un renseignement sur l'origine de ces substances.

Ce moyen n'est pas du tout exact, et il ne donne aucune indication sur ce qu'il est essentiel de savoir au sujet d'une colle-forte, c'est-à-dire sur le degré de la *force adhésive* de celle-ci. Pour expérimenter cette propriété *Veidensbusch* a indiqué un procédé qui consiste à imbiber avec une solution de colle-forte un cylindre de gypse d'une structure bien uniforme, à dessé-

cher celui-ci, et à déterminer la force qui est nécessaire pour le briser. La préparation du cylindre demande du temps, les résultats que l'on obtient en le brisant, laissent à désirer sous le rapport de la concordance, et l'on a besoin pour les expériences d'un appareil particulier qui ne peut pas être employé dans d'autres circonstances, de telle sorte qu'on en est à désirer de découvrir un essai chimique à l'aide duquel on puisse déterminer la qualité de la colle-forte.

On trouve dans quelques espèces de colle de l'acétate neutre de plomb, on a même observé la présence du sulfate de la même base dans la colle-forte dite de Russie. On reconnaîtra ces deux corps en dissolvant la matière, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution et en agitant. D'ailleurs le sulfate de plomb se déposera au fond du vase dans la solution étendue et maintenue chaude.

On prépare la *colle liquide*, en mélangeant une solution de gélatine avec de l'acide azotique (la solution d'indigo est décolorée par ce liquide), ou avec de l'acide acétique et un peu d'alun (ce dernier se trouve dans le résidu de l'incinération, l'acide acétique dans le produit de la distillation de la colle préalablement étendue).

§ 179. Colle de poisson (*ichthyocolle*).

D'après *Redwood* et *Letheby*, on rencontrerait maintenant fréquemment la colle de poisson falsifiée de la manière suivante : entre les lames de cette substance on place des feuilles de gélatine et on roule le tout ensemble, ou bien on plonge dans une solution concentrée de gélatine la vessie encore humide et ensuite on la dessèche.

Les deux observateurs avancent que la colle de poisson non falsifiée donnerait moins de cendre (tout au plus 0,9 p. 100, d'après *Letheby*) que celle qui est falsifiée (laquelle fournirait 1,5 p. 100 de cendre). La gélatine peut contenir jusqu'à 4 p. 100 de cendre, de telle sorte que lorsque cette substance est mélangée avec la colle de poisson, sa richesse plus grande en matières minérales peut être facilement reconnue. Lorsqu'on chauffe avec de l'eau la colle de poisson falsifiée, elle donne une odeur de gélatine parfaitement reconnaissable, celle qui n'est pas falsifiée ne dégage qu'une odeur caractéristique de poisson ou d'algue.

§ 180. Gomme.

La gomme naturelle de même que la gomme artificielle

(dextrine, leïocome), qui sont fréquemment employées dans l'impression des tissus pour l'épaississement des mordants et des couleurs, doivent, d'après les indications de *Sacc*, être essayées de la manière suivante.

Parmi les espèces naturelles, on se sert pour l'usage qui vient d'être indiqué, 1° de la gomme arabique, 2° de la gomme du Sénégal, et 3° de la gomme salabreda. Les deux premières sont dures, assez transparentes, et elles se rencontrent sous forme de gros morceaux ; la gomme du Sénégal attire plus fortement l'humidité que la gomme arabique, elle est en morceaux plus gros que celle-ci, et elle est ordinairement plus foncée. La gomme arabique reste sèche et dure ; conservée dans un lieu sec, elle se dissout facilement, et elle donne des solutions moins acides que la gomme du Sénégal. La gomme salabreda est plus transparente que les autres, elle se rencontre sous forme de petits rubans contournés, et elle donne une dissolution qui est d'abord tout à fait incolore, mais qui brunit promptement.

Pour reconnaître un mélange de *cérasine* avec ces espèces de gommes qui renferment de l'arabine, on dissout la substance, on étend et l'on filtre ; si la *cérasine* est présente, elle reste sur le filtre.

La qualité d'une espèce de gomme dépend de plusieurs circonstances :

1° Elle ne doit pas altérer les couleurs délicates, ni affaiblir les mordants ;

2° Elle ne doit pas se coaguler avec certaines couleurs ;

3° Elle doit donner une solution aqueuse aussi épaisse et aussi visqueuse que possible.

1. On essaye l'action de la gomme sur le rose de cochenille pour laine ; on prend pour cela :

1 litre d'une décoction de cochenille ammoniacale préparée
avec 30 grammes de cochenille et 1 litre d'eau,
24 grammes d'alun pulvérisé,
16 — d'acide oxalique et
375 — de gomme pulvérisée.

On passe la couleur à travers un tamis de soie, on imprime sur laine, on fixe à l'aide de la vapeur, et on lave ; la teinte obtenue doit être rose tendre *sans reflet jaune*.

Pour rechercher si la gomme affaiblit les mordants, on fait un mélange de 1/32 de litre d'acétate d'alumine (540 grammes

d'alun pour 1 litre d'eau), de 15/32 de litre d'eau et de 250 grammes de gomme en poudre, on fait bouillir, on agite, et on laisse refroidir; avec ce mordant on imprime un morceau de tissu, au bout de 24 heures on lave, puis on teint en garance, et on passe dans le bain de savon. La gomme de bonne qualité donne une couleur rose; souvent celle qui est très-acide ne donne pas du tout cette nuance.

2. Certains sels de plomb et le cachou coagulent facilement la gomme; la méthode d'essai de *Sacc* est la suivante: on mélange

135	grammes de cachou en petits morceaux,
127	— de vinaigre de bois,
360	— d'eau,

on fait dissoudre le cachou, puis on ajoute 90 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque et 97 grammes d'acétate de chaux à 15° *Baumé*; on verse la dissolution sur 250 grammes de gomme, on agite, on laisse refroidir, et enfin on verse 37 grammes d'une solution d'azotate de cuivre à 50° *Baumé*. Si le mélange passé à travers un tamis n'est pas coagulé au bout de 24 heures, la gomme essayée est de bonne qualité.

3. L'essai du pouvoir épaississant est le plus difficile à effectuer.

Sacc rejette, comme donnant des résultats erronés, le viscosimètre en usage, lequel n'est autre chose qu'un entonnoir muni d'un étroit orifice d'écoulement; la viscosité n'est pas en raison inverse du temps de l'écoulement à travers l'orifice de l'entonnoir, comme il l'a vu en opérant sur des mélanges d'une solution de gomme avec de l'eau. La température exerce aussi une trop grande influence sur la consistance du mélange. L'auteur remplace cet instrument infidèle par l'aréomètre. Ses expériences lui ont appris que, si la détermination est faite entre 10 et 15° centigrades, chaque quantité de 20 grammes de gomme dans 1 litre d'eau correspond à 1° *Baumé*, quo cependant l'aréomètre ne peut convenir que si la quantité de gomme ne s'élève pas au-dessus de 200 grammes par litre d'eau. *Schlumberger* objecte que les indications de l'aréomètre sont également influencées par la température, et qu'il ne peut pas être employé lorsque des couleurs ou des mordants sont déjà mélangés avec la solution gommeuse, mélange dont on a souvent à essayer la consistance. On obtient de meilleurs résultats

avec un autre viscosimètre, qui consiste en un cylindre de fer-blanc de 0^m,09 de hauteur et 0^m,045 de diamètre; cet instrument est muni d'un fond plat dans le milieu duquel est pratiquée une ouverture de 4 millimètres de large. Au-dessous du fond est suspendu un poids fixé au cylindre au moyen d'un fil de laiton, et qui est destiné à maintenir l'appareil dans une position verticale lorsqu'il est plongé dans la solution à essayer. Quand on place ce viscosimètre sur un liquide, il s'y enfonce d'autant plus lentement que celui-ci est plus épais, et d'après le temps qui s'écoule jusqu'à ce que le cylindre se soit complètement rempli par l'ouverture étroite qu'il porte à son fond, on peut très-bien tirer une conclusion sur la viscosité de la solution essayée.

La *gomme arabique* est quelquefois blanchie avec de l'*acide sulfureux*. Dans ce cas la solution de la gomme, mélangée avec une dissolution de cochenille ammoniacale, décolore cette dernière, parce qu'elle a retenu une petite quantité d'acide sulfureux.

Lorsqu'il s'agit de décider si une solution contient de la gomme arabique ou de la dextrine, on peut se servir dans ce but des réactions intéressantes (découvertes par *Günsberg*), que fournissent ces deux corps en présence d'une solution acide de blanc d'œuf. Si l'on mélange du blanc d'œuf avec *un peu* d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique et beaucoup d'eau, ou bien avec une quantité quelconque d'un acide organique (la liqueur ne se trouble ni dans l'un ni dans l'autre cas), puis si l'on ajoute un peu de solution de dextrine, il se forme un précipité qui augmente, jusqu'à ce que tout le blanc d'œuf soit séparé. Si la séparation est complète, une nouvelle addition de solution de dextrine dans le liquide filtré ne produit plus de précipité, mais si l'on avait ajouté un excès de solution de dextrine, un précipité prend encore naissance dans la liqueur filtrée, lorsqu'on vient à y verser un peu de solution acide de blanc d'œuf.

La solution de gomme arabique se comporte autrement au contact de la solution de blanc d'œuf; elle produit également dès le principe un précipité, mais celui-ci disparaît promptement si l'on ajoute un peu plus de solution gommeuse, et cette liqueur éclaircie se trouble aussitôt qu'on la soumet à l'action de la chaleur.

§ 181. Blanc d'œuf.

Le blanc d'œuf desséché, qui sert dans l'impression des tissus, est fréquemment falsifié et altéré par des impuretés. On y a trouvé : des coquilles d'œuf, de l'albumine coagulée, de la caséine, de la gomme, de la gélatine. En dissolvant et en laissant reposer ou en filtrant, on peut séparer les coquilles d'œuf et l'albumine coagulée. La plus grande partie de la caséine restera aussi sous forme de résidu insoluble. Si l'on mélange la dissolution avec un peu d'acide, et si l'on chauffe doucement, la caséine se sépare complètement. Si l'on élève la température jusqu'à 70° centigrades, l'albumine se coagule. La gélatine et la gomme restent dans la dissolution (l'albumine en se coagulant entraîne certainement une partie de ces corps). On peut de celle-ci séparer la gélatine avec une solution de tannin, et la gomme avec de l'alcool. Il est évident que l'on peut en opérant ces séparations, comme il vient d'être dit, déterminer aussi la quantité de chacun des corps précipités, mais en même temps on doit s'attendre à ce que ces déterminations seront incertaines et demanderont du temps à cause de la dessiccation des substances séparées.

Un essai effectué de cette manière conduirait toujours à des résultats tout aussi satisfaisants qu'une méthode qui consiste à doser l'albumine au moyen d'une solution de caméléon, et pour laquelle on admet que ce dernier liquide agit sur les substances nommées précédemment avec moins d'énergie que sur l'albumine.

L'albumine du sang se distingue de l'albumine de l'œuf par sa couleur trouble, et l'albumine de poisson (de raie) par son odeur particulière.

CHAPITRE XXXVI

ENGRAIS.

§ 182. Pour tous les engrais, naturels ou artificiels, la valeur dépend de la richesse : 1° en *sels de potasse* et en *sels de soude* ; 2° en *phosphates*, et 3° en *azote*. Pour ce dernier corps il n'est pas indifférent qu'il se trouve dans telle ou telle combinaison, c'est-

à-dire qu'il fasse partie de matières organiques non encore décomposées (par exemple, de fibres musculaires, de gélatine, etc., qui avant de pouvoir agir sur la nutrition des plantes doivent se décomposer, se putréfier, et par conséquent n'exercer leur influence que peu à peu), ou bien qu'il constitue un élément de substances que l'on met au nombre des matières minérales. Il y a aussi de grandes différences entre les pouvoirs fertilisants de ces dernières, notamment en ce qui concerne les azotates et les combinaisons ammoniacales. Il n'y a qu'une analyse chimique complète qui puisse donner une notion suffisamment étendue sur la valeur agronomique des engrais, dont la composition est ordinairement très-compiquée; seulement, ce qui suffit dans la plupart des cas,—une détermination approximative de la valeur de ces corps,— peut être réalisé à l'aide de moyens simples.

Parmi les engrais qui ont besoin d'être essayés chimiquement, le *guano* peut être placé au premier rang, comme étant presque la seule substance de ce genre qui se trouve dans le commerce universel, et qui, à cause de son aspect, peut être soumise à de nombreuses falsifications, au sujet desquelles on a des renseignements suffisants.

Stöckhardt a indiqué, pour déterminer la valeur du *guano*, un procédé qui peut être exécuté presque sans appareil et sans connaissances chimiques, et comme il donne toujours quelques renseignements, nous ne devons pas le passer sous silence.

1° Il recommande de soumettre à la lévigation les espèces de *guano* qui sont grumeleuses et qui ont une composition visiblement hétérogène, dans ce but, on procède comme il suit : on pèse environ 50 grammes du *guano* à essayer, on les arrose avec de l'eau tiède, on agite fortement, et du dépôt plus grossier, on sépare par décantation la portion dissoute et toutes les particules plus fines en suspension dans le liquide; on dessèche le dépôt, on le pèse et l'on rapporte le poids à 100 parties du *guano* essayé. Quelques espèces de *guano* contiennent une assez grande quantité de pierres et de sable grossier.

2° Dans un lieu sec et chaud, on abandonne, pendant quelques jours, une quantité de *guano* à peu près aussi grande, afin de déterminer la perte de poids qui représente l'humidité; on calcule aussi celle-ci pour 100 parties.

3° On brûle dans une cuiller de fer 15 grammes du *guano* et

l'on pèse le résidu (la cendre, qui, pour de bonnes espèces, doit être gris-blanc et non rouge-jaune, et qui ne doit pas s'élever au-dessus de 33 p. 100). Dans cette opération, toutes les matières organiques et un élément très-important, les sels ammoniacaux, se volatilisent.

4° Dans un verre, on verse une petite quantité du guano à essayer, environ 4 grammes, on fait la même chose avec un poids égal d'une espèce reconnue comme de bonne qualité, puis on ajoute aux deux substances une pleine cuiller à café de chaux éteinte, on arrose avec de l'eau et l'on agite fortement; le meilleur guano dégagera une odeur d'ammoniaque plus forte que l'autre. Cet essai ne donne pas des résultats d'une grande exactitude.

5° On place sur un filtre de papier environ 15 grammes du guano desséché et on les arrose à plusieurs reprises avec de l'eau, de manière à ce que toute la partie soluble passe à travers le filtre; on dessèche le résidu, on en détermine le poids et on le calcule pour 100 parties. Pour de bonnes espèces, le résidu doit s'élever à environ 50 p. 100, pour de mauvaises, il pèse beaucoup plus. Les sels solubles, tels que le sel de Glauber, le sel marin, etc., ne se volatilisent pas. L'essai 3 est, par conséquent, un contrôle approximatif pour cette expérience, parce qu'un guano, qui contient beaucoup de substances solubles, peut aussi renfermer une grande quantité d'éléments volatils.

6° Lorsqu'on arrose un bon guano avec du vinaigre fort ou de l'acide chlorhydrique, il ne doit pas faire beaucoup effervescence. Si cela arrive, il est probable qu'il a été mélangé avec de la poudre de pierre calcaire.

Une autre méthode, qui, du moins en ce qui concerne la *richesse en azote*, donne à la question une solution tout aussi précise, a été indiquée par *Melsens*.

Pour déterminer l'*azote*, c'est-à-dire celui qui est contenu dans les sels ammoniacaux, il fait une solution assez concentrée de chlorure de chaux, il décante le liquide clair qui surnage le dépôt, il y ajoute un peu de chaux éteinte et il laisse de nouveau reposer le tout. Maintenant, il prend 1/4 de litre du liquide de nouveau clarifié et il le verse dans un flacon, pour lequel il a préparé d'avance un bouchon percé muni d'un tube de dégagement trois fois recourbé. On enveloppe dans du papier 1 gramme de guano pulvérisé, on le projette dans la solu-

tion de chaux et l'on unit rapidement le flacon avec le tube de dégagement. On recueille le gaz qui se dégage dans une éprouvette calibrée remplie avec de l'eau et renversée dans une cuve à eau, puis on en mesure le volume (en prenant la précaution de faire plonger, pendant la lecture, l'éprouvette aussi profondément qu'il est nécessaire, pour que le niveau de l'eau intérieure, et celui du liquide extérieur, se trouvent dans le même plan). La richesse en azote des guanos est proportionnelle aux volumes du gaz recueilli, et si l'on prend comme normale une espèce reconnue comme de bonne qualité, on obtient de précieux renseignements sur la valeur d'un guano que l'on soumet à cette expérience.

Ce procédé peut être appliqué avec quelque avantage dans certains cas particuliers. Mais il est beaucoup plus sûr de doser l'azote de la manière suivante :

a — On détermine, d'après le § 44, page 185, cette partie qui est contenue dans l'engrais sous forme d'ammoniaque ou de sel ammoniacal.

b — On détermine la richesse totale en azote d'après le chapitre XIX, page 453 ; si l'on retranche de la richesse totale l'azote qui se trouve à l'état de sel ammoniacal, on obtient cette partie qui est sous forme de substance organique (acide urique, etc.).

On peut aussi se servir pour le dosage de l'azote du guano et des principaux engrais de l'appareil proposé par *Bobierre*, et désigné sous le nom d'*ammonimètre* (fig. 98)¹. Cet appareil, qui

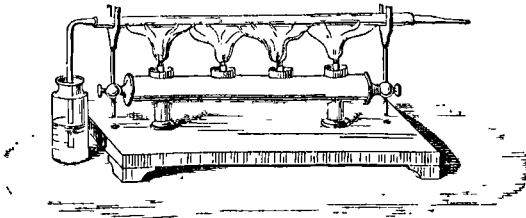


Fig. 98.

n'est qu'une modification de ceux décrits dans le chap. XIX, pour la détermination de l'azote à l'état d'ammoniaque, permet d'é-

¹ Cette figure est tirée de la « Notice sur les appareils de chimie, etc. » publiée par *M. J. Salleron*. (Note du traducteur.)

viter l'emploi des grilles à tubes, du charbon, des bouchons et des tubes à boules, en outre, il est d'une exécution rapide et il donne des résultats d'une exactitude suffisante pour les analyses commerciales.

On prend pour l'essai 2 décigrammes de l'engrais, si c'est du guano ordinaire, et 3 décigrammes, si c'est une matière moins azotée. On coude un tube de verre vert de 0^m,010 de diamètre, en l'étranglant un peu à l'endroit de la courbure. La longue branche de ce tube a 0^m,22 de longueur, et la plus courte 0^m,07. Après avoir nettoyé et séché l'intérieur du tube, on fait passer dans la partie étranglée un tampon d'amiante destiné à arrêter les substances solides, puis on introduit de la chaux sodée en poudre grossière, dans une longueur de 3 centimètres, et l'engrais pesé et finement pulvérisé avec une quantité de chaux sodée (voyez page 456), telle que le mélange occupe dans le tube une longueur 8-10 centimètres. Enfin, on ajoute de la chaux sodée contenant quelques cristaux d'acide oxalique, on ferme la longue branche du tube en l'étirant à la lampe, puis on l'enveloppe d'une feuille de cuivre gratté, afin qu'il ne se déforme pas. Le tube étant ainsi disposé, on le place sur deux supports verticaux fixés aux extrémités d'une lampe à alcool (voy. fig. 98), et l'on fait plonger la courte branche dans un flacon contenant de l'acide sulfurique normal. La lampe à alcool a la forme d'un cylindre et elle est munie de 4 becs; pour opérer la combustion, on allume successivement ces quatre becs, en commençant par celui qui est situé vers la partie antérieure de l'appareil. Lorsque la combustion est terminée, on évite l'absorption en brisant l'extrémité effilée du tube; on laisse refroidir, on lave la branche verticale avec de l'eau distillée et l'on titre le liquide contenu dans le flacon, à l'aide d'un alcali normal, et en procédant comme il est indiqué § 114, page 456.

Détermination des sels alcalins fixes.

Pour doser approximativement ces substances, on incinère une quantité pesée de guano, on détermine le poids total de la cendre, et l'on traite celle-ci avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien; on dessèche et l'on pèse le résidu. La partie dissoute peut, sans grande erreur, être considérée comme constituée par des sels alcalins.

S'il s'agit d'une détermination plus exacte, on procède d'après le § 44.

Phosphate de chaux. — On arrose avec de l'acide azotique

étendu le résidu du chauffage au rouge, traité avec de l'eau pour le débarrasser des alcalis ; il ne doit pas se produire, ou seulement très-peu, d'effervescence. Si la masse donne lieu à une vive effervescence, on doit conclure à une addition de carbonate de chaux. On peut déterminer ce corps en sursaturant avec de l'acide azotique normal et en titrant à l'aide d'un alcali.

Si l'effervescence n'est que peu intense, on dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique, et l'on filtre. On mélange la solution avec de l'ammoniaque, on rassemble le précipité, et, après l'avoir lavé, desséché, puis chauffé au rouge, on en détermine le poids. On peut, sans commettre une grande erreur, inscrire directement dans le résultat de l'analyse la quantité trouvée sous le titre de phosphate de chaux.

Si l'on désire déterminer l'acide phosphorique d'une manière tout à fait exacte, il faut procéder d'après le § 32, page 133, et calculer le phosphate de chaux, en se servant du poids de l'acide phosphorique trouvé. On rencontre dans les os 3 équivalents d'acide phosphorique pour 8 équivalents de chaux : on peut se baser sur ce rapport pour le cas qui nous occupe.

Pour déterminer la valeur du produit désigné sous le nom de *superphosphate de chaux*, lequel n'est autre chose que de la poudre d'os, ou de phosphate de chaux naturel, dont l'acide phosphorique est mis en liberté avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, ou plutôt qui est transformé en phosphate acide, c'est-à-dire en combinaison soluble, on devra effectuer, indépendamment du dosage de l'acide phosphorique, la détermination de l'humidité. On procédera au dosage de celui-là, d'après le chap. VI, § 32.

PREMIER APPENDICE

Des méthodes aréométriques

Parmi les propriétés physiques, qui permettent de tirer une conclusion sur la constitution chimique de plusieurs corps, la plus fréquemment employée est le *poids spécifique*, c'est-à-dire le poids d'une matière comparé avec celui d'une autre, occupant le même volume. C'est particulièrement pour l'essai des substances à l'état liquide, que la considération du poids spécifique a de l'importance, et c'est aussi pour ces mêmes corps que la densité est souvent appliquée à la détermination de la richesse. Comme on le sait, on compare ordinairement leur poids avec celui d'un égal volume d'eau distillée.

Il est indispensable d'être renseigné sur la nature des éléments de tous les liquides dont on veut connaître la richesse en se basant sur la détermination de la densité, et, en outre, il ne faut pas que ces substances renferment des matières étrangères exerçant une influence sur leur poids spécifique. L'essai qualitatif doit, par conséquent, être fait tout d'abord, ou bien on doit s'être assuré d'une autre manière si le liquide à examiner se trouve dans les conditions voulues.

Les instruments désignés sous le nom d'*aréomètres* sont ceux que l'on emploie le plus fréquemment pour les essais de ce genre, parce qu'ils sont les plus commodes, bien que moins exacts que les autres. Outre les aréomètres, on ne pourrait mentionner ici qu'un seul autre appareil, dont la construction soit très-facile.

Le *flacon de mille grains*¹ est un petit flacon de verre qui, or-

¹ C'est un flacon à densité qui contient 50 grammes d'eau distillée.
(Note du traducteur.)

dinairement, est muni d'un col un peu étroit, sur lequel est tracée une marque; quelquefois, il porte une deuxième ouverture, pour donner passage à l'air lorsqu'on verse le liquide; les bords de l'ouverture du flacon sont rodés, et celle-là peut être fermée exactement à l'aide d'une plaque de verre également rodée, ou bien l'appareil est muni d'un bouchon conique et soigneusement usé à l'émeri. Lorsqu'il est rempli exactement jusqu'à la marque ou jusqu'au bord de son orifice, ce flacon renferme 1000 parties en poids d'eau distillée à 4° centigrades. Cela veut dire que l'on divise en 1000 unités le poids de l'eau qui s'y trouve contenue. Mais on est muni d'une somme de poids plus considérable que celle qui est représentée par ces unités, et en outre d'une tare, pour le flacon vide (et le couvercle).

L'usage d'un appareil de ce genre, livré tout préparé par le mécanicien, est très-facile à concevoir. Lorsqu'on pèse le flacon exactement rempli avec un liquide quelconque, le poids trouvé indique immédiatement le poids spécifique du liquide, c'est-à-dire que l'on apprend combien il pèse, lorsque son volume égal d'eau distillée pèse 1000.

Si l'on veut renoncer à l'avantage de ne pas avoir à faire de calcul, on peut se servir, pour cette expérience, d'un flacon quelconque, qui réalise l'une des conditions indiquées précédemment, celle de pouvoir être rempli exactement, jusqu'à un point déterminé. On fait la tare de ce vase vide et bien desséché, et l'on note le poids (ce qu'il y a de plus simple, c'est de l'écrire avec le diamant sur le verre lui-même) d'eau qu'il renferme à une température moyenne déterminée. Après l'avoir rempli et pesé avec un autre liquide quelconque, il faut maintenant, à l'aide d'un petit calcul, rapporter le poids à l'eau prise pour unité, la densité de ce dernier liquide étant = 1000. Soit m le poids de l'eau que contient le vase, et $m - n$ celui d'un égal volume d'esprit-de-vin, par exemple, on a alors la proportion :

$$m : (m - n) = 1000 : x,$$

ou

$$x = \frac{(m - n) \times 1000}{m}.$$

Les aréomètres sont basés sur le principe de physique suivant : un corps solide, qui est plongé dans un liquide, perd de son poids une quantité qui pèse autant qu'un volume du liquide égal à celui du

corps. Si l'on plonge un corps solide quelconque dans des liquides qui n'ont pas le même poids spécifique, le corps solide perdra aussi de son poids des quantités inégales, naturellement la perte sera plus grande dans les liquides plus denses que dans ceux qui le sont moins. C'est ainsi que se comportent ces corps, qui sont spécifiquement plus lourds que les liquides dans lesquels on les plonge, c'est-à-dire ceux qui s'enfoncent complètement. Mais les corps qui sont spécifiquement plus légers, c'est-à-dire ceux qui ne peuvent pas plonger complètement, se comportent d'une manière un peu différente de celle qui se trouve indiquée dans le principe mentionné plus haut. Comme un tel corps ne peut pas évidemment perdre de son poids une quantité plus grande que celle qui équivaut à son poids total, il *flottera*, c'est-à-dire qu'au moins une partie *sortira* au-dessus de la surface liquide. Il *s'enfoncera* jusqu'à ce qu'il ait déplacé un volume de liquide qui ait un poids absolu aussi grand que le sien propre.

Si l'on se représente un corps qui ait un volume de 2 centimètres cubes et un poids absolu de 1 gramme, il plongera dans l'eau exactement à moitié, et l'autre moitié sortira du liquide, parce que 1 centimètre cube d'eau pèse 1 gramme. Dans un liquide qui aurait un poids spécifique double de celui de l'eau, il ne s'enfoncerait qu'au quart, dans un autre liquide, dont 1 centimètre cube pèse 0^{gr},75, il plongerait aux deux tiers et l'autre tiers sortirait au-dessus de la surface liquide, ou en d'autres termes : dans 3 liquides, dont les poids spécifiques sont entre eux comme 2 : 1 : 3/4, les parties plongées seraient entre elles comme 1/4 : 1/2 : 2/3. Ce qui veut dire qu'elles sont *en raison inverse des poids spécifiques des trois liquides*.

Un corps de ce genre, à l'aide duquel on veut mesurer les poids spécifiques des liquides, en se basant sur la profondeur à laquelle il s'enfonce dans ces mêmes liquides, doit, on le comprend, avoir une forme appropriée à cet usage. La plus ordinaire est un corps de verre creux et cylindrique, qui se termine à sa partie inférieure par une boule rendue un peu pesante, pour qu'il puisse se maintenir verticalement dans les liquides, et dont la partie supérieure se prolonge sous forme d'une tige mince, divisée en degrés, afin de pouvoir observer nettement les différences de l'enfoncement. On appelle un corps de ce genre un *aréomètre avec échelle* (pour le distinguer de ceux que l'on nomme aréomètres à poids, et que nous pouvons nous dispenser de mentionner ici).

Une première condition indispensable que doivent remplir des instruments de ce genre est la suivante : dans tous les liquides pour lesquels ils sont destinés, ils ne doivent ni s'enfoncer complètement, ni s'élever de manière à ce que l'échelle tout entière se trouve au-dessus de la surface liquide. L'eau a un poids spécifique = 1000 ; si l'on doit construire un aréomètre qui soit convenable pour la détermination du poids spécifique des liquides qui sont *plus lourds* que l'eau, ainsi que de ceux qui sont *plus légers*, il faudra qu'il s'enfonce dans l'eau jusque vers le milieu de son échelle (ce à quoi l'on arrive en lestant convenablement la boule), qu'il plonge plus bas dans les liquides plus légers et moins bas dans ceux qui sont plus lourds, mais toujours de manière à ce que seulement une partie de l'échelle sorte du liquide.

Un instrument qui réaliserait ces conditions devrait avoir une échelle très-longue, il serait par conséquent incommode et facile à briser ; c'est pourquoi on a des instruments particuliers pour les liquides qui sont plus légers que l'eau, et d'autres pour ceux qui sont plus lourds.

On a dit précédemment que les aréomètres à échelle étaient des appareils à l'aide desquels on peut, *en se basant sur le volume de la partie immergée dans un liquide*, tirer une conclusion sur le poids spécifique du liquide dans lequel on les plonge, cependant, cela n'est exact que dans certaines limites, parce qu'il n'y a qu'un très-petit nombre d'aréomètres qui permettent de reconnaître de combien de leur volume ils sont plongés, et quelle quantité de ce même volume est en dehors du liquide ; le service qu'ils rendent est plutôt uniquement basé sur ce qu'ils s'enfoncent à des profondeurs inégales dans des liquides différents, sans indiquer à quelle fraction de leur *volume total* correspond cet enfoncement.

Il existe un instrument, le *volumètre* construit par *Gay-Lussac*, dont la graduation est disposée de telle sorte que, lorsqu'il est plongé dans l'eau, un degré est égal à la centième partie du volume immergé. Le point, jusqu'où il descend dans ce liquide, est désigné par le nombre 100, et les degrés 101, 102, etc., se trouvent en montant, à partir de ce point, tandis que les degrés 99, 98, etc., sont inscrits en descendant. S'il plonge dans un liquide *a* jusqu'à 120°, et dans un autre liquide *b* jusqu'à 90°, cela veut dire que 120 volumes de *a* sont aussi lourds que 100 volumes d'eau, et que 90 volumes de *b* pèsent autant que

100 volumes d'eau; par conséquent, a a un poids spécifique $= \frac{100}{120} = 0,833$, tandis que la densité de $b = \frac{100}{90} = 1,111$. Cet instrument, qui, il est vrai, exige que l'on fasse un petit calcul, a une très-grande valeur, mais il est peu employé.

Il y a d'autres espèces d'aréomètres qui indiquent exactement le poids spécifique des liquides dans lesquels on les plonge.

Ils ne sont pas divisés par degrés, c'est-à-dire que la tige ne porte pas des divisions d'égale hauteur, mais les distances entre les raies de l'échelle deviennent plus grandes à mesure qu'on s'élève vers le sommet de celle-ci, parce que les différences des degrés d'enfoncement de l'appareil, celles des poids spécifiques étant égales, sont plus grandes pour les liquides spécifiquement plus légers que pour ceux qui sont plus lourds. La considération suivante montre nettement qu'il doit en être ainsi: le volumètre plongé dans des liquides d'un poids de 1,000, 0,900, 0,800, 0,700 et 0,600 s'y abaisserait jusqu'aux

degrés	100	111	125	142,8	166,6
--------	-----	-----	-----	-------	-------

parce que $\frac{100}{111} = 0,9$, $\frac{100}{125} = 0,8$, $\frac{100}{142,8} = 0,7$, $\frac{100}{166,6} = 0,6$; par conséquent, tandis que les différences des poids spécifiques sont toujours = 10, le nombre des degrés s'accroît, puisque la première différence s'élève à 11, la seconde à 14, la troisième à 17,8, la quatrième à 23,8. Si donc l'on voulait avec un instrument de ce genre avoir, au lieu des degrés du volumètre qui sont d'égale grandeur, les indications immédiates du poids spécifique, il faudrait inscrire

le nombre	0,9	où se trouve	le trait	111
—	0,8	—	—	125
—	0,7	—	—	142,8

et par conséquent séparer ces nombres les uns des autres par des espaces de plus en plus considérables.

La graduation de l'aréomètre de *Twaddle* employé en Angleterre est tout à fait analogue. Il est vrai que les divisions inégales de la tige portent le nom de degrés et que les poids spécifiques auxquels elles correspondent ne sont pas notés; cependant comme les degrés et les augmentations du poids spécifique se suivent constamment dans un ordre uniforme, cet instrument se rattache aux précédents.

Les avantages que présente l'appareil de *Twaddle* sont les sui-

vants : 1° pour les différences des poids spécifiques entre 1,000 et 2,000, il contient 200 degrés, il indique, par conséquent, des variations dans la densité des liquides beaucoup plus petites que la plupart des autres aréomètres. Une conséquence fâcheuse qui résulterait nécessairement de cette graduation plus précise serait l'obligation d'employer une échelle très-longue ou bien de donner aux degrés une hauteur très petite, mais ces deux inconvénients disparaissent, parce que l'instrument se compose de cinq aréomètres, dont le premier, par exemple, contient les degrés de 0 à 26, le second les degrés de 24 à 60, etc. La longueur totale occupée par les degrés s'élève ainsi à environ 65 centimètres. 2° Comme à chaque degré correspond une *augmentation de poids spécifique qui est toujours la même*, on peut, après avoir lu un degré, et en supposant que l'on connaisse le principe très-simple de la graduation, arriver à connaître immédiatement la densité du liquide qui correspond à ce degré. Le principe de la graduation est le suivant : le poids spécifique de l'eau est admis = 1000 ; à chaque augmentation de densité égale à 5 unités correspond 1 degré, par conséquent,

1°	<i>Twaddle</i>	=	1,005
2°	—	=	1,010
7°	—	=	1,035

Il suffit donc de multiplier par 5 le degré lu et d'ajouter à 1000 le nombre obtenu, pour trouver le poids spécifique du liquide essayé.

Plusieurs avantages résultent de cette graduation : par exemple, 1 gallon anglais (= 4^{lit},540) d'eau distillée pèse 10 livres anglaises (4^k,540) ; en plongeant l'aréomètre de *Twaddle* dans une lessive, un acide, etc., on apprend facilement, avec le secours de la multiplication indiquée, combien pèse le gallon de ces liquides, par exemple, un acide à 50° *Twaddle* a pour poids spécifique 1,250, le gallon pèse par conséquent 12 livres 1/2 (anglaises).

Ou bien : 1 litre d'eau distillée pèse 1000 grammes : 1 litre d'un liquide qui, par exemple, marque 20° *Twaddle* pèse 1000 grammes + 20 × 5 = 1100 grammes.

I. Les poids spécifiques suivants correspondent aux degrés de l'échelle de TWADDLE.

a. DEGRÉS DE TWADDLE.	b. POIDS SPÉCIFIQUES.	a. DEGRÉS DE TWADDLE.	b. POIDS SPÉCIFIQUES.	a. DEGRÉS DE TWADDLE.	b. POIDS SPÉCIFIQUES.
0°	1000	48	1240	96	1480
1	1005	49	1243	97	1485
2	1010	50	1250	98	1490
3	1015	51	1255	99	1495
4	1020	52	1260	100	1500
5	1025	53	1265	101	1505
6	1030	54	1270	102	1510
7	1035	55	1275	103	1515
8	1040	56	1280	104	1520
9	1045	57	1285	105	1525
10	1050	58	1290	106	1530
11	1055	59	1295	107	1535
12	1060	60	1300	108	1540
13	1065	61	1305	109	1545
14	1070	62	1310	110	1550
15	1075	63	1315	111	1555
16	1080	64	1320	112	1560
17	1085	65	1325	113	1565
18	1090	66	1330	114	1570
19	1095	67	1335	115	1575
20	1100	68	1340	116	1580
21	1105	69	1345	117	1585
22	1110	70	1350	118	1590
23	1115	71	1355	119	1595
24	1120	72	1360	120	1600
25	1125	73	1365	121	1605
26	1130	74	1370	122	1610
27	1135	75	1375	123	1615
28	1140	76	1380	124	1620
29	1145	77	1385	125	1625
30	1150	78	1390	126	1630
31	1155	79	1395	127	1635
32	1160	80	1400	128	1640
33	1165	81	1405	129	1645
34	1170	82	1410	130	1650
35	1175	83	1415	131	1655
36	1180	84	1420	132	1660
37	1185	85	1425	133	1665
38	1190	86	1430	134	1670
39	1195	87	1435	135	1675
40	1200	88	1440	136	1680
41	1205	89	1445	137	1685
42	1210	90	1450	138	1690
43	1215	91	1455	139	1695
44	1220	92	1460	140	1700
45	1225	93	1465	141	1705
46	1230	94	1470	142	1710
47	1235	95	1475	143	1715

a. DEGRÉS DE TWADDLE.	b. POIDS SPÉCIFIQUES.	a. DEGRÉS DE TWADDLE.	b. POIDS SPÉCIFIQUES.	a. DEGRÉS DE TWADDLE.	b. POIDS SPÉCIFIQUES.
144	1720	163	1815	182	1910
145	1725	164	1820	183	1915
146	1730	165	1825	184	1920
147	1735	166	1830	185	1925
148	1740	167	1835	186	1930
149	1745	168	1840	187	1935
150	1750	169	1845	188	1940
151	1755	170	1850	189	1945
152	1760	171	1855	190	1950
153	1765	172	1860	191	1955
154	1770	173	1865	192	1960
155	1775	174	1870	193	1965
156	1780	175	1875	194	1970
157	1785	176	1880	195	1975
158	1790	177	1885	196	1980
159	1795	178	1890	197	1985
160	1800	179	1895	198	1990
161	1805	180	1900	199	1995
162	1810	181	1905	200	2000

On nomme aréomètres avec échelle rationnelle ceux que l'on vient de mentionner, pour les distinguer des aréomètres décrits plus bas qui sont à *échelle empirique* ou, comme on pourrait encore dire, à *échelle arbitraire*.

Parmi ces aréomètres, les plus employés sont ceux de *Baumé* et de *Beck*. Chacun des deux inventeurs a construit deux instruments, l'un pour les liquides qui sont spécifiquement plus légers que l'eau, l'autre pour les liquides spécifiquement plus lourds. La graduation de *Baumé* repose sur les principes suivants. Dans une solution de 1 partie en poids de sel marin et de 9 parties en poids d'eau, l'instrument destiné pour des liquides spécifiquement plus légers doit avoir son point d'affleurement près de l'extrémité inférieure de la tige; ce point est appelé 0, celui qui correspond à son affleurement dans l'eau distillée se nomme 10, l'espace compris entre les deux est divisé en 10 parties égales ou degrés, et ces degrés sont prolongés sur la tige en allant par en haut jusqu'à environ le nombre 40. Pour des liquides spécifiquement plus lourds, il leste son instrument de manière à ce que le point d'affleurement dans l'eau distillée se trouve vers l'extrémité supérieure de la tige; l'aréomètre plongé dans un liquide formé de 15 parties de sel marin et de 85

d'eau, a un point d'affleurement situé plus bas et que *Baumé* appelle le degré 15. Il divise en 15 parties l'espace compris entre 0 et 15, et il inscrit sur la tige des degrés d'égale grandeur en allant par en haut jusqu'à environ 70°.

Les aréomètres de *Beck*, aussi bien l'instrument destiné aux liquides spécifiquement plus légers, que celui qui doit servir pour des liquides plus lourds, ont leur zéro à l'endroit qui correspond au point d'affleurement dans l'eau distillée (pour l'un, il se trouve en haut de l'échelle, et pour l'autre, il est naturellement à la partie inférieure de celle-ci), et pour l'aréomètre destiné aux liquides spécifiquement plus légers, le point d'affleurement dans un liquide d'un poids spécifique de 0,850 se nomme 30°. Des degrés de la même grandeur que ceux qui se trouvent entre les points nommés sont inscrits en montant pour les liquides plus lourds et en descendant pour ceux qui sont plus légers.

L'aréomètre de *Cartier*, qui est peu employé, ne diffère de celui de *Baumé*, que parce que chaque groupe de 15° du premier est équivalent à 16° du second.

Il est évident que celui qui veut se servir de ces instruments a besoin d'une table de réduction qui lui indique à quels poids spécifiques correspondent les degrés arbitraires de ces aréomètres. Comme ces instruments sont d'un emploi très-général, plusieurs physiciens se sont donné la peine de dresser des tables de ce genre. Les deux suivantes indiquent, dans la première colonne, les degrés, dans la deuxième, les poids spécifiques auxquels correspondent les degrés de *Baumé*, et dans la troisième, ceux qui correspondent au degré de *Beck*; pour la table relative aux liquides spécifiquement *plus légers que l'eau*, on a ajouté une colonne dans laquelle les poids spécifiques sont rapportés aux degrés *Cartier*.

TABLEAU II

pour la réduction des degrés aréométriques de Baumé et de Beck en poids spécifiques, pour les liquides qui sont PLUS LOURDS que l'eau.

DEGRÉS.	BAUMÉ		DEGRÉS.	BAUMÉ	
	à 120,5 CENTIGR.	BECK.		à 140,4 CENTIGR.	BECK.
0	1,0000	1,0000	39	1,3451	1,2977
1	1,0066	1,0059	40	1,3571	1,3077
2	1,0133	1,0119	41	1,3694	1,3178
3	1,0201	1,0180	42	1,3818	1,3281
4	1,0270	1,0241	43	1,3945	1,3386
5	1,0340	1,0303	44	1,4094	1,3492
6	1,0401	1,0366	45	1,4206	1,3600
7	1,0483	1,0429	46	1,4339	1,3710
8	1,0556	1,0494	47	1,4476	1,3821
9	1,0630	1,0559	48	1,4615	1,3934
10	1,0704	1,0625	49	1,4753	1,4050
11	1,0780	1,0692	50	1,4902	1,4167
12	1,0857	1,0759	51	1,4951	1,4286
13	1,0935	1,0828	52	1,5200	1,4407
14	1,0994	1,0897	53	1,5353	1,4530
15	1,1095	1,0968	54	1,5510	1,4655
16	1,1176	1,1039	55	1,6471	1,4783
17	1,1259	1,1111	56	1,6667	1,4912
18	1,1343	1,1184	57	1,6868	1,5044
19	1,1408	1,1258	58	1,7074	1,5179
20	1,1585	1,1333	59	1,7285	1,5315
21	1,1103	1,1409	60	1,7501	1,5454
22	1,1192	1,1486	61	1,7722	1,5596
23	1,1783	1,1565	62	1,7950	1,5741
24	1,1875	1,1644	63	1,8184	1,5888
25	1,1968	1,1724	64	1,8423	1,6038
26	1,2063	1,1806	65	1,8669	1,6190
27	1,2160	1,1888	66	1,8922	1,6346
28	1,2258	1,1972	67	1,9180	1,6505
29	1,2358	1,2057	68	1,9447	1,6667
30	1,2459	1,2143	69	1,9721	1,6832
31	1,2562	1,2230	70	2,0003	1,7000
32	1,2667	1,2319	71		1,7172
33	1,2773	1,2409	72		1,7347
34	1,2881	1,2500	73		1,7526
35	1,2992	1,2593	74		1,7708
36	1,3003	1,2687	75		1,7893
37	1,3217	1,2782	76		1,8083
38	1,3333	1,2879			

TABLEAU III

pour la réduction des degrés aréométriques de Baumé, de Beck et de Cartier en poids spécifiques, pour les liquides qui sont PLUS LÉGERS que l'eau.

DEGRÉS.	BAUMÉ	CARTIER	BECK.	DEGRÉS.	BAUMÉ	CARTIER	BECK.
	à 12°,5 centigr.	à 12°,5 centigr.			à 12°,5 centigr.	à 12°,5 centigr.	
0			1,0000	31	0,8742	0,8708	0,8457
1			0,9941	32	0,8690	0,8652	0,8415
2			0,9883	33	0,8639	0,8598	0,8374
3			0,9826	34	0,8588	0,8545	0,8333
4			0,9770	35	0,8538	0,8491	0,8292
5			0,9714	36	0,8488	0,8439	0,8252
6			0,9659	37	0,8439	0,8387	0,8212
7			0,9604	38	0,8391	0,8336	0,8173
8			0,9550	39	0,8343	0,8286	0,8133
9			0,9497	40	0,8295		0,8095
10	1,0000		0,9444	41	0,8249		0,8061
11	0,9932		0,9392	42	0,8202		0,8018
12	0,9865		0,9340	43	0,8156		0,7981
13	0,9799		0,9289	44	0,8111		0,7944
14	0,9733	0,9764	0,9239	45	0,8066		0,7907
15	0,9669	0,9695	0,9189	46	0,8022		0,7871
16	0,9605	0,9627	0,9139	47	0,7978		0,7834
17	0,9502	0,9560	0,9090	48	0,7933		0,7799
18	0,9480	0,9493	0,9042	49	0,7892		0,7763
19	0,9420	0,9427	0,8994	50	0,7849		0,7727
20	0,9359	0,9363	0,8947	51	0,7807		0,7692
21	0,9300	0,9299	0,8900	52	0,7766		0,7658
22	0,9241	0,9237	0,8854	53	0,7725		0,7623
23	0,9183	0,9175	0,8808	54	0,7684		0,7589
24	0,9125	0,9114	0,8762	55	0,7643		0,7556
25	0,9068	0,9054	0,8717	56	0,7604		0,7522
26	0,9012	0,8994	0,8673	57	0,7565		0,7489
27	0,8957	0,8935	0,8629	58	0,7526		0,7456
28	0,8902	0,8877	0,8585	59	0,7487		0,7423
29	0,8848	0,8820	0,8542	60	0,7449		0,7391
30	0,8795	0,8763	0,8500				

Il y a encore des aréomètres d'une troisième espèce, que l'on désigne sous le nom d'*aréomètres centésimaux* ou d'*aréomètres spéciaux*; ce sont des instruments sur lesquels ne sont pas indiqués les degrés ou les poids spécifiques des liquides, mais la richesse centésimale en ces éléments pour la détermination desquels on effectue l'essai aréométrique.

Les pèse-sels, par exemple, sont ces aréomètres dont la graduation est faite de telle sorte que les divisions de l'échelle in-

diquent la richesse centésimale en sel solide des solutions salées dans lesquelles on les plonge ; les *saccharimètres* sont des aréomètres qui font connaître la proportion centésimale de sucre contenue dans les solutions de cette substance, etc.

Ces instruments offrent un seul avantage, c'est que, lorsqu'on les emploie, on n'a pas besoin, comme cela a lieu pour les autres, de tables de réduction pour arriver à connaître la richesse centésimale qui correspond à un poids spécifique déterminé. Mais à cet avantage se joint cette circonstance défavorable, que pour chaque espèce de liquide il est nécessaire d'avoir un instrument particulier. Parmi ces aréomètres, les plus connus sont les alcoomètres dont il sera fait mention dans les pages suivantes.

Les tables qui suivent contiennent, réduits aux richesses centésimales, les poids spécifiques des liquides qui se rencontrent le plus fréquemment et dont la proportion des éléments est soumise à des variations.

TABLEAU IV

indiquant la richesse centésimale de l'acide sulfurique aqueux en acide anhydre et en acide concentré ($\text{SO}_3 + \text{HO}$) correspondant aux différents poids spécifiques, d'après OTTO. (Temp. = 15° cent.)

POIDS SPÉCIFIQUE.	HYDRATE D'ACIDE.	ACIDE ANHYDRE.	POIDS SPÉCIFIQUE.	HYDRATE D'ACIDE.	ACIDE ANHYDRE.
1,8426	100	81,63	1,3886	49	40,00
1,842	99	80,81	1,379	48	39,18
1,8406	98	80,00	1,370	47	38,36
1,840	97	79,18	1,361	46	37,55
1,8384	96	78,36	1,351	45	36,73
1,8276	95	77,55	1,342	44	35,82
1,8356	94	76,73	1,333	43	35,15
1,834	93	75,91	1,324	42	34,28
1,831	92	75,10	1,315	41	33,47
1,827	91	74,28	1,306	40	32,65
1,822	90	73,47	1,2976	39	31,83
1,816	89	72,65	1,289	38	31,02
1,809	88	71,43	1,281	37	30,20
1,852	87	71,02	1,272	36	29,38
1,794	86	70,10	1,264	35	28,58
1,786	85	69,38	1,256	34	27,75
1,777	84	68,07	1,2476	33	26,94
1,767	83	67,75	1,239	32	26,12
1,756	82	66,94	1,231	31	25,30
1,745	81	66,12	1,223	30	24,49
1,734	80	65,30	1,215	29	23,67
1,722	79	64,48	1,2066	28	22,85
1,710	78	63,67	1,198	27	22,03
1,698	77	62,85	1,190	26	21,22
1,686	76	62,04	1,182	25	20,40
1,675	75	61,22	1,174	24	19,58
1,663	74	60,40	1,167	23	18,77
1,651	73	59,59	1,159	22	17,95
1,639	72	58,77	1,1516	21	17,14
1,627	71	57,95	1,144	20	16,32
1,615	70	57,14	1,136	19	15,51
1,604	69	56,32	1,129	18	14,69
1,592	68	55,59	1,121	17	13,87
1,580	67	54,69	1,1136	16	13,06
1,568	66	53,87	1,106	15	12,24
1,557	65	53,05	1,098	14	11,42
1,545	64	52,24	1,091	13	10,61
1,534	63	51,42	1,083	12	9,79
1,523	62	50,61	1,0756	11	8,98
1,512	61	49,79	1,068	10	8,16
1,501	60	48,98	1,061	9	7,34
1,490	59	48,16	1,0536	8	6,53
1,480	58	47,34	1,0464	7	5,71
1,469	57	46,53	1,039	6	4,89
1,4586	56	45,71	1,032	5	4,08
1,448	55	44,89	1,0256	4	3,26
1,438	54	44,07	1,019	3	2,445
1,428	53	43,26	1,013	2	1,63
1,418	52	42,45	1,0064	1	0,816
1,408	51	41,63			
1,398	50	40,81			

TABLEAU V

indiquant la richesse centésimale de l'acide chlorhydrique aqueux en chlore et en acide chlorhydrique anhydre.

POIDS SPÉCIFIQUE.	RICHESSE EN CHLORE.	RICHESSE en acide chlorhydrique.	POIDS SPÉCIFIQUE.	RICHESSE EN CHLORE.	RICHESSE en acide chlorhydrique.
1,2000	39,675	40,777	1,1000	19,837	20,388
1,1982	39,278	40,369	1,0980	19,440	19,980
1,1964	38,882	39,961	1,0960	19,044	19,572
1,1946	38,485	39,554	1,0939	18,647	19,165
1,1928	38,089	39,146	1,0919	18,250	18,757
1,1910	37,692	38,738	1,0899	17,854	18,349
1,1893	37,296	38,330	1,0879	17,457	17,941
1,1875	36,900	37,923	1,0859	17,060	17,534
1,1857	36,503	37,516	1,0838	16,664	17,126
1,1846	36,107	37,108	1,0818	16,267	16,718
1,1822	35,707	36,700	1,0798	15,870	16,310
1,1802	35,310	36,292	1,0778	15,474	15,902
1,1782	34,913	35,884	1,0758	15,077	15,494
1,1762	34,517	35,476	1,0738	14,680	15,087
1,1741	34,121	35,068	1,0718	14,284	14,679
1,1721	33,724	34,660	1,0697	13,887	14,271
1,1701	33,328	34,252	1,0677	13,490	13,863
1,1681	32,931	33,845	1,0657	13,094	13,457
1,1661	32,535	33,437	1,0637	12,697	13,049
1,1641	32,136	33,029	1,0617	12,300	12,641
1,1620	31,746	32,621	1,0597	11,903	12,233
1,1599	31,343	32,213	1,0577	11,506	11,825
1,1578	30,946	31,805	1,0557	11,109	11,418
1,1557	30,550	31,398	1,0537	10,712	11,010
1,1537	30,153	30,990	1,0517	10,316	10,602
1,1515	29,757	30,582	1,0497	9,919	10,194
1,1494	29,361	30,174	1,0477	9,522	9,786
1,1473	28,964	29,767	1,0457	9,126	9,379
1,1452	28,567	29,359	1,0437	8,729	8,971
1,1431	28,171	28,951	1,0417	8,332	8,563
1,1410	27,772	28,544	1,0397	7,935	8,155
1,1389	27,376	28,136	1,0377	7,538	7,747
1,1369	26,979	27,728	1,0357	7,141	7,340
1,1349	26,583	27,321	1,0337	6,745	6,932
1,1328	26,186	26,913	1,0318	6,348	6,524
1,1308	25,789	26,505	1,0298	5,951	6,116
1,1287	25,392	26,098	1,0279	5,554	5,709
1,1267	24,996	25,690	1,0259	5,158	5,301
1,1247	24,599	25,282	1,0239	4,762	4,894
1,1227	24,202	24,874	1,0220	4,365	4,486
1,1206	23,805	24,466	1,0200	3,968	4,078
1,1185	23,408	24,058	1,0180	3,571	3,670
1,1164	22,012	23,650	1,0160	3,174	3,262
1,1143	22,615	23,242	1,0140	2,778	2,854
1,1123	22,218	22,834	1,0120	2,381	2,447
1,1102	21,822	22,426	1,0100	1,984	2,039
1,1082	21,425	22,019	1,0080	1,588	1,631
1,1061	21,028	21,611	1,0060	1,191	1,124
1,1041	20,632	21,204	1,0040	0,795	0,816
1,1020	20,235	20,796	1,0020	0,397	0,408

TABLEAU VI

*indiquant la richesse de l'acide azotique hydraté en acide anhydre correspondant
aux différents poids spécifiques.*

POIDS SPÉCIFIQUE.	ACIDE POUR 100.	POIDS SPÉCIFIQUE.	ACIDE POUR 100.	POIDS SPÉCIFIQUE.	ACIDE POUR 100.
1,500	79,7	1,378	52,6	1,189	26,3
1,493	78,9	1,373	51,8	1,183	25,5
1,496	78,1	1,369	51,1	1,177	24,7
1,491	77,3	1,363	50,2	1,171	23,9
1,491	76,5	1,358	49,4	1,165	23,1
1,488	75,7	1,353	48,6	1,159	22,3
1,485	74,9	1,348	47,8	1,153	21,5
1,482	74,1	1,343	47,0	1,146	20,7
1,479	73,3	1,338	46,2	1,140	19,9
1,476	72,5	1,332	45,4	1,134	19,1
1,473	71,7	1,327	44,6	1,129	18,3
1,474	70,9	1,322	43,8	1,123	17,5
1,467	70,1	1,316	43,0	1,117	16,7
1,464	69,4	1,311	42,2	1,111	15,9
1,460	68,3	1,306	41,4	1,105	15,1
1,457	67,7	1,300	40,6	1,099	14,3
1,453	66,9	1,295	39,8	1,093	13,5
1,450	66,1	1,289	39,0	1,088	12,7
1,446	65,3	1,283	38,3	1,082	11,9
1,442	64,5	1,276	37,5	1,076	11,2
1,439	63,8	1,270	36,7	1,071	10,4
1,435	63,0	1,264	35,9	1,065	9,6
1,431	62,2	1,258	35,1	1,059	8,8
1,427	61,4	1,252	34,3	1,054	8,0
1,423	60,6	1,246	33,5	1,048	7,2
1,419	59,8	1,240	32,7	1,043	6,4
1,415	59,0	1,234	31,9	1,037	5,6
1,411	58,2	1,228	31,1	1,032	4,8
1,406	57,4	1,221	30,3	1,027	4,0
1,402	56,5	1,215	29,5	1,021	3,2
1,398	55,8	1,208	28,7	1,016	2,4
1,394	55,0	1,202	27,9	1,011	1,6
1,388	54,2	1,196	27,1	1,005	0,8
1,383	53,4				

TABLEAU VII

indiquant la concentration de l'acide acétique aux différentes densités.

ACIDE ANHYDRE dans 100 pp. en poids.	DENSITÉ à 15° centigr.	ACIDE ANHYDRE dans 100 pp. en poids.	DENSITÉ à 15° centigr.	ACIDE ANHYDRE dans 100 pp. en poids.	DENSITÉ à 15° centigr.
0	1,0000	29	1,0472	58	1,0740
1	1,0019	30	1,0485	59	1,0745
2	1,0037	31	1,0498	60	1,0749
3	1,0055	32	1,0510	61	1,0753
4	1,0072	33	1,0522	62	1,0756
5	1,0089	34	1,0537	63	1,0759
6	1,0107	35	1,0546	64	1,0762
7	1,0124	36	1,0558	65	1,0764
8	1,0141	37	1,0569	66	1,0765
9	1,0159	38	1,0580	67	1,0766
10	1,0177	39	1,0591	68	1,0766
11	1,0194	40	1,0601	69	1,0766
12	1,0211	41	1,0611	70	1,0765
13	1,0228	42	1,0621	71	1,0763
14	1,0245	43	1,0631	72	1,0759
15	1,0261	44	1,0640	73	1,0754
16	1,0277	45	1,0649	74	1,0748
17	1,0293	46	1,0658	75	1,0741
18	1,0310	47	1,0667	76	1,0732
19	1,0326	48	1,0675	77	1,0722
20	1,0342	49	1,0683	78	1,0710
21	1,0358	50	1,0691	79	1,0696
22	1,0373	51	1,0698	80	1,0681
23	1,0389	52	1,0705	81	1,0664
24	1,0404	53	1,0711	82	1,0646
25	1,0419	54	1,0717	83	1,0626
26	1,0433	55	1,0723	84	1,0603
27	1,0447	56	1,0729	85	1,0574
28	1,0460	57	1,0735	85,11 ¹	1,0570

¹ Ce tableau montre que le poids spécifique ne peut être employé que dans certaines limites pour la détermination de la richesse de l'acide acétique; au-dessus de 66, 67 et 68 p. 100, ce dernier liquide devient plus léger, de telle sorte qu'un acide à 85 p. 100 a environ le même poids spécifique qu'un autre acide à 38 p. 100.

TABLEAU VIII

indiquant la richesse de la solution aqueuse de la potasse en potasse sèche.

POIDS SPÉCIFIQUE.	POTASSE POUR CENT.	POIDS SPÉCIFIQUE.	POTASSE POUR CENT.	POIDS SPÉCIFIQUE.	POTASSE POUR CENT.
1,3300	28,290	1,1979	18,671	1,0839	8,487
1,3131	27,158	1,1838	17,540	1,0703	7,355
1,2966	26,027	1,1702	16,408	1,0589	6,224
1,2805	24,895	1,1568	15,277	1,0478	5,092
1,2648	23,764	1,1437	14,145	1,0369	3,961
1,2493	22,630	1,1308	13,013	1,0262	2,829
1,2342	21,500	1,1182	11,882	1,0153	1,697
1,2268	20,335	1,1059	10,750	1,0050	0,5658
1,2122	19,803	1,0938	9,619		

TABLEAU IX

indiquant la richesse des solutions de carbonate de potasse en sel sec, d'après
GERLACH.

RICHESSE CENTÉSIMALE.	POIDS SPÉCIFIQUE.	RICHESSE CENTÉSIMALE.	POIDS SPÉCIFIQUE.	RICHESSE CENTÉSIMALE.	POIDS SPÉCIFIQUE.
1	1,00944	10	1,18265	37	1,38279
2	1,0 829	20	1,19286	38	1,39476
3	1,02743	21	1,20344	39	1,40673
4	1,03658	22	1,21402	40	1,41870
5	1,04572	23	1,22459	41	1,43104
6	1,05513	24	1,23517	42	1,44338
7	1,06454	25	1,24575	43	1,45573
8	1,07396	26	1,25631	44	1,46807
9	1,08337	27	1,26787	45	1,48041
10	1,09278	28	1,27893	46	1,49314
11	1,10258	29	1,28999	47	1,50588
12	1,11238	30	1,30105	48	1,51861
13	1,12219	31	1,31261	49	1,53135
14	1,13199	32	1,32417	50	1,54408
15	1,14179	33	1,33573	51	1,55728
16	1,15200	34	1,34729	52	1,57048
17	1,16222	35	1,35885		
18	1,17243	36	1,37082		

TABLEAU X

indiquant la richesse des solutions de salpêtre en azotate de potasse, d'après GERLACH.

RICHESSE CENTÉSIMALE.	POIDS SPÉCIFIQUE.	RICHESSE CENTÉSIMALE.	POIDS SPÉCIFIQUE.
1	1,00641	12	1,07905
2	1,01283	13	1,08596
3	1,01924	14	1,09286
4	1,02566	15	1,09977
5	1,03207	16	1,10701
6	1,03870	17	1,11426
7	1,04534	18	1,12150
8	1,05197	19	1,12875
9	1,05861	20	1,13599
10	1,06524	21	1,14361
11	1,07215		

TABLEAU XI

indiquant la richesse en soude de la lessive de cet alcali, à 15°.

POIDS SPÉCIFIQUE.	RICHESSE CENTÉSIMALE.	POIDS SPÉCIFIQUE.	RICHESSE CENTÉSIMALE.	POIDS SPÉCIFIQUE.	RICHESSE CENTÉSIMALE.
1,4285	30,920	1,2912	19,915	1,1330	9,066
1,4193	29,616	1,2843	19,341	1,1233	8,462
1,4101	29,011	1,2775	18,730	1,1137	7,857
1,4011	28,407	1,2708	18,132	1,1042	7,253
1,3923	27,802	1,2642	17,523	1,0948	6,648
1,3836	27,200	1,2578	16,923	1,0855	6,044
1,3751	26,594	1,2515	16,319	1,0764	5,540
1,3668	25,989	1,2453	15,814	1,0675	4,835
1,3586	25,385	1,2392	15,110	1,0587	4,231
1,3505	24,780	1,2280	14,506	1,0500	3,626
1,3426	24,176	1,2178	13,901	1,0414	3,022
1,3349	23,572	1,2058	13,297	1,0330	2,418
1,3273	22,967	1,1948	12,692	1,0246	1,813
1,3198	22,363	1,1841	12,088	1,0163	1,209
1,3143	21,884	1,1734	11,484	1,0081	0,604
1,3125	21,894	1,1630	10,879	1,0040	0,302
1,3053	21,154	1,1528	10,275		
1,2982	20,550	1,1428	9,670		

TABLEAU XII

*indiquant la richesse des dissolutions de carbonate de soude en sel cristallisé
(avec 10 equiv. d'eau) et en sel anhydre, d'après H. SCHIFF.*

POIDS SPÉCIFIQUE.	RICHESSE CENTÉSIMALE en sel cristallisé.	RICHESSE CENTÉSIMALE en sel anhydre.	POIDS SPÉCIFIQUE.	RICHESSE CENTÉSIMALE en sel cristallisé.	RICHESSE CENTÉSIMALE en sel anhydre.
1,0038	1	0,370	1,1035	26	9,635
1,0076	2	0,747	1,1076	27	10,005
1,0114	3	1,112	1,1117	28	10,376
1,0153	4	1,482	1,1158	29	10,746
1,0192	5	1,853	1,1200	30	11,118
1,0231	6	2,223	1,1242	31	11,488
1,0270	7	2,594	1,1284	32	11,859
1,0309	8	2,965	1,1326	33	12,230
1,0348	9	3,335	1,1368	34	12,600
1,0383	10	3,706	1,1410	35	12,971
1,0428	11	4,076	1,1452	36	13,341
1,0468	12	4,447	1,1494	37	13,712
1,0508	13	4,817	1,1536	38	14,082
1,0548	14	5,188	1,1578	39	14,453
1,0588	15	5,558	1,1620	40	14,824
1,0628	16	5,929	1,1662	41	15,195
1,0668	17	6,299	1,1704	42	15,566
1,0708	18	6,670	1,1746	43	15,936
1,0748	19	7,041	1,1788	44	16,307
1,0789	20	7,412	1,1830	45	16,677
1,0830	21	7,782	1,1873	46	17,048
1,0871	22	8,153	1,1916	47	17,418
1,0912	23	8,523	1,1959	48	17,789
1,0953	24	8,894	1,2002	49	18,159
1,0994	25	9,264	1,2045	50	18,530

TABLEAU XIII

indiquant la quantité du sel marin contenu dans des dissolutions ayant des températures différentes, d'après GERLACH.

DEGRÉS CENTIGR. de LA TEMPÉRATURE.	0 POUR 100.	1 POUR 100.	2 POUR 100.	3 POUR 100.	4 POUR 100.
0°	1,00070	1,0083	1,0159	1,0235	1,0312
1	1,0007	1,0083	1,0159	1,0235	1,0311
2	1,0008	1,0084	1,0159	1,0234	1,0310
3	1,0009	1,0084	1,0159	1,0234	1,0309
4	1,00092	1,0084	1,0159	1,0233	1,0308
5	1,0009	1,0083	1,0158	1,0232	1,0307
6	1,0008	1,0083	1,0157	1,0231	1,0305
7	1,0007	1,0082	1,0156	1,0230	1,0304
8	1,0007	1,0081	1,0155	1,0229	1,0303
9	1,0006	1,0080	1,0154	1,0228	1,0301
10	1,00058	1,0079	1,0153	1,0226	1,0300
11	1,0005	1,0078	1,0151	1,0225	1,0298
12	1,0004	1,0077	1,0150	1,0223	1,0296
13	1,0002	1,0075	1,0148	1,0221	1,0294
14	1,0001	1,0074	1,0147	1,0219	1,0292
15	1,	1,0072	1,0145	1,0217	1,0290
16	0,9999	1,0071	1,0143	1,0215	1,0288
17	0,9997	1,0069	1,0141	1,0213	1,0285
18	0,9996	1,0068	1,0139	1,0211	1,0283
19	0,9995	1,0066	1,0138	1,0209	1,0281
20	0,99932	1,0065	1,0136	1,0207	1,0278
21	0,9990	1,0062	1,0133	1,0204	1,0275
22	0,9988	1,0059	1,0130	1,0201	1,0272
23	0,9985	1,0055	1,0127	1,0198	1,0269
24	0,9982	1,0053	1,0124	1,0195	1,0266
25	0,99795	1,0050	1,0121	1,0192	1,0263
26	0,9977	1,0047	1,0118	1,0189	1,0260
27	0,9974	1,0045	1,0115	1,0186	1,0257
28	0,9970	1,0042	1,0112	1,0183	1,0253
29	0,9968	1,0039	1,0109	1,0179	1,0250
30	0,99657	1,0036	1,0106	1,0176	1,0246
35	0,9950	1,0019	1,0089	1,0158	1,0228
40	0,99315	1,0001	1,0070	1,0140	1,0209
45	0,9912	0,9981	1,0050	1,0119	1,0188
50	0,98913	0,9960	1,0028	1,0097	1,0166
55	0,9865	0,9934	1,0003	1,0071	1,0140
60	0,98397	0,9908	0,9977	1,0046	1,0114
65	0,9811	0,9880	0,9948	1,0016	1,0085
70	0,97830	0,9851	0,9919	0,9987	1,0055
75	0,9752	0,9821	0,9888	0,9956	1,0025
80	0,97212	0,9789	0,9858	0,9926	0,9995
85	0,9690	0,9758	0,9826	0,9894	0,9962
90	0,96587	0,9727	0,9795	0,9863	0,9931
95	0,9627	0,9695	0,9764	0,9832	0,9901
100	0,95944	0,9663	0,9732	0,9801	0,9870

DEGRÉS CENTIGR. de LA TEMPERATURE.	5 POUR 100.	6 POUR 100.	7 POUR 100.	8 POUR 100.	9 POUR 100.
0°	1,03877	1,0465	1,0543	1,0621	1,0699
1	1,0386	1,0464	1,0542	1,0619	1,0696
2	1,0385	1,0462	1,0540	1,0618	1,0694
3	1,0384	1,0461	1,0538	1,0615	1,0692
4	1,0383	1,0459	1,0536	1,0613	1,0689
5	1,03815	1,0458	1,0534	1,0611	1,0687
6	1,0380	1,0456	1,0532	1,0608	1,0685
7	1,0378	1,0454	1,0530	1,0606	1,0682
8	1,0377	1,0453	1,0528	1,0604	1,0680
9	1,0375	1,0451	1,0526	1,0602	1,0677
10	1,03737	1,0449	1,0524	1,0599	1,0674
11	1,0371	1,0447	1,0522	1,0596	1,0671
12	1,0369	1,0444	1,0519	1,0594	1,0668
13	1,0367	1,0442	1,0516	1,0591	1,0665
14	1,0365	1,0439	1,0514	1,0588	1,0662
15	1,03623	1,0437	1,0511	1,0585	1,0659
16	1,0360	1,0434	1,0508	1,0582	1,0656
17	1,0357	1,0431	1,0505	1,0579	1,0653
18	1,0355	1,0429	1,0502	1,0576	1,0650
19	1,0352	1,0426	1,0500	1,0573	1,0647
20	1,03495	1,0423	1,0497	1,0570	1,0644
21	1,0346	1,0420	1,0494	1,0567	1,0641
22	1,0343	1,0417	1,0490	1,0564	1,0637
23	1,0340	1,0414	1,0487	1,0561	1,0634
24	1,0337	1,0411	1,0484	1,0557	1,0631
25	1,03340	1,0407	1,0481	1,0554	1,0627
26	1,0331	1,0404	1,0477	1,0550	1,0624
27	1,0327	1,0400	1,0474	1,0547	1,0620
28	1,0324	1,0397	1,0470	1,0543	1,0616
29	1,0320	1,0393	1,0467	1,0540	1,0613
30	1,03166	1,0390	1,0463	1,0536	1,0609
35	1,0298	1,0371	1,0444	1,0516	1,0589
40	1,02788	1,0351	1,0424	1,0496	1,0569
45	1,0257	1,0329	1,0401	1,0472	1,0544
50	1,02342	1,0306	1,0377	1,0449	1,0521
55	1,0209	1,0280	1,0351	1,0422	1,0494
60	1,00183	1,0254	1,0325	1,0396	1,0466
65	1,0153	1,0224	1,0295	1,0366	1,0437
70	1,12350	1,0195	1,0265	1,0336	1,0407
75	1,0093	1,0164	1,0235	1,0306	1,0377
80	1,00632	1,0134	1,0205	1,0276	1,0347
85	1,0031	1,0102	1,0173	1,0245	1,0316
90	0,99997	1,0071	1,0143	1,0214	1,0286
95	0,9969	1,0041	1,0112	1,0183	1,0255
100	0,99385	1,0010	1,0081	1,0152	1,0223

10 POUR 100.	11 POUR 100.	12 POUR 100.	13 POUR 100.	14 POUR 100.	15 POUR 100.
1,07764	1,0855	1,0933	1,1011	1,1089	1,11668
1,0774	1,0852	1,0920	1,1008	1,1086	1,1164
1,0771	1,0849	1,0927	1,1005	1,1083	1,1161
1,0768	1,0846	1,0924	1,1002	1,1080	1,1157
1,0766	1,0844	1,0921	1,0999	1,1077	1,1154
1,07635	1,0841	1,0919	1,0996	1,1074	1,11512
1,0761	1,0838	1,0916	1,0993	1,1070	1,1148
1,0758	1,0835	1,0912	1,0990	1,1067	1,1144
1,0755	1,0832	1,0909	1,0986	1,1064	1,1141
1,0752	1,0829	1,0906	1,0983	1,1060	1,1137
1,07496	1,0826	1,0903	1,0980	1,1057	1,11334
1,0746	1,0823	1,0899	1,0976	1,1053	1,1130
1,0743	1,0820	1,0896	1,0973	1,1049	1,1126
1,0740	1,0816	1,0893	1,0969	1,1046	1,1122
1,0737	1,0813	1,0889	1,0966	1,1042	1,1118
1,07335	1,0810	1,0886	1,0962	1,1038	1,1114
1,0730	1,0806	1,0883	1,0959	1,1035	1,1111
1,0727	1,0803	1,0879	1,0955	1,1031	1,1107
1,0724	1,0800	1,0875	1,0951	1,1027	1,1103
1,0721	1,0796	1,0872	1,0948	1,1023	1,1099
1,07175	1,0793	1,0868	1,0944	1,1019	1,10947
1,0714	1,0789	1,0865	1,0940	1,1015	1,1091
1,0711	1,0786	1,0861	1,0936	1,1012	1,1087
1,0707	1,0782	1,0858	1,0933	1,1008	1,1083
1,0704	1,0779	1,0854	1,0929	1,1004	1,1079
1,07005	1,0775	1,0850	1,0925	1,1000	1,10749
1,0697	1,0772	1,0846	1,0921	1,0996	1,1071
1,0693	1,0769	1,0843	1,0917	1,0992	1,1066
1,0690	1,0764	1,0839	1,0913	1,0987	1,1062
1,0686	1,0760	1,0835	1,0909	1,0983	1,1057
1,06824	1,0757	1,0831	1,0905	1,0979	1,10530
1,0679	1,0753	1,0828	1,0902	1,0975	1,1048
1,06747	1,0749	1,0824	1,0898	1,0971	1,10439
1,0671	1,0745	1,0820	1,0894	1,0967	1,1039
1,0667	1,0741	1,0816	1,0890	1,0963	1,1034
1,06635	1,0737	1,0812	1,0886	1,0959	1,1029
1,0660	1,0733	1,0808	1,0882	1,0955	1,1024
1,0656	1,0729	1,0804	1,0878	1,0951	1,1019
1,06524	1,0725	1,0800	1,0874	1,0947	1,1014
1,0649	1,0721	1,0796	1,0870	1,0943	1,1009
1,0645	1,0717	1,0792	1,0866	1,0939	1,1004
1,0641	1,0713	1,0788	1,0862	1,0935	1,1000
1,0637	1,0709	1,0784	1,0858	1,0931	1,0995
1,06335	1,0705	1,0780	1,0854	1,0927	1,0991
1,0630	1,0701	1,0776	1,0850	1,0923	1,0986
1,0626	1,0697	1,0772	1,0846	1,0919	1,0982
1,06224	1,0693	1,0768	1,0842	1,0915	1,0977
1,0619	1,0689	1,0764	1,0838	1,0911	1,0973
1,0615	1,0685	1,0760	1,0834	1,0907	1,0968
1,0611	1,0681	1,0756	1,0830	1,0903	1,0964
1,0607	1,0677	1,0752	1,0826	1,0899	1,0959
1,06035	1,0673	1,0748	1,0822	1,0895	1,0955
1,0600	1,0669	1,0744	1,0818	1,0891	1,0951
1,0596	1,0665	1,0740	1,0814	1,0887	1,0946
1,05924	1,0661	1,0736	1,0810	1,0883	1,0942
1,0589	1,0657	1,0732	1,0806	1,0879	1,0937
1,0585	1,0653	1,0728	1,0802	1,0875	1,0933
1,0581	1,0649	1,0724	1,0798	1,0871	1,0928
1,0577	1,0645	1,0720	1,0794	1,0867	1,0924
1,05735	1,0641	1,0716	1,0790	1,0863	1,0919
1,0570	1,0637	1,0712	1,0786	1,0859	1,0915
1,0566	1,0633	1,0708	1,0782	1,0855	1,0911
1,0562	1,0629	1,0704	1,0778	1,0851	1,0906
1,0558	1,0625	1,0700	1,0774	1,0847	1,0902
1,0554	1,0621	1,0696	1,0770	1,0843	1,0897
1,0550	1,0617	1,0692	1,0766	1,0839	1,0893
1,0546	1,0613	1,0688	1,0762	1,0835	1,0888
1,0542	1,0609	1,0684	1,0758	1,0831	1,0884
1,0538	1,0605	1,0680	1,0754	1,0827	1,0879
1,0534	1,0601	1,0676	1,0750	1,0823	1,0875
1,0530	1,0597	1,0672	1,0746	1,0819	1,0871
1,0526	1,0593	1,0668	1,0742	1,0815	1,0866
1,0522	1,0589	1,0664	1,0738	1,0811	1,0862
1,0518	1,0585	1,0660	1,0734	1,0807	1,0857
1,0514	1,0581	1,0656	1,0730	1,0803	1,0853
1,0510	1,0577	1,0652	1,0726	1,0799	1,0848
1,0506	1,0573	1,0648	1,0722	1,0795	1,0844
1,0502	1,0569	1,0644	1,0718	1,0791	1,0839
1,0498	1,0565	1,0640	1,0714	1,0787	1,0835
1,0494	1,0561	1,0636	1,0710	1,0783	1,0831
1,0490	1,0557	1,0632	1,0706	1,0779	1,0826
1,0486	1,0553	1,0628	1,0702	1,0775	1,0822
1,0482	1,0549	1,0624	1,0698	1,0771	1,0817
1,0478	1,0545	1,0620	1,0694	1,0767	1,0813
1,0474	1,0541	1,0616	1,0690	1,0763	1,0808
1,0470	1,0537	1,0612	1,0686	1,0759	1,0804
1,0466	1,0533	1,0608	1,0682	1,0755	1,0800
1,0462	1,0529	1,0604	1,0678	1,0751	1,0795
1,0458	1,0525	1,0600	1,0674	1,0747	1,0791
1,0454	1,0521	1,0596	1,0670	1,0743	1,0786
1,0450	1,0517	1,0592	1,0666	1,0739	1,0782
1,0446	1,0513	1,0588	1,0662	1,0735	1,0777
1,0442	1,0509	1,0584	1,0658	1,0731	1,0773
1,0438	1,0505	1,0580	1,0654	1,0727	1,0768
1,0434	1,0501	1,0576	1,0650	1,0723	1,0764
1,0430	1,0497	1,0572	1,0646	1,0719	1,0759
1,0426	1,0493	1,0568	1,0642	1,0715	1,0755
1,0422	1,0489	1,0564	1,0638	1,0711	1,0751
1,0418	1,0485	1,0560	1,0634	1,0707	1,0746
1,0414	1,0481	1,0556	1,0630	1,0703	1,0742
1,0410	1,0477	1,0552	1,0626	1,0699	1,0737
1,0406	1,0473	1,0548	1,0622	1,0695	1,0733
1,0402	1,0469	1,0544	1,0618	1,0691	1,0728
1,0398	1,0465	1,0540	1,0614	1,0687	1,0724
1,0394	1,0461	1,0536	1,0610	1,0683	1,0719
1,0390	1,0457	1,0532	1,0606	1,0679	1,0715
1,0386	1,0453	1,0528	1,0602	1,0675	1,0711
1,0382	1,0449	1,0524	1,0598	1,0671	1,0706
1,0378	1,0445	1,0520	1,0594	1,0667	1,0702
1,0374	1,0441	1,0516	1,0590	1,0663	1,0697
1,0370	1,0437	1,0512	1,0586	1,0659	1,0693
1,0366	1,0433	1,0508	1,0582	1,0655	1,0688
1,0362	1,0429	1,0504	1,0578	1,0651	1,0684
1,0358	1,0425	1,0500	1,0574	1,0647	1,0679
1,0354	1,0421	1,0496	1,0570	1,0643	1,0675
1,0350	1,0417	1,0492	1,0566	1,0639	1,0671
1,0346	1,0413	1,0488	1,0562	1,0635	1,0666
1,0342	1,0409	1,0484	1,0558	1,0631	1,0662
1,0338	1,0405	1,0480	1,0554	1,0627	1,0657
1,0334	1,0401	1,0476	1,0550	1,0623	1,0653
1,0330	1,0397	1,0472	1,0546	1,0619	1,0648
1,0326	1,0393	1,0468	1,0542	1,0615	1,0644
1,0322	1,0389	1,0464	1,0538	1,0611	1,0640
1,0318	1,0385	1,0460	1,0534	1,0607	1,0635
1,0314	1,0381	1,0456	1,0530	1,0603	1,0631
1,0310	1,0377	1,0452	1,0526	1,0600	1,0626
1,0306	1,0373	1,0448	1,0522	1,0596	1,0622
1,0302	1,0369	1,0444	1,0518	1,0592	1,0617
1,0298	1,0365	1,0440	1,0514	1,0588	1,0613
1,0294	1,0361	1,0436	1,0510	1,0584	1,0608

DEGRÉS CENTIGR. de LA TEMPÉRATURE.	16 POUR 100.	17 POUR 100.	18 POUR 100.	19 POUR 100.	20 POUR 100.
0°	1,1248	1,1329	1,1410	1,1491	1,15717
1	1,1245	1,1325	1,1406	1,1487	1,1568
2	1,1241	1,1322	1,1403	1,1483	1,1564
3	1,1238	1,1319	1,1399	1,1479	1,1560
4	1,1235	1,1315	1,1395	1,1476	1,1556
5	1,1231	1,1312	1,1392	1,1472	1,15521
6	1,1228	1,1308	1,1388	1,1468	1,1548
7	1,1224	1,1304	1,1384	1,1464	1,1544
8	1,1221	1,1301	1,1380	1,1460	1,1540
9	1,1217	1,1297	1,1377	1,1457	1,1537
10	1,1213	1,1293	1,1373	1,1453	1,15426
11	1,1209	1,1289	1,1369	1,1448	1,1528
12	1,1206	1,1285	1,1365	1,1444	1,1524
13	1,1202	1,1281	1,1361	1,1440	1,1519
14	1,1198	1,1277	1,1356	1,1436	1,1515
15	1,1194	1,1273	1,1352	1,1431	1,15107
16	1,1190	1,1269	1,1348	1,1427	1,1506
17	1,1186	1,1265	1,1344	1,1423	1,1502
18	1,1182	1,1260	1,1339	1,1418	1,1497
19	1,1177	1,1256	1,1335	1,1414	1,1492
20	1,1173	1,1252	1,1331	1,1409	1,14879
21	1,1169	1,1248	1,1326	1,1405	1,1483
22	1,1165	1,1244	1,1322	1,1400	1,1478
23	1,1161	1,1239	1,1317	1,1395	1,1474
24	1,1157	1,1235	1,1313	1,1391	1,1469
25	1,1153	1,1231	1,1308	1,1386	1,14640
26	1,1148	1,1226	1,1304	1,1381	1,1459
27	1,1144	1,1221	1,1299	1,1376	1,1454
28	1,1139	1,1217	1,1294	1,1372	1,1449
29	1,1135	1,1212	1,1289	1,1367	1,1444
30	1,1130	1,1208	1,1285	1,1362	1,14390
35	1,1105	1,1182	1,1259	1,1336	1,1413
40	1,1080	1,1157	1,1233	1,1310	1,13861
45	1,1055	1,1131	1,1208	1,1284	1,1361
50	1,1029	1,1105	1,1182	1,1259	1,13352
55	1,1000	1,1076	1,1153	1,1239	1,1305
60	1,0971	1,1047	1,1123	1,1208	1,12752
65	1,0942	1,1018	1,1094	1,1170	1,1246
70	1,0913	1,0989	1,1065	1,1140	1,12162
75	1,0884	1,0960	1,1035	1,1111	1,1187
80	1,0855	1,0930	1,1006	1,1082	1,11578
85	1,0825	1,0901	1,0977	1,1053	1,1129
90	1,0795	1,0871	1,0948	1,1024	1,10999
95	1,0765	1,0842	1,0918	1,0994	1,1070
100	1,0736	1,0812	1,0888	1,0964	1,10406

21	22	23	24	25	26
POUR 100.	POUR 100.	POUR 100.	POUR 100.	POUR 100.	POUR 100.
1,1655	1,1739	1,1822	1,1906	1,19897	1,2073
1,1651	1,1735	1,1818	1,1902	1,1985	1,2069
1,1647	1,1731	1,1814	1,1898	1,1981	1,2064
1,1643	1,1727	1,1810	1,1893	1,1977	1,2060
1,1639	1,1722	1,1806	1,1889	1,1973	1,2056
1,1635	1,1718	1,1802	1,1885	1,19681	1,2051
1,1631	1,1714	1,1797	1,1880	1,1964	1,2047
1,1627	1,1710	1,1793	1,1876	1,1959	1,2042
1,1623	1,1706	1,1789	1,1872	1,1954	1,2037
1,1619	1,1702	1,1784	1,1867	1,1950	1,2033
1,1615	1,1698	1,1780	1,1863	1,19454	1,2028
1,1611	1,1693	1,1776	1,1858	1,1941	1,2023
1,1606	1,1689	1,1771	1,1854	1,1936	1,2019
1,1602	1,1684	1,1767	1,1849	1,1932	1,2014
1,1597	1,1680	1,1762	1,1845	1,1927	1,2010
1,1593	1,1675	1,1758	1,1840	1,19228	1,2005
1,1588	1,1671	1,1753	1,1835	1,1917	1,2000
1,1584	1,1666	1,1749	1,1830	1,1912	1,1994
1,1579	1,1661	1,1743	1,1825	1,1906	1,1988
1,1574	1,1656	1,1738	1,1819	1,1901	1,1983
1,1569	1,1651	1,1733	1,1814	1,18956	1,1977
1,1565	1,1646	1,1728	1,1809	1,1891	1,1972
1,1560	1,1641	1,1723	1,1804	1,1886	1,1967
1,1555	1,1636	1,1718	1,1799	1,1881	1,1962
1,1550	1,1632	1,1713	1,1794	1,1877	1,1957
1,1545	1,1627	1,1708	1,1789	1,18709	1,1952
1,1540	1,1621	1,1703	1,1784	1,1865	1,1947
1,1535	1,1616	1,1698	1,1779	1,1860	1,1941
1,1530	1,1611	1,1692	1,1774	1,1855	1,1936
1,1525	1,1606	1,1687	1,1768	1,1849	1,1930
1,1520	1,1601	1,1682	1,1763	1,18439	1,1925
1,1493	1,1574	1,1655	1,1736	1,1817	1,1897
1,1467	1,1547	1,1628	1,1709	1,17892	1,1870
1,1441	1,1521	1,1601	1,1681	1,1761	1,1841
1,1415	1,1494	1,1574	1,1653	1,17326	1,1812
1,1385	1,1461	1,1544	1,1623	1,1703	1,1782
1,1355	1,1434	1,1514	1,1594	1,16732	1,1753
1,1325	1,1405	1,1484	1,1564	1,1644	1,1723
1,1296	1,1375	1,1455	1,1535	1,16144	1,1694
1,1266	1,1346	1,1425	1,1505	1,1584	1,1664
1,1237	1,1316	1,1395	1,1475	1,15540	1,1633
1,1208	1,1287	1,1366	1,1445	1,1524	1,1603
1,1179	1,1257	1,1336	1,1415	1,14941	1,1573
1,1149	1,1228	1,1306	1,1385	1,1464	1,1543
1,1119	1,1198	1,1276	1,1355	1,14338	1,1512

TABLEAU XIV

indiquant la richesse de l'ammoniaque liquide en gaz ammoniac, d'après DAVY.

POIDS SPÉCIFIQUE de l'ammoniaque liquide.	GAZ AMMONIAC P. 100.	POIDS SPÉCIFIQUE de l'ammoniaque liquide.	GAZ AMMONIAC P. 100.
0,8750	32,50	0,9435	14,53
0,8875	29,25	0,9476	13,46
0,9000	26,00	0,9513	12,40
0,9054	25,37	0,9545	11,56
0,9166	22,07	0,9573	10,82
0,9254	19,54	0,9697	10,17
0,9326	17,52	0,9619	9,60
0,9385	15,88	0,9692	9,50

XV. Essai du salpêtre, d'après Anthon.

Comme il est dit à la page 164, le poids spécifique d'une dissolution de salpêtre est augmenté d'une manière sensible, lorsque celui-ci est additionné d'azotate de soude, c'est-à-dire qu'à une température déterminée, l'eau peut dissoudre d'un mélange de salpêtre et d'azotate de soude, une proportion plus grande que de salpêtre seul. Si l'on mélange une certaine quantité de salpêtre avec un peu d'azotate de soude et si, en ayant soin de maintenir la même température moyenne pendant toute la durée de l'expérience, on y ajoute de l'eau jusqu'à ce que tout soit dissous, on obtiendra une dissolution qui aura un poids spécifique plus petit qu'une liqueur préparée avec une quantité d'eau non suffisante, parce que celle-ci dissout proportionnellement plus d'azotate de soude et qu'elle ne laisse non dissous que du salpêtre. Anthon recommande de peser le mélange sec, puis de l'arroser avec la moitié de son poids d'eau, d'agiter et de porter à la température de 13° Réaumur = 16°,25 centigrades, enfin de déterminer le poids spécifique à l'aide d'un aréomètre ou du flacon de mille grains.

				Poids spécifique.
Dissolution saturée à 13° R. du salpêtre pur.....				1,140
Solution du salpêtre mélangée avec	1	0/0	d'azotat. de soude.	1,163
—	—	2	0/0	1,179
—	—	3	0/0	1,196
—	—	4	0/0	1,203
—	—	5	0/0	1,210
—	—	6	0/0	1,217
—	—	7	0/0	1,223
—	—	8	0/0	1,229
—	—	9	0/0	1,235
—	—	10	0/0	1,242
—	—	40	0/0	1,436
—	—	45	0/0	1,464
—	—	47	0/0	1,475

Sans doute, les différences qui existent entre ces poids spécifiques sont assez grandes pour qu'elles puissent être facilement reconnues à l'aide d'un bon aréomètre ; le procédé est cependant très-incertain, parce que les densités des solutions du salpêtre pur éprouvent de grandes variations avec des changements de température même peu considérables ; en outre les proportions d'azotate de soude qui peuvent se dissoudre dans des solutions saturées de salpêtre varient aussi beaucoup avec les différentes températures. La méthode peut être employée pour des déterminations approximatives.

XVI. Alcoométrie.

On comprend généralement, sous le nom d'alcoométrie, la science qui a pour but de rechercher la richesse de l'esprit-de-vin en alcool absolu, en se basant sur le poids spécifique de celui-là.

Il est nécessaire de faire quelques remarques préliminaires au sujet des tables de réduction les plus connues à l'aide desquelles on est renseigné sur les richesses alcooliques qui correspondent aux différents poids spécifiques.

1° Le plus ordinairement, les tables de réduction indiquent *en volume*, et non en poids, les richesses centésimales en alcool, qui correspondent aux poids spécifiques des mélanges de ce liquide avec de l'eau ; c'est parce que dans le commerce on vend l'esprit-de-vin beaucoup plus fréquemment en le mesurant qu'en le pesant.

La table *c* donne le moyen de ramener, dans le cas où cela est nécessaire, les richesses centésimales en volume aux richesses centésimales en poids.

2° Dans toutes les déterminations des poids spécifiques, il faut remarquer la *température* à laquelle l'expérience est effectuée, parce que la dilatation qu'éprouvent les liquides sous l'influence de la chaleur a naturellement pour conséquence de diminuer le poids spécifique. Par conséquent, les tables de réduction se rapportent toutes à une température déterminée, et si un essai n'est pas fait exactement à cette température, le résultat trouvé directement a besoin de subir une correction. La table *c* fournit le moyen d'effectuer celle-ci pour les températures comprises entre 4 et 18° Réaumur, en dehors des limites desquelles on fait rarement des déterminations de poids spécifiques.

L'alcoomètre le plus ordinaire est celui de *Tralles*. C'est dans l'*Association des douanes allemandes (deutscher Zollverein)* le moyen légal usité pour la détermination de la richesse de l'alcool. *Tralles* rapporte ses déterminations à la température normale de 14°,44 Réaumur = 60° F. Les degrés de l'instrument donnent directement, si l'on a opéré à la température normale, la richesse centésimale en volume. La table suivante *a* indique les poids spécifiques correspondants, de telle sorte que tout bon aréomètre peut servir pour obtenir la richesse centésimale en volume. Cet instrument a été également introduit en *Autriche*, seulement avec cette différence, que les indications sont rapportées à la température de 12° Réaumur. En *France*, il en est tout à fait de même, l'alcoomètre légal donne directement les volumes en alcool absolu, si l'on opère à la température de 12° Réaumur = 15° centigrades ; on le désigne sous le nom d'alcoomètre centésimal, ou d'alcoomètre de *Gay-Lussac*. Comme le montre la table *b*, ses indications diffèrent très-peu de celles de la table *a*.

TABLEAU a

pour la réduction des poids spécifiques de l'esprit-de-vin aux richesses alcooliques centésimales en volume, d'après TRALLES ¹.

RICHESSE ALCOOLIQUE centésimale EN VOLUME.	POIDS SPÉCIFIQUE de L'ESPRIT-DE-VIN, à 60° F. (12,43 R. 150,33 C.)	DIFFÉRENCES.	RICHESSE ALCOOLIQUE centésimale EN VOLUME.	POIDS SPÉCIFIQUE de L'ESPRIT-DE-VIN, à 60° F.	DIFFÉRENCES.	RICHESSE ALCOOLIQUE centésimale EN VOLUME.	POIDS SPÉCIFIQUE de L'ESPRIT-DE-VIN, à 60° F.	DIFFÉRENCES.
0	9991	»	34	9596	13	68	8941	24
1	9976	15	35	9583	13	69	8947	24
2	9961	14	36	9570	13	70	8932	25
3	9947	14	37	9556	14	71	8867	25
4	9933	14	38	9541	15	72	8842	25
5	9919	13	39	9526	15	73	8817	25
6	9906	13	40	9510	16	74	8791	26
7	9893	12	41	9494	16	75	8765	26
8	9881	12	42	9478	16	76	8739	26
9	9869	12	43	9461	17	77	8712	27
10	9857	12	44	9444	17	78	8685	27
11	9845	11	45	9427	17	79	8658	27
12	9834	11	46	9409	18	80	8631	27
13	9823	11	47	9391	18	81	8603	28
14	9812	10	48	9373	18	82	8575	28
15	9802	11	49	9354	19	83	8547	28
16	9791	10	50	9335	19	84	8518	29
17	9781	10	51	9315	20	85	8488	30
18	9771	10	52	9295	20	86	8458	30
19	9761	10	53	9275	20	87	8428	30
20	9751	10	54	9254	21	88	8397	31
21	9741	10	55	9234	20	89	8365	32
22	9731	10	56	9213	21	90	8332	33
23	9720	11	57	9192	22	91	8299	33
24	9710	10	58	9170	22	92	8265	34
25	9700	10	59	9148	22	93	8230	35
26	9689	11	60	9126	22	94	8194	36
27	9679	10	61	9104	22	95	8157	37
28	9668	11	62	9082	22	96	8118	39
29	9657	11	63	9059	23	97	8077	41
30	9646	11	64	9036	23	98	8034	43
31	9634	12	65	9013	23	99	7988	46
32	9623	12	66	8989	24	100	7939	49
33	9609	13	67	8965	24			

¹ La colonne des différences a la signification suivante: supposons que l'on ait trouvé le poids spécifique de 0,9757; il se trouve entre 0,9751 et 0,9761, par conséquent il correspond à une richesse alcoolique en volume comprise entre 19 et 20 p. 100. La différence des deux poids spécifiques les plus voisins = 10. Le nombre 0,9757 est de $\frac{6}{10}$ plus fort que le plus petit qui, dans la table, s'en rapproche le plus: la richesse alcoolique centésimale en volume qui lui correspond est donc = 19,6.

TABLEAU 6

pour la réduction des poids spécifiques de l'esprit-de-vin aux richesses alcooliques centésimales en volume, d'après GAY-LUSSAC.

RICHESSÉ ALCOOLIQUE centésim. EN VOLUME, d'après l'alcoomètre DE GAY-LUSSAC.	POIDS SPÉCIFIQUE DE L'ESPRIT-DE-VIN, à 15° C.	RICHESSÉ ALCOOLIQUE centésim. EN VOLUME, d'après l'alcoomètre DE GAY-LUSSAC.	POIDS SPÉCIFIQUE DE L'ESPRIT-DE-VIN, à 15° C.
100	0,7947	60	0,9141
95	0,8168	55	0,9248
90	0,8346	50	0,9348
85	0,8502	45	0,9440
80	0,8645	40	0,9523
75	0,8799	35	0,9595
70	0,8907	10	0,9636
65	0,9027	0	1,0000

TABLEAU c

pour rapporter les degrés de l'aréomètre centésimal de TRALLES aux différentes températures, auxquelles l'expérience a été exécutée ¹.

RICHESSE ALCOOLIQUE centés. réelle EN VOLUME, à 60° F. 150,55 C. 120,44 R.	INDICATIONS DE L'ALCOOMÈTRE DE VERRE, D'APRÈS TRALLES.					
	40° F. 40,44 C. 30,56 R.	45° F. 70,22 C. 50,78 R.	50° F. 10° C. 8° R.	55° F. 120,78 C. 100,22 R.	65° F. 180,33 C. 140,67 R.	70° F. 210,11 C. 160,89 R.
5	4,5	4,6	4,6	4,8	5,3	5,8
10	9,1	9,2	9,3	9,7	10,4	11,0
15	13,3	13,6	14,1	14,5	15,6	16,3
16	14,1	14,4	15,0	15,4	16,6	17,4
17	14,9	15,3	15,9	16,3	17,6	18,5
18	15,7	16,2	16,8	17,2	18,7	19,6
19	16,5	17,0	17,6	18,2	19,7	20,7
20	17,4	17,9	18,5	19,2	20,8	21,8
21	18,2	18,8	19,4	20,0	21,8	22,8
22	19,0	19,6	20,3	20,8	22,8	23,9
23	19,8	20,5	21,2	21,6	23,8	24,9
24	20,6	21,3	22,1	22,4	24,8	25,0
25	21,3	22,2	23,0	24,1	25,9	27,1
26	22,1	23,1	23,9	25,0	26,9	28,1
27	23,0	23,9	24,8	25,9	28,0	29,2
28	23,8	24,8	25,7	26,8	29,0	30,2
29	24,7	25,6	26,6	27,9	30,1	31,2
30	25,5	26,5	27,6	28,8	31,2	32,2
31	26,2	27,5	28,6	29,8	32,2	33,3
32	26,9	28,5	29,6	30,8	33,2	34,3
33	27,6	29,5	30,6	31,8	34,2	35,4
34	28,4	30,6	31,6	32,8	35,2	36,4
35	30,2	31,4	32,6	33,8	36,3	37,5
36	31,2	32,4	33,6	34,8	37,3	38,5
37	32,2	33,4	34,6	35,8	38,3	39,5
38	33,2	34,5	35,7	36,9	39,3	40,4
39	34,2	35,5	36,7	37,9	40,2	41,4
40	35,1	36,5	37,7	38,9	41,2	42,4
41	36,1	37,5	38,7	39,9	42,2	43,4
42	37,1	38,5	39,7	40,9	43,2	44,4
43	38,2	39,5	40,7	41,9	44,2	45,3
44	39,2	40,5	41,7	42,9	45,2	46,3
45	40,3	41,5	42,7	43,8	46,2	47,3
46	41,3	42,5	43,7	44,8	47,2	48,3
47	42,3	43,5	44,7	45,7	48,2	49,3
48	43,3	44,6	45,7	46,9	49,1	50,2
49	44,4	45,6	46,7	47,9	50,1	51,2
50	45,4	46,6	47,7	48,9	51,1	52,2
51	46,4	47,6	48,7	49,9	52,1	53,2
52	47,5	48,6	49,7	50,9	53,1	54,2
53	48,5	49,6	50,7	51,9	54,1	55,2
54	49,5	50,6	51,8	52,9	55,1	56,2
55	50,5	51,6	52,8	53,9	56,1	57,2
56	51,5	52,6	53,8	54,9	57,1	58,2
57	52,5	53,6	54,8	55,9	58,1	59,2
58	53,5	54,6	55,8	56,9	59,1	60,0

¹ Un exemple fera comprendre l'usage de cette table : supposons que la

RICHESSE ALCOOLIQUE centés. réelle EN VOLUME, à 60° F. 150,55 C. 120,44 R.	INDICATIONS DE L'ALCOOMÈTRE DE VERRE, D'APRÈS TRALLES.					
	40° F. 40,44 C. 30,56 R.	45° F. 70,22 C. 50,78 R.	50° F. 100 C. 80 R.	55° F. 120,78 C. 100,22 R.	65° F. 180,33 C. 140,67 R.	70° F. 210,11 C. 160,89 R.
59	54,5	55,6	56,3	57,9	60,1	61,2
60	55,6	56,7	57,8	58,9	61,1	62,2
61	56,6	57,7	58,8	59,9	62,1	63,2
62	57,6	58,7	59,9	60,9	63,1	64,2
63	58,6	59,7	60,8	61,9	64,0	65,1
64	59,6	60,7	61,8	62,9	65,0	66,1
65	60,6	61,7	62,8	63,9	66,0	67,1
66	61,6	62,7	63,8	64,9	67,0	68,1
67	62,6	63,7	64,8	65,9	68,0	69,1
68	63,6	64,7	65,8	66,9	69,0	70,1
69	64,6	65,7	66,8	67,9	70,0	71,1
70	65,7	66,8	67,9	69,0	71,0	72,1
71	66,7	67,8	68,9	70,0	72,0	73,1
72	67,7	68,8	69,9	71,0	73,0	74,1
73	68,7	69,8	70,9	72,0	74,0	75,1
74	69,7	70,8	71,9	73,0	75,0	76,1
75	70,7	71,8	72,9	74,0	76,0	77,1
76	71,7	72,8	73,9	75,0	77,0	78,1
77	72,7	73,8	74,9	76,0	78,0	79,1
78	73,7	74,8	75,9	77,0	79,0	80,1
79	74,7	75,8	76,9	78,0	80,0	81,1
80	75,7	76,9	78,0	79,0	81,0	82,1
81	76,8	77,0	79,0	80,0	82,0	83,1
82	77,8	78,9	80,0	81,0	83,0	84,1
83	78,8	79,9	81,0	82,0	84,0	85,0
84	79,8	80,0	82,0	83,0	85,0	86,0
85	80,9	81,9	83,0	84,0	86,0	87,0
86	81,9	82,9	84,0	85,0	87,0	88,0
87	82,9	83,9	85,0	86,0	88,0	89,9
88	84,0	85,0	86,0	87,0	89,0	90,0
89	85,0	86,0	87,0	88,0	90,0	91,0
90	86,1	87,1	88,1	89,1	91,0	91,0

Il y a encore quelques rapports qui ont un certain intérêt pratique en ce qui concerne les déterminations alcooliques.

1° On peut avoir le désir de transformer en richesses centésimales en poids les richesses centésimales en volume que l'on a

température de l'esprit-de-vin soit au moment de l'expérience égale à 10° C., et que l'alcoomètre marque 41°; ce dernier nombre se trouve entre les nombres 40,7 et 41,7 (dans la colonne 50° F., 10° C.); dans la colonne de la température normale, ces nombres correspondent aux nombres 43 et 44. La différence entre 40,7 et 41,7 = 1; si on la divise en 10 parties et si on ajoute 3 de celles-ci au plus petit nombre (40,7), on obtient 43,7, lesquels correspondent par conséquent à la richesse centésimale 43,7, à la température normale.

trouvées. La table suivante *d* fournit les renseignements nécessaires pour cela.

2° Malheureusement on emploie encore quelquefois un alcoomètre désigné sous le nom d'alcoomètre de *Richter* (on l'appelle aussi alcoomètre de *Stoppani*); cet instrument indique la richesse en poids, mais il fournit des indications tout à fait fausses; voyez la table *d*.

3° On doit quelquefois avoir recours aux aréomètres ordinaires de *Baumé*, de *Bock*, etc., pour connaître au moyen de leurs indications les richesses alcooliques centésimales des liquides spiritueux. Afin d'éviter d'être obligé d'avoir deux tables à consulter, on a rassemblé dans une seule aussi bien les poids spécifiques que les degrés des aréomètres, à côté des richesses centésimales en volume et en poids qui leur correspondent.

TABLEAU d

établissant la comparaison des poids spécifiques, des richesses centésimales en volume et en poids, et des indications des différents aréomètres.

RICHESSE CENTÉSIMALE EN VOLUME, d'après Trautler.	RICHESSE CENTÉSIMALE EN POIDS.	RICHESSE CENTÉSIMALE EN POIDS, d'après Richter.	ARÉOMÈTRE DE			POIDS SPÉCIFIQUE d'après	
			BECK (degrés)	BAUMÉ (degrés)	CARTIER (degrés)	BRIX.	GAY- LUSSAC.
0	0	0	0,0	10	11	1,0000	1,0000
1	0,80	—	—	—	—	0,9985	—
2	1,60	—	—	—	—	9970	—
3	2,40	—	—	—	—	9956	—
4	3,20	—	1,0	—	—	9942	—
5	4,04	4,00	1,2	11	12	9929	—
6	4,81	—	1,4	—	—	9915	—
7	5,62	—	1,6	—	—	9902	—
8	6,43	—	1,9	—	—	9890	—
9	7,24	—	2,1	—	—	9878	—
10	8,05	7,50	2,3	12	—	9866	—
11	8,87	—	2,5	—	—	9854	—
12	9,69	—	2,7	—	—	9844	—
13	10,51	—	2,9	—	13	9832	—
14	11,33	—	3,1	—	—	9821	—
15	12,15	10,58	3,3	—	—	9811	—
16	12,98	—	3,5	—	—	9800	—
17	13,80	—	3,6	13	—	9790	—
18	14,63	—	3,8	—	—	9780	—
19	15,46	—	4,0	—	14	9770	—
20	16,28	13,55	4,2	—	—	9760	—
21	17,11	—	4,4	—	—	9750	—
22	17,93	—	4,6	—	—	9740	—
23	18,78	—	4,8	14	—	9729	—
24	19,62	—	4,9	—	—	9719	—
25	20,46	16,60	5,1	—	—	9709	—
26	21,30	—	5,3	—	—	9698	—
27	22,14	—	5,5	—	15	9688	—
28	22,99	—	5,7	—	—	9677	—
29	23,84	—	5,9	15	—	9666	—
30	24,69	19,78	6,1	—	—	9655	0,9656
31	25,53	—	6,4	—	—	9643	—
32	26,41	—	6,6	—	—	9631	—
33	27,27	—	6,8	—	—	9618	—
34	28,13	—	7,0	16	16	9605	—
35	28,99	23,50	7,2	—	—	9592	0,9595
36	29,86	—	7,5	—	—	9579	—
37	31,74	—	7,7	—	—	9565	—
38	34,62	—	8,0	—	17	9550	—
39	32,50	—	8,3	17	—	9535	—

RICHESSE CENTÉSIMALE EN VOLUME, d'après <i>Tralles</i> .	RICHESSE CENTÉSIMALE EN POIDS.	RICHESSE CENTÉSIMALE EN POIDS, d'après <i>Richter</i> .	ARÉOMÈTRE DE			POIDS SPÉCIFIQUE d'après	
			BECK (degrés).	BAUMÉ (degrés).	CARTIER (degrés).	BRIX.	GAY- LUSSAC.
40	33,39	27,95	8,6	—	—	0,9519	0,9523
41	34,28	—	8,9	—	—	9503	—
42	35,18	—	9,2	—	18	9487	—
43	36,08	—	9,5	18	—	9470	—
44	36,99	—	9,8	—	—	9452	—
45	37,90	28,20	10,2	—	—	9435	0,9440
46	38,82	—	10,5	19	19	9417	—
47	39,74	—	10,9	—	—	9399	—
48	40,66	—	11,2	—	—	9381	—
49	41,59	—	11,6	—	—	9362	—
50	42,52	36,46	11,9	20	20	9343	0,9348
51	43,47	—	12,3	—	—	9323	—
52	44,42	—	12,7	—	—	9303	—
53	45,36	—	13,1	21	—	9283	—
54	46,32	—	13,5	—	21	0,92	—
55	47,29	41,00	13,9	—	—	9242	0,9248
56	48,26	—	14,3	22	—	9221	—
57	49,23	—	14,8	—	22	9200	—
58	50,21	—	15,2	23	—	9178	—
59	51,20	—	15,6	—	—	9156	—
60	52,20	45,95	16,1	—	23	9134	0,9141
61	53,20	—	16,5	24	—	9112	—
62	54,21	—	17,0	—	—	9090	—
63	55,21	—	17,5	25	24	9067	—
64	56,22	—	18,0	—	—	9044	—
65	57,24	51,40	18,4	—	25	9021	0,9027
66	58,27	—	18,9	26	—	8997	—
67	59,32	—	19,4	—	—	8973	—
68	60,38	—	20,0	27	26	8949	—
69	61,42	—	20,5	—	—	8925	—
70	62,50	57,12	21,0	28	27	8900	0,8907
71	63,58	—	21,5	—	—	8875	—
72	64,66	—	22,1	—	—	8850	—
73	65,74	—	22,6	29	28	8824	—
74	66,83	—	23,2	—	—	8799	—
75	67,93	62,97	23,8	30	29	8773	0,8799
76	69,05	—	24,4	—	—	8747	—
77	70,18	—	25,0	31	30	8720	—
78	71,31	—	25,6	—	—	8693	—
79	72,45	—	26,2	32	—	8664	—
80	73,59	69,20	26,8	—	31	8639	0,8645
81	74,74	—	27,4	33	—	8611	—
82	75,91	—	28,0	34	32	8583	—
83	77,09	—	28,7	—	—	8553	—

RICHESSE CENTÉSIMALE EN VOLUME, d'après <i>Tralles</i> .	RICHESSE CENTÉSIMALE EN POIDS.	RICHESSE CENTÉSIMALE EN POIDS, d'après <i>Richter</i> .	ARÉOMÈTRE DE			POIDS SPÉCIFIQUE d'après	
			BECK (degrés).	BAUMÉ (degrés).	CARTIER (degrés).	BAIX.	GAY- LUSSAC.
84	78,29	69,20	29,4	35	33	0,8526	0,8645
85	79,50	75,35	30,1	—	—	8496	0,8502
86	80,71	—	30,8	36	34	8466	—
87	81,94	—	31,5	37	35	8436	—
88	83,19	—	32,2	—	—	8395	—
89	84,46	—	33,0	38	36	8373	—
90	85,75	81,86	33,8	—	—	8340	0,8346
91	87,09	—	34,7	39	37	8296	—
92	88,37	—	35,5	40	38	8272	—
93	89,71	—	36,4	41	—	8237	—
94	91,07	—	37,3	—	39	8201	—
95	92,46	89,34	38,2	42	40	8164	0,8168
96	93,89	—	39,2	43	—	8125	—
97	95,34	—	40,3	44	41	8084	—
98	96,84	—	41,5	45	42	8041	—
99	98,39	—	42,7	46	43	7995	—
100	100,00	100,00	43,9	47	—	7946	0,7949

Pour se servir du tableau précédent, on cherche dans la première colonne horizontale le nombre correspondant à l'indication de l'alcoomètre, et dans la première colonne verticale le degré indiqué par le thermomètre. Au croisement de ces lignes, on trouve la richesse alcoolique centésimale du liquide essayé. Par exemple, l'alcoomètre marque 10 degrés et le thermomètre 19° ; la richesse du liquide est 9,5, c'est-à-dire qu'il contient 9,5 p. 100 d'alcool. — Lorsqu'on a affaire à des liquides dont la richesse est supérieure à 30 p. 100, le même tableau peut aussi servir, il suffit pour cela d'étendre le spiritueux à essayer avec un volume d'eau déterminé, duquel il faudra tenir compte pour arriver à connaître la richesse réelle.

XVII. PÈSE-LAIT DE DÖRFFEL.

Degrés du pèse-lait.	Degrés saccharimétriques	Poids spécifiques correspondants.
11°	5°,0	0,0204
12°	5°,6	1,0224
13°	6°,1	1,0244
14°	6°,6	1,0264
15°	7°,1	1,0285
16°	7°,6	1,0306
17°	8°,1	1,0326
18°	8°,6	1,0347

DEUXIÈME APPENDICE

Tableaux synoptiques contenant la comparaison des poids et les équivalents qui se rencontrent dans le livre.

I. Comparaison des poids de différents pays.

Prusse. Pfund (livre).	Saxe. Pfund.	Autriche et Bavière. Pfund.	Brunswick et Wurttemberg. Pfund.	Hanovert. Pfund.	Suisse, Bade, Hesse - Darmstadt. Pfund.	Hesse-Electorale. Pfund.	Altenbourg. Pfund.	France. kilogram.	Angleterre. livre (ex. du poids).
1	1,0002	0,8352	1,0007	0,9553	0,9582	0,9661	1,0050	0,4667	1,031
0,9998	1	0,8350	1,0005	0,9551	0,9350	0,9659	1,0024	0,4674	1,0307
1,1974	1,1976	1	1,1198	1,1440	1,0170	1,1870	1,2003	0,5600	1,234
0,9993	0,9996	0,8346	1	0,9547	0,9346	0,9654	1,0023	0,4673	1,0301
1,0667	1,0470	0,8742	1,0478	1	1,9790	1,0112	1,0493	0,4896	1,0786
1,0692	1,0695	0,8930	1,0700	1,0125	1	1,0330	1,0720	0,5000	1,0378
1,0350	1,0354	0,8663	1,0355	0,9686	0,9681	1	1,0735	0,4841	1,0668
0,9974	0,9977	0,8330	0,9981	0,9529	0,9328	0,9636	1	0,4665	1,0258
2,1380	2,1390	0,7860	2,1400	2,0430	2,0000	2,0660	2,1440	1	2,205
0,970	0,970	0,810	0,971	0,926	0,907	0,936	0,972	0,454	1

II. Comparaison du poids médicinal de différents pays avec le poids français.

On a dans quelques États allemands adopté le poids médicinal prussien. Quelques autres, par exemple la Bavière, ont leur poids médicinal propre, d'autres pays ont adopté le poids médicinal dit de Nuremberg. Il est partout divisé de la même manière :

Livre (Pfund).	Once.	Drachme.	Scrupule.	Grain.
1	12	96	288	5760
	1	8	24	490
		1	3	60

et il tire son origine des Romains ; mais maintenant on le désigne le plus souvent sous le nom de *poids d'argent de Nuremberg*, parce que c'est cette ville qui autrefois en fournissait le plus, et depuis trois siècles il s'y est maintenu invariable. On a fréquemment recherché combien pesait le poids médicinal de Nuremberg proprement dit. Dans le tableau suivant se trouve indiquée en grammes la valeur de la livre des États les plus importants, et on a ajouté une colonne contenant la différence qui existe entre ce poids et le poids de Nuremberg véritable ou poids médicinal proprement dit.

	Grammes.		Différences.
Poids médicinal proprement dit, d'après <i>Hauschild</i>	357,85400	+	0,00000
Poids médicinal proprement dit, d'après <i>Eytelwein</i>	357,56686	—	0,28714
Livre troy anglaise.....	373,23400	+	15,38000
— française de 12 onces.....	375,00000	+	17,14600
— viennoise.....	420,00890	+	62,15490
— prussienne.....	350,78360	—	7,07040
— suédoise.....	425,01010	+	67,15646
— danoise et norvégienne.....	357,66878	—	0,18522
— russe.....	357,84300	—	0,01100
— néerlandaise.....	375,00000	+	17,14600
— wurtembergeoise.....	357,64700	+	0,20700
— bavaroise.....	360,00000	+	2,10640
— de la Haute-Hesse.....	357,85400	+	0,00000

Pour réduire les onces, les drachmes, etc. en grammes, il suffit de diviser le nombre de grammes correspondant à chaque livre médicinale par 12 ou par 96, etc., par exemple, une once

de Bavière = $\frac{360}{12} = 30$ grammes.

Réciproquement, pour trouver à combien de grains équivaut 1 gramme, il faut diviser le nombre 5,760 par le nombre de grammes : par exemple, combien 1 gramme contient-il de grains de Bavière ?

$$\frac{5760}{360} = 16 \text{ grains.}$$

B. Les poids équivalents des corps simples qui se rencontrent fréquemment sont les suivants :

ÉQUIVALENTS.

733

Aluminium.....	Al = 13,7	Iode.....	I = 126,9
Antimoine..	Sb = 129	Magnésium.....	Mg = 12
Argent.....	Ag = 107,95	Manganèse.....	Mn = 27,6
Arsenic.....	As = 75	Mercure.....	Hg = 100
Azote.....	Az = 14	Molybdène.....	Mo = 48
Baryum.....	Ba = 68,5	Nickel.....	Ni = 29,6
Bismuth.....	Bi = 20,8	Or.....	Au = 197
Bore.....	Bo = 10,9	Oxygène.....	O = 8
Brôme.....	Br = 80	Phosphore.....	Ph = 31
Cadmium.....	Cd = 56	Platine.....	Pt = 98,7
Calcium.....	Ca = 20	Plomb.....	Pb = 103,7
Carbone.....	C = 6	Potassium.....	K = 39,11
Chlore.....	Cl = 35,46	Silicium.....	Si = 21
Chrôme.....	Cr = 26,7	Sodium.....	Na = 23
Cobalt.....	Co = 29,5	Soufre.....	S = 16
Cuivre.....	Cu = 31,68	Strontium.....	Sr = 43,8
Étain.....	Sn = 59	Tungstène (Wolfram)..	W = 92
Fer.....	Fe = 28	Urane.....	U = 60
Fluor.....	Fl = 19	Zinc.....	Zn = 32,6
Hydrogène.....	H = 1		

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

CHAPITRE I ^{er}	1-30
<i>Des opérations que l'on exécute pour les recherches chimiques et des appareils qu'elles nécessitent. Des essais par la voie sèche. — Essais au chalumeau. — Coupelle et moufle. — Des essais par la voie humide. — Dissolution. — Réactions. — Essais quantitatifs. — Distillation. — Filtration. — Pesées. — Poids. — Analyses par les mesures ou analyses volumétriques. — Préparation des liqueurs titrées. — Burettes et pipettes.</i>	
CHAPITRE II.....	30-59
<i>Des réactifs, de leur préparation et de leur emploi. Réactifs pour le chalumeau. — Réactifs pour l'analyse qualitative par la voie humide et pour l'analyse quantitative par les pesées. — Des liqueurs normales et des autres réactifs nécessaires pour l'analyse volumétrique.</i>	
CHAPITRE III.....	59-87
<i>Marche à suivre pour la recherche des substances minérales et des matières organiques les plus importantes qui se rencontrent dans les combinaisons employées dans les arts et dans l'industrie. Essai préliminaire. — Dissolution et désagrégation. — Recherche des oxydes métalliques. — Recherche des acides ou des substances non métalliques qui leur correspondent.</i>	
CHAPITRE IV.....	87-108
<i>Essai de l'eau des sources et des fleuves, et dosage des corps qu'elle tient en dissolution, principalement de ceux qui sont la cause de sa dureté. Essai qualitatif. — Essai quantitatif. — Détermination de la dureté à l'aide de la solution de savon. — Dosage de la chaux par l'analyse volumétrique. — Hydrotimétrie.</i>	

- CHAPITRE V.**..... 109-117
Essai qualitatif et quantitatif des corps simples non métalliques employés dans les arts et dans l'industrie, et recherche des substances qui altèrent leur pureté ou qui servent à les falsifier. Soufre. — Iode. — Brôme. — Phosphore. — Chlore.
- CHAPITRE VI.**..... 117-156
A. *Essai qualitatif et quantitatif des acides employés dans les arts et dans l'industrie, et recherche des substances qui altèrent leur pureté ou qui servent à les falsifier.* Acides du soufre. — Acides du chlore. — Acides de l'azote. — Acides de l'arsenic. — Acide phosphorique. — Acide carbonique. — Acide silicique. — Acide borique. — Acide oxalique. — Acide tartrique. — Acide citrique. — Acide acétique et vinaigre.
B. *Détermination de la force des acides.* Acidimétrie.
- CHAPITRE VII.**..... 157-200
Des alcalis et de leurs combinaisons (potasses, cendres, salpêtre, soudes, etc.).
A. *Recherche des alcalis, essai de leur pureté; falsifications.* — Potasse et combinaisons de cette base : Cendres. — Potasses. — Sous-carbonate de potasse. — Bicarbonate de potasse. — Potasse caustique. — Sulfate de potasse. — Chlorate de potasse. — Salpêtre : essai du salpêtre par les méthodes empiriques, — par les méthodes chimiques. — Iodure de potassium. — Cyanure de potassium. — Oxalates de potasse. — Tartrates de potasse. — *Combinaisons de la soude* : Carbonates de soude. — Soude caustique. — Borax. — Phosphate de soude. — Sulfate de soude. — Hyposulfite de soude. — Azotate de soude. — Hypochlorite de soude. — Chlorure de sodium. *Combinaisons ammoniacales* : Ammoniaque caustique. — Carbonate d'ammoniaque. — Eaux du gaz. — Chlorhydrate d'ammoniaque.
B. *Dosage et séparation des bases alcalines les unes des autres et des autres bases.* Oxyde d'ammonium. — Potasse et soude.
C. *Détermination de la richesse des solutions alcalines* : Alcalimétrie.
- CHAPITRE VIII.**..... 201-223
Des terres alcalines et de leurs combinaisons.
A. *Des moyens employés pour reconnaître les terres alcalines, et recherche des substances qui altèrent la pureté de leurs combinaisons et qui servent à les falsifier.* Analyse des mortiers, des chaux et des ciments. Composés barytiques. Strontiane et ses combinaisons. Chaux et ses combinaisons. — Pierres à chaux, chaux calcinée, ciments. — Sulfate de chaux. — Phosphate de chaux. — Chlorure de calcium. — Fluorure de calcium. — Sulfure de calcium. — Acétate de chaux. — Magnésie et ses combinaisons. — Magnésie calcinée. — Carbonate de magnésie. — Sulfate de magnésie.
B. *Dosage des terres alcalines et séparation de ces substances les unes des autres et d'avec les autres bases.*

CHAPITRE IX..... 223-224

Terres proprement dites et leurs combinaisons.

A. *Caractères de l'alumine, recherche des substances qui altèrent la pureté de ses combinaisons et qui servent à les falsifier : Alumine. — Sulfate d'alumine. — Alun. — Mordants alumineux. — Argiles,*

B. *Séparation et dosage de l'alumine.*

CHAPITRE X..... 231-276

Les métaux lourds du groupe fer.

A. *Caractères du manganèse, du fer, du zinc, du cobalt, du nickel, de l'urane et du chrome; recherche des substances qui altèrent leur pureté et celle de leurs combinaisons; falsifications. Combinaisons du manganèse. — Essai du peroxyde de manganèse : méthodes volumétriques, méthodes par les pesées. — Le fer et ses combinaisons : fer brut, fer en barres, acier. — Sulfate de fer, sulfure de fer, azotate de fer, acétate de fer, chlorures de fer, cyanure de fer et de potassium, bleu de Berlin. — Combinaisons du cobalt. — Combinaisons du nickel. — Combinaisons de l'urane. — Combinaisons du chrome, oxyde de chrome, chlorure de chrome, sulfate de chrome, chromate de potasse, chromate de plomb, chromate de zinc. — Le zinc et ses combinaisons.*

B. *Dosage et séparation des oxydes du groupe fer les uns des autres et des autres bases.*

CHAPITRE XI..... 276-312

Les métaux lourds du groupe cuivre-argent.

A. *Caractères du cuivre, du plomb, du bismuth, du cadmium, du mercure et de l'argent; recherche des substances qui peuvent altérer leur pureté et celle de leurs combinaisons; falsifications. Le cuivre et ses combinaisons, bioxyde de cuivre, hydrate de bioxyde de cuivre, sulfate de cuivre, sulfure de cuivre, carbonate de cuivre, arsénite de cuivre, acétate de cuivre, liquides employés pour le cuivrage. — Le plomb et ses combinaisons, oxyde de plomb, minium, blanc de plomb, sulfate de plomb, jaune de Cassel (mélange de chlorure de plomb et de protoxyde de plomb), acétate neutre de plomb, acétate de plomb basique. — Le bismuth et ses combinaisons, oxyde de bismuth, azotate de bismuth basique. — Combinaisons du cadmium. — Le mercure et ses combinaisons, mercure métallique, cinabre, chlorure de mercure, iodure de mercure, azotates de mercure, fulminate de mercure. — Argent et ses combinaisons, argent métallique, sulfure d'argent, azotate d'argent, liquides employés pour l'argenterie; moyen empirique pour distinguer l'argent véritable d'avec les mélanges qui ressemblent à l'argent.*

B. *Dosage et séparation des oxydes du groupe cuivre-argent les uns des autres et d'avec les autres bases.*

CHAPITRE XII..... 313-333

Les métaux lourds du groupe or-étain.

A. *Caractères de l'étain, de l'antimoine, de l'arsenic, de l'or et du*

platine ; recherche des substances qui peuvent altérer leur pureté et celle de leurs combinaisons ; falsifications. Étain et ses combinaisons, étain métallique, oxyde d'étain, sulfates d'étain, chlorures d'étain, pink-salt, stannate de soude, bisulfure d'étain. — Antimoine natif, sulfure d'antimoine, perchlorure d'antimoine, antimoniate de plomb. — Combinaisons de l'arsenic, arséniate et arsénite de potasse, orpiment, réalgar. — Or et ses combinaisons, or métallique, chlorure d'or, pourpre de Cassius, liquides employés pour la dorure, moyens empiriques pour distinguer l'or véritable. — Combinaisons du platine, chlorure de platine.

B. Dosage et séparation des oxydes du groupe or-étain les uns des autres et des autres bases.

CHAPITRE XIII..... 334

Wolfram (tungstène), caractères et dosage.

CHAPITRE XIV..... 335-362

Composition des alliages métalliques connus et employés dans les arts, pour servir de guide dans les analyses des mélanges métalliques et pour en faciliter l'exécution.

*A. Alliages contenant du cuivre. Laiton : laiton rouge, laiton jaune, laiton blanc. — Laiton ressemblant au bronze : alliages analogues au tombac, bronze des statues, compositions d'après d'Arcet, fil de laiton, potin, soudure forte. — Métaux pour pièces de frottement et alliages pour objets coulés, parties de machines, etc. Alliages de cuivre, — de zinc et d'étain, — de cuivre, de zinc, d'étain et de plomb ; alliages contenant du fer. Alliages dans lesquels le cuivre et l'étain prédominent : métaux des cloches, — métaux des canons, — métaux des miroirs, — bronze des médailles, — bronze pour pièces de machines. Nouvel argent : cuivre et nickel, — nouvel argent proprement dit, — cuivre, étain et nickel. Alliages du cuivre avec les métaux nobles. Cuivre et argent : monnaies d'argent de différents pays. — Soudure d'argent. Cuivre et or : monnaies d'or de différents pays. — Soudure d'or. Cuivre et platine. Cuivre, argent et platine. Métaux blancs pour pièces de frottement. — Britannia-metal. — Métaux pour caractères d'imprimerie. — Appendice aux alliages du cuivre : *alliages antiques*. — Bronze des habitations lacustres, bronzes grecs, bronzes romains, bronzes celtiques et germaniques, bronzes égyptiens. — Aurichalcum des anciens.*

B. Alliages ne contenant pas de cuivre. Étain et zinc. — Étain et plomb. — Étain et antimoine. — Étain et mercure. — Plomb et antimoine. — Plomb et arsenic. — Zinc et argent. — Argent et or. — Bismuth et mercure. — Or et acier. — Étain, plomb et bismuth. — Antimoine, plomb et zinc. — Étain, zinc et mercure. — Argent, platine et or. — Argent, or et acier. — Étain, plomb, bismuth et mercure. — Étain, plomb, bismuth et antimoine.

CHAPITRE XV..... 362-367

Poudre à canon, allumettes et mélanges pyrotechniques. Analyse de la

poudre à canon. — Marche générale de l'analyse des mélanges pyrotechniques. — Pâte des allumettes.

CHAPITRE XVI. 368-372
Matières propres au blanchiment. — Chlorométrie.

CHAPITRE XVII. 372-383
Terre arable. — Essai préliminaire. — Analyse chimique.

CHAPITRE XVIII. 383-442
Des matières colorantes et des substances colorées.

A. *Couleurs employées dans la peinture artistique et dans la peinture en bâtiments. Couleurs bleues, outremer, bleu Thénard, smalt, bleu de Berlin, bleu de Paris, bleu de montagne, bleu d'indigo, bleu des lichens, bleu de Campêche, bleu d'aniline. — Couleurs jaunes, jaune de chrôme, jaune de Cassel, jaune de Naples, orpiment, ocre jaune, stils de grain, gomme-gutte, massicot, purrée, etc. — Couleurs vertes, vert d'outremer, couleurs vertes de cuivre, couleurs de cuivre et d'arsenic, terre verte, cinabre vert, vert de vessie, vert de Rinmann, vert de Guignet, borate de cuivre, quercitron et vert de fustet. — Couleurs rouges, cinabre, minium, rouge de chrôme, rouge anglais, carmin, laques rouges. — Couleurs noires et brunes, ombre, ombre de Cologne, brun de manganèse, noir de fumée, noir d'os, graphite. — Couleurs blanches, blanc de plomb, blanc de zinc, craie, cendre d'or, spath pesant, gypse, argile, talc. — Couleurs métalliques, or en feuilles, argent en feuilles, bronzes.*

B. *Essai des couleurs fixées sur les tissus, couleurs bleues, jaunes, rouges, vertes, violettes, brunes, noires et grises.*

C. *Détermination de la valeur des matières colorantes du commerce. Méthodes en usage : méthodes colorimétriques, teinture d'épreuve. — Garance, garancine, alizarine, fleurs de garance, alizarine verte. — Cochenille. — Lac-dye. — Indigo. — Orseille. — Acide picrique. — Outremer.*

CHAPITRE XIX. 443-458
Analyse organique élémentaire.

CHAPITRE XX. 458-469
Combustibles. Essai de leur puissance calorifique. — Méthodes directes. — Détermination de l'effet calorifique théorique.

CHAPITRE XXI. 469-471
Noir animal.

CHAPITRE XXII. 471-498
Graisses et huiles grasses (huiles de poisson, cire, blanc de baleine, beurre). Caractères des huiles grasses considérées isolément et lorsqu'elles sont mélangées. — Huile d'olive. — Huiles de poisson. — Huile d'amandes. — Cire. — Blanc de baleine. — Beurre et falsifications de cette substance. — Graisse de porc.

CHAPITRE XXIII.....	498-510
<i>Huiles volatiles, baumes, eaux aromatiques et substances résineuses.</i>	
CHAPITRE XXIV.....	510-539
<i>Matières solides, liquides et gazeuses employées pour l'éclairage; essai de leur pouvoir éclairant. Détermination du pouvoir éclairant par la voie photométrique. — Appareil d'Erdmann pour l'essai du gaz. — Poids spécifique du gaz d'éclairage, appareils de Schilling et de Lipowitz. — Huile de pétrole : essai, appareils de Tagliabue, de J. Salleron et V. Urbain.</i>	
CHAPITRE XXV.....	540-548
<i>Savons.</i>	
CHAPITRE XXVI.....	548-575
<i>Bière. Méthode de recherche chimique. — Essai saccharimétrique de la bière. — Essai halimétrique de la bière. — Falsifications et altérations de la bière.</i>	
CHAPITRE XXVII.....	575-586
<i>Vin. Falsifications du vin.</i>	
CHAPITRE XXVIII.....	587-600
<i>Esprit-de-vin et eaux-de-vie.</i>	
CHAPITRE XXIX.....	600-629
<i>Sucre et miel. Glycérine. Poids spécifique des dissolutions sucrées. — Procédé polarimétrique. — Méthode par extraction. — Essai au moyen de la solution alcaline de cuivre. — Essai du sucre au point de vue des substances étrangères qui s'y rencontrent ordinairement. Miel. Glycérine.</i>	
CHAPITRE XXX.....	630-651
<i>Amidon, farine, pain. Détermination de la quantité de l'amidon contenu dans les substances végétales. — Falsifications de l'amidon. — Altérations des farines, détermination de la quantité d'humidité, de son et des substances terreuses qu'elles renferment. — Mélanges avec d'autres espèces.</i>	
CHAPITRE XXXI.....	651-660
<i>Lait. Poids spécifique. — Essai de la richesse par les moyens chimiques. — Falsifications.</i>	
CHAPITRE XXXII.....	660-668
<i>Thé, café, chocolat, chicorée, tabac.</i>	
CHAPITRE XXXIII.....	669-677
<i>Fibres textiles, tissus, papier. Distinction des fibres au moyen de réactions chimiques. — Essai à l'aide du microscope.</i>	
CHAPITRE XXXIV.....	677-682
<i>Substances annifères</i>	

CHAPITRE XXXV.....	682-688
<i>Matières collantes</i> (gélatine, colle-forte, colle de poisson, gomme, blanc d'œuf).	
CHAPITRE XXXVI.....	688-693
<i>Engrais, guano, superphosphates.</i>	
PREMIER APPENDICE.....	694-730
<i>Des méthodes aréométriques.</i> Principes et appareils. — Volumètre. — Échelles de <i>Twaddle</i> , de <i>Baumé</i> , de <i>Beck</i> , de <i>Cartier</i> . Acide sulfurique. — Acide chlorhydrique. — Acide azotique. — Acide acétique. — Lessive de potasse caustique. — Carbonate de potasse. — Salpêtre. — Lessive de soude caustique. — Carbonate de soude. — Sel marin. — Ammoniaque. — Essai du salpêtre d'après <i>Anthon</i> . — Alcoométrie. — Échelles de <i>Tralles</i> , de <i>Gay-Lussac</i> . — Correction relative à la température. — Richesses centésimales en volume et en poids. — Table pour trouver la richesse alcoolique des liquides essayés au moyen de l'alambic de <i>J. Salteron</i> . — Pèse-lait.	
DEUXIÈME APPENDICE.....	731-733
Poids de différents pays. — Poids médicinal. — Poids équivalents.	

FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

TABLE ALPHABÉTIQUE

A

- Acétate de baryte, réactif, 39.
 — de plomb basique, réactif, 41.
 — de plomb neutre, réactif, 41.
 Acide acétique, réactif, 35.
 — acétique étendu, poids spécifique, 709.
 — acétique et vinaigre, essai et détermination de leur richesse, 449.
 Acides de l'arsenic, essai de leur pureté, recherche et dosage, 130.
 Acide arsénieux, essai, 127.
 — arsénique, essai, 130.
 — azotique, dosage, essai de sa pureté, 124.
 — azotique étendu, poids spécifique, 708.
 — azotique normal, 46.
 — azotique, réactif, 33.
 — borique, essai et dosage, 145.
 — carbonique, recherche et dosage, 136.
 — chlorhydrique, dosage, essai de sa pureté, 122.
 — chlorhydrique étendu, poids spécifique, 707.
 — chlorhydrique, réactif, 33.
 — citrique, essai, 148.
 — oxalique, essai, 146.
 — oxalique normal, 45.
 — phosphorique, recherche, essai et dosage, 133.
 — picrique, 405, 438.
 — silicique, essai et dosage, 141.
 — sulfhydrique, dosage, 117.
 — sulfhydrique, réactif, 34.
 Acide sulfureux, essai et dosage, 16.
 — sulfurique, essai et dosage, 117.
 — sulfurique étendu, poids spécifique, 706.
 — sulfurique normal, 47.
 — sulfurique, réactif, 33.
 — tartrique, essai, 147.
 — tartrique, réactif, 35.
 Acidimétrie, 153.
 Albumine, 687.
 Alcalimétrie, 196.
 Alcool, réactif, 32.
 Alcométrie, 719.
 Alizarine, 422.
 Alliages métalliques, composition, 335.
 Allumettes (pâte des), 365.
 Alumine (Combinaisons de l'), essai, 223.
 Alumine, dosage, 220.
 Amidon, 630.
 Amidon, solution, 58.
 Ammoniaque, essai de ses combinaisons, 183.
 Ammoniaque, réactif, 36.
 Analyse élémentaire, 443.
 Analyse volumétrique, 20.
 Antimoine, essai de ses combinaisons, 318.
 Antimoine, séparation et dosage, 331.
 Antimoniate de potasse, réactif, 38.
 Aréomètre de Baumé, 703.
 — de Beck, 703.
 — de Cartier, 704.
 — de Twaddle, 698.
 Aréométrie, 694.
 Argent, dosage et séparation, 295.
 Argent, essai de ses combinaisons, 291.
 Argent en feuilles, 396.

Argent, solution normale, 49.
 Arsenic, essai de ses combinaisons, 319.
 Arsenic, séparation et dosage, 333.
 Arsénite de soude, pour l'analyse volumétrique, 55.
 Axonge, 497.
 Azotate d'argent, réactif, 42.
 — de baryte, réactif, 39.
 — de cobalt, réactif, 32.
 — de protoxyde de palladium, réactif, 42.
 — de protoxyde de mercure, réactif, 42.
 Azuline, 402.

B

Bain d'air, 18.
 Baumes, 498.
 Baume du Pérou, 505.
 Baryte, dosage, 221.
 Baryte, essai de ses combinaisons, 201.
 Beurre, 492.
 Beurre de cacao, 497.
 Bière, essai, 548.
 Bière, falsifications, 571.
 Bismuth, essai de ses combinaisons, 287.
 Bismuth, séparation et dosage, 311.
 Bistre minéral, 394.
 Bitumes, essai, 506.
 Blanc de baleine, 491.
 — fixe, 396.
 — d'œuf, 687.
 — de plomb, 284, 394.
 — de zinc, 395.
 Blanchiment (Matières propres au), 368.
 Bleu d'aniline, 387, 401.
 — de Berlin, 385, 401.
 — de Camille, 387, 401.
 — d'indigo, 386, 400.
 — des lichens, 386.
 — de montagne, 386.
 — de Paris, 385.
 — de smalt, 385.
 Borax, réactif, 31.
 Brome, dosage, essai de sa pureté, 114.
 Bronze, couleurs, 397.
 Brun de bois, 412.
 — de cachou, 412.
 — de garance, 411.
 — de manganèse, 394.
 Burettes, 24.
 Burette à pince, 26.

C

Cadmium, essai de ses combinaisons, 289, Craie, 395.

Cadmium, séparation et dosage, 312.
 Café, 663.
 Carbonate d'ammoniaque, réactif, 39.
 — de potasse, poids spécifique de ses dissolutions, 710.
 — de potasse, réactif, 38.
 — de soude, poids spécifique de ses dissolutions, 712.
 — de soude, réactif, 39.
 Caméléon (Solution de), 53.
 Carmin, 393.
 Carmin d'indigo, 401.
 Cendres, essai, 157.
 Cendre d'os, 216.
 Chalumeau, 2.
 Chaux, essai de ses combinaisons, 204.
 Chaux, dosage, 222.
 Charbon animal, 469.
 Chicorée, 666.
 Chlore, réactif, 43.
 Chlorometrie, 368.
 Chlorure d'ammonium, réactif, 39.
 — de calcium, réactif, 40.
 — de chaux, réactif, 40.
 — de chaux, essai, 368.
 — de platine, réactif, 42.
 Chocolat, 665.
 Chrome, dosage et séparation, 260.
 Chrome, essai de ses combinaisons, 255.
 Chromates de potasse, réactifs, 38.
 Cinabre, 392.
 Cinabre vert, 391.
 Cite, 485.
 Cobalt, dosage et séparation, 273.
 Cobalt, essai de ses combinaisons, 252.
 Cobalt, solution, réactif, 32.
 Cochenille, essai, 429.
 Colle-forte, 682.
 Colle de poisson, 684.
 Colorimétrie, 417.
 Combustibles, 458.
 Coton, 669.
 Couleurs pour la peinture artistique, 383.
 — pour la peinture en bâtiments, 383.
 — blanches, 394.
 — bleues, 385, 400.
 — brunes, 393, 411.
 — essai, 383, 397.
 — grises, 413.
 — jaunes, 387, 403.
 — noires, 393, 411.
 — rouges, 392, 406.
 — vertes, 389, 408.
 — violettes, 409.

Cuivre, dosage et séparation, 309.
 Cuivre, essai de ses combinaisons, 276.
 Cuivre, solution alcaline, pour le dosage
 du sucre, 53.
 Curcuma, 404.
 Cyanide de fer et de potassium, réactif,
 41.
 Cyanure de fer et de potassium, réactif,
 40.
 Cyanure de potassium, réactif, 38.

D

Dureté de l'eau, 93.

E

Eaux aromatiques, 506.
 Eau de baryte, réactif, 37.
 — de chaux, réactif, 37.
 — distillée, réactif, 32.
 Eaux distillées, 506.
 Eau de gypse, réactif, 40.
 — régale, réactif, 33.
 — des sources, analyse, 87.
 Eaux-de-vie, 587.
 Éclairage (Matières employées pour l'),
 510.
 Effet colorifique (Détermination de l'),
 460.
 Engrais, 688.
 Équivalents 733.
 Esprit-de-vin, essai, 587.
 Essais au chalumeau, 2.
 Essai halimétrique de la bière, 564.
 — saccharimétrique de la bière, 552.
 Essais par la voie humide, 9.
 — par la voie sèche, 2.
 Essence d'amandes amères, 504.
 — de cannelle, 503.
 — de néroli, 502.
 — de rose, 502.
 — de succin, 504.
 Étain, dosage et séparation, 329.
 Étain, essai de ses combinaisons, 313.
 Éther, réactif, 32.
 Éluve, 17.

F

Farine, 635.
 Féculé de pommes de terre, 630.
 Fer, dosage et séparation, 267.
 Fer, essai de ses combinaisons, 240.
 Fibres de chanvre, 669.

Fibres de lin, 669.
 Fibres textiles, 669.
 Filtres, 15.
 Fiolo à jet, 16.
 Fleurs de garance, essai, 422.
 Fuchsine, 407.

G

Garance, essai, 422.
 Garancine, essai, 422.
 Gaz d'éclairage, essai, 519.
 Gélatine, 682.
 Gemmes, essai, 506.
 Glycérine, 628.
 Gommés, 684.
 Gomme-gutte, 389.
 Goudrons, essai, 506.
 Graines d'Aignon, 403.
 Graisses, essai, 472.
 Graphite, 394.
 Guano, 689.
 Gypse, 396.

H

Huile d'abricots, 484.
 — d'amandes, 484.
 — grasses, 472.
 — de lin, 483.
 — de navette, 483.
 — d'olive, 481.
 — de palme, 490.
 — de pétrole, 503, 532.
 — de poisson, 483.
 — de ricin, 500.
 — volatiles, 498.
 Hydrogène sulfuré, dosage, 117.
 Hydrogène sulfuré, réactif, 34.
 Hydrotimétrie, 100.
 Hyposulfite de soude pour l'analyse volu-
 métrique, 56.

I

Indigo, essai, 432.
 Indigo (Solution d'), réactif, 43.
 Iode, essai et dosage, 110.
 Iode, solution normale, 87.

J

Jaune de berberis, 404.
 — de bois, 404.
 — de Cassel, 387.

- Jaune de chrome, 387, 407.
 — de gaude, 404.
 — de Naples, 388.
 — d'ocre, 388.
 — d'orpiment, 405.
 — de quercitron, 403.

L

- Lac-dye, essai, 432.
 Laine, 669.
 Lait, 651.
 Lampes, 7.
 Laques rouges, 393.
 Liqueur hydrotimétrique, 52.
 Liqueurs normales, 22, 44.

M

- Magnésie, dosage, 221.
 Magnésie, essai de ses combinaisons, 218.
 Manganèse, dosage et séparation, 273.
 Manganèse, essai de ses combinaisons, 231.
 Massicot, 389.
 Matras jauges, 23.
 Mélanges pyrotechniques, essai, 363.
 Mercure (Combinaisons du), 289.
 Mercure, dosage et séparation, 307.
 Métaux, réactifs, 43.
 Miel, 626.
 Minium, 392.
 Molybdate d'ammoniaque, réactif, 42.
 Murexide, 407.

N

- Nankin, 405.
 Nickel, essai de ses combinaisons, 254.
 Nickel, dosage et séparation, 273.
 Nitroprussiate de soude, réactif, 41.
 Noir animal, 469.
 — de Campêche, 411.
 — de chrome, 413.
 — de fumée, 394.
 — de garance, 414.
 — d'os, 394, 469.

O

- Ombre, 393.
 Or en feuilles, 396.
 Or, séparation et dosage, 326.
 Or, essai de ses combinaisons, 321.
 Orpiment, 388.
 Orseille, 387, 411, 437.
 Outremer, 385, 402, 439.

- Oxyde d'ammonium, dosage, 185.
 Oxyde de chrome, 408.

P

- Pain, 649.
 Papier, 676.
 Papier de curcuma, 43.
 Papier de tournesol, 43.
 Perchlorure de fer, réactif, 40.
 Permanganate de potasse, solution, 53.
 Peroxyde de manganèse, analyse, 231.
 Pesées, 17.
 Pétrole, 532.
 Phosphate de soude, réactif, 39.
 Phosphore, essai de sa pureté, 116.
 Photométrie, 511.
 Platine, essai de ses combinaisons, 324.
 Platine, séparation et dosage, 326.
 Plomb, essai de ses combinaisons, 282.
 Plomb, séparation et dosage, 306.
 Poids mélicinal, 731.
 Poids de différents pays, 731.
 Polarimétrie, 605.
 Potasse dosage, 189.
 Potasses, essai, 157.
 Potasse, poids spécifique de ses dissolutions, 710.
 Potasse, essai de ses combinaisons, 157.
 Potasse caustique, réactif, 35.
 Potasse caustique, essai, 160.
 Poudre à canon, essai, 362.
 Pouvoir éclairant (Détermination du), 511.
 Protochlorure d'étain, réactif, 41.
 Purree, 389.

R

- Réactifs, 30.
 Réactifs pour le chalumeau, 31.
 Résines, essai, 506.
 Rocou, 405.
 Rouge anglais, 392.
 — d'aniline, 407.
 — de carthame, 407.
 — de chrome, 392.
 — de cochenille, 406.
 — de Fernambouc, 406.
 — de garance, 406.

S

- Saindoux, 497.
 Salpêtre, essai, 162, 718.
 Salpêtre (Poids spécifique des solutions de),

TABLE ALPHABÉTIQUE.

7.

Savons, 540.
 Savons, falsifications, 546.
 Savon, solution normale, 52.
 Sel marin (Poids spécifique des solutions de), 713.
 Sel marin, solution normale, 50.
 Sel de phosphore, 31.
 Soie, 669.
 Solutions alcalines normales, 47.
 Soude caustique, réactif, 36.
 Soude caustique, essai, 177.
 Soude, dosage, 189.
 Soudes, essai, 175.
 Soude, essai de ses combinaisons, 175.
 Soude (Lessives de), poids spécifique, 711.
 Soufre, recherche et essai, 109.
 Spath pesant, 395.
 Stils de grain, 388.
 Strontiane, essai de ses combinaisons, 203.
 Sucre, 600.
 Sulfate de cuivre, réactif, 42.
 Sulfate de cuivre, solution normale, 51.
 Sulfate de fer et d'ammoniaque, 59.
 Sulfate de magnésie, réactif, 40.
 Sulfate de potasse, solution normale, 51.
 Sulfate de protoxyde de fer, réactif, 40.
 Sulfure d'ammonium, réactif, 39.
 Superphosphates, 693.

T

Tabac, 667.
 Talc, 396.
 Tannifères, substances, 677.
 Tartrates de potasse, réactifs, 38.
 Teinture d'épreuve, 421.
 Térébinthines, essai, 506.

Terre arable, analyse, 372.
 Thé, 660.
 Tissus, 669.
 Tungstène, séparation et dosage, 334.

U /

Urane, essai de ses combinaisons, 254.
 Urane, dosage et séparation, 275.

V

Vert d'aniline, 408.
 — de Brême, 390.
 — de Brunswick, 390.
 — d'outremer, 389.
 — de Rinmann, 391.
 — de Scheele, 390.
 — de Schweinfurt, 390.
 — suédois, 390.
 — de vessie, 391.
 Vin, essai, 575.
 Vin, falsifications, 582.
 Vinaigre, 149.
 Violet de Campêche, 411.
 Violet de garance, 410.
 Volumètre de Gay-Lussac, 697.

W

Wolfram, séparation et dosage, 334.

Z

Zinc, essai de ses combinaisons, 258.
 Zinc, dosage et séparation, 262.

FIN DE LA TABLE ALPHABÉTIQUE.

ERRATA

Page 55. Ligne 15, en bas : *au lieu de Arséniate de soude, lisez : Arsénite de soude.*

Page 56. Ligne 3, en haut : *au lieu de Acide arsénique, lisez : Acide arsénieux.*

Page 57. Ligne 7, en bas : *au lieu de Arséniate de soude, lisez : Arsénite de soude.*

Page 118. Ligne 10, en haut : *au lieu de Arséniate de soude, lisez : Arsénite de soude.*

Page 118. Ligne 18, en haut : *au lieu de Arséniate de soude, lisez : Arsénite de soude.*

Page 201. A. (Des moyens employés pour reconnaître les terres alcalines, et recherche des substances) : *au lieu de QUI ALTÈRENT LA PURETÉ ET QUI SERVENT A FALSIFIER LEURS COMBINAISONS, lisez : QUI ALTÈRENT LA PURETÉ DE LEURS COMBINAISONS ET QUI SERVENT A LES FALSIFIER.*