

TRAITÉ
D'ANALYSE CHIMIQUE
QUANTITATIVE

TRAITÉ D'ANALYSE CHIMIQUE QUALITATIVE

es opérations chimiques, des réactifs et de leur action sur les corps les plus répandus, essais au chalumeau, analyse des eaux potables, des eaux minérales, des terres, des engrais, etc. Recherches chimico-légales, analyse spectrale, par FRESSENIUS, professeur de chimie à l'Université de Wiesbaden. Huitième édition française, traduite de l'allemand sur la 15^e édition, par L. GAUTIER. 1 vol. in-8 avec grav. dans le texte et un spectre solaire colorié. 7 fr.

NOUVEAU TRAITÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Par WAGNER, FISCHER et L. GAUTIER. Troisième édition française, considérablement augmentée, publiée d'après la 13^e édition allemande par L. GAUTIER. Paris, 1892. 2 vol. gr. in-8 de 2000 pages avec 600 grav. dans le texte. 50 fr.

Les augmentations considérables, le grand nombre de gravures nouvelles, font de cette troisième édition française un livre entièrement neuf. Il offre un grand avantage sur les ouvrages analogues, par les précieux renseignements qu'il contient sur les usines de l'Europe, et que l'on ne puiserait nulle part ailleurs. A ce titre seul, il doit se trouver entre les mains de tous les chimistes, industriels, fabricants de produits chimiques. Il convient aussi aux élèves des Ecoles d'arts et manufactures et d'arts et métiers.

TRAITÉ D'ANALYSE CHIMIQUE

PAR LA MÉTHODE DES LIQUEURS TITRÉES

Par F. MOHR. Troisième édition française, traduite par L. GAUTIER sur la sixième édition allemande, revue et augmentée par A. Classen, directeur du laboratoire de chimie de l'École polytechnique d'Aix-la-Chapelle. 1 vol. grand in-8 de xvi-816 pages avec 201 gravures dans le texte. 22 fr. 50

TRAITÉ PRATIQUE D'ANALYSE CHIMIQUE

PAR LA MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE

Par FLEISCHER. Traduit de l'allemand sur la deuxième édition, par L. GAUTIER. 1 vol. in-8 avec gravures dans le texte. 8 fr

TRAITÉ DE LA DISTILLATION DU GOUDRON DE HOUILLE

ET DU TRAITEMENT DE L'EAU AMMONIACALE

Par LUNGE. Traduit de l'allemand par L. GAUTIER. 1 vol. grand in-8 de 450 pages avec 90 gravures dans le texte 12 fr.

TRAITÉ PRATIQUE DES ESSAIS AU CHALUMEAU

dans les analyses chimiques et les déterminations minéralogiques : mode d'emploi et description des propriétés physiques des minéraux et des caractères chimiques qui peuvent les faire reconnaître dans les essais au chalumeau, par TERREIL. 1 vol. in-8 de 500 pages et tableaux . . . 10 fr.

MANUEL D'ANALYSE INDUSTRIELLE DES GAZ

Par WINCKLER. 1 vol. grand in-8, avec 54 gravures dans le texte. . 4 fr. 50

Extrait de la table des matières : — Prise d'essai. — Tuyaux d'aspiration. — Appareils d'aspiration. — Appareils pour la conservation et le transport des gaz. — Mesurage des gaz. — Dosage direct par le procédé gaz-volumétrique. — Dosage par titrage. — Dosage par pesées. — Disposition de la chambre de travail. — Appareils et Méthodes d'analyse. — Dosage des gaz par absorption. — Dosage des gaz par combustion. — Combustion par l'air avec l'aide du palladium-asbeste. — Combustion au moyen de l'air et de l'oxyde cuivrique. — Appendice.

TRAITÉ D'ANALYSE CHIMIQUE

QUANTITATIVE

**Dosage et séparation des corps simples et composés,
les plus usités dans la pharmacie, l'industrie,
les arts et l'agriculture :**
analyse par les liqueurs titrées,
analyse des eaux minérales, des cendres végétales, des terres, des engrais.
des minerais métalliques, des fontes, dosage des sucres,
alcalimétrie, chlorométrie, etc.

PAR

R. FRESENIUS

PROFESSEUR DE CHIMIE A L'UNIVERSITÉ DE WIESBADEN

SIXIÈME ÉDITION FRANÇAISE

TRADUITE DE L'ALLEMAND SUR LA SIXIÈME ÉDITION

PAR

L. GAUTIER

AVEC 250 ILLUSTRATIONS DANS LE TEXTE

PARIS

LIBRAIRIE F. SAVY

77, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 77

—
1891

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

TRAITÉ

D'ANALYSE QUANTITATIVE

INTRODUCTION

L'analyse chimique complète comprend l'*analyse qualitative* et l'*analyse quantitative*. Le but de la première est de découvrir la *nature* de tous les éléments qui constituent un corps composé, celui de la seconde est d'en déterminer la *quantité*.

Dans l'analyse qualitative on obtient le résultat désiré en donnant aux éléments inconnus des formes connues. L'analyse quantitative arrive à son but par des procédés divers selon les circonstances, mais dont l'ensemble constitue cependant deux méthodes essentiellement différentes, savoir : l'*analyse par pesées* et l'*analyse volumétrique*. Toutes deux résolvent le problème, mais elles procèdent d'une façon tout à fait distincte.

La *méthode par les pesées* nous apprend à faire passer les éléments du corps étudié, connus quant à leur nature, dans des composés qui d'abord soient susceptibles d'être pesés avec toute l'exactitude possible et soient ensuite parfaitement connus quant au rapport des poids des éléments qui les constituent.

Les formes ou les composés, qui se prêtent aux exigences du dosage, sont tantôt tirés directement de la combinaison à analyser ou du mélange à déterminer; ou tantôt ce sont des produits que l'on en obtient par suite de traitements particuliers. Dans le premier cas, le poids trouvé est l'expression directe de la quantité de l'élément séparé; dans le second, ce poids ne nous fait pas connaître immédiatement la quantité réelle de l'élément entré dans la nouvelle combinaison, mais il nous permet de l'obtenir par un calcul fort simple. Un exemple suffira pour faire comprendre ce que nous disons.

Supposons qu'il s'agisse de déterminer la quantité de mercure contenue

dans du bichlorure de mercure; nous pourrions d'abord y arriver en précipitant le mercure à l'état métallique au moyen du protochlorure d'étain. Mais nous pourrions aussi précipiter la dissolution par l'acide sulfhydrique et peser le sulfure de mercure précipité. 100 p. de bichlorure renferment 75,85 de mercure et 26,17 de chlore: en opérant convenablement avec le protochlorure d'étain, nous devons retirer 75,85 p. de mercure de 100 parties de bichlorure; en mettant la même rigueur dans la seconde méthode, nous devons obtenir 85,638 p. de sulfure de mercure avec la même quantité de bichlorure. Dans le premier cas, nous arrivons directement au nombre 75,85 (quantité de mercure contenue dans le poids de chlorure analysé); mais, dans le second cas, nous ne le trouvons qu'en résolvant ce problème très simple: 100 p. de sulfure de mercure renfermant 86,213 de mercure, combien en contiennent 85,638 ? $x = 75,85$.

Il faut donc nécessairement et absolument que, dans les analyses par les pesées, on puisse prendre exactement le poids des combinaisons dont on fera usage, et qu'en outre on connaisse leur composition. Si la première condition ne peut se réaliser, il est impossible de mener l'opération à bonne fin, et si l'on ignore la seconde, on manque des données indispensables pour faire les calculs, dans le cas où l'on a affaire à des produits secondaires.

L'analyse volumétrique repose sur un principe tout différent. Elle fait trouver la quantité d'un corps en le faisant passer, il est vrai, d'une forme déterminée sous une autre, mais cela au moyen d'un liquide d'une force chimique, ou, comme on dit, d'un *titre* connu et dans des conditions telles qu'on puisse nettement reconnaître le moment où sera terminée la transformation à opérer. — Voici un exemple: le permanganate de potasse, ajouté à une dissolution de sulfate de protoxyde de fer acidulée avec de l'acide sulfurique, transforme aussitôt ce protoxyde en peroxyde, parce que le permanganate, remarquable par sa couleur rouge intense, cède de l'oxygène pour se changer en protoxyde de manganèse qui s'unit à l'acide sulfurique et donne du sulfate de manganèse incolore. D'après cela, si dans une liqueur acide contenant du protoxyde de fer nous versons goutte à goutte une dissolution de permanganate, la couleur rouge disparaîtra par l'agitation: mais bientôt il arrivera un instant où la coloration produite par la dernière goutte sera persistante, ce sera le moment où tout le protoxyde de fer sera passé à l'état de peroxyde.

Si donc nous déterminons la force chimique ou le titre de la dissolution de permanganate, en la faisant agir sur une quantité bien connue de protoxyde de fer dissous, nous trouverons par exemple que 100 p. du réactif transforment 2 parties de protoxyde, et dès lors nous pourrions avec cette dissolution de permanganate doser la quantité inconnue de protoxyde de fer contenue dans le liquide donné; car si nous employons 100 p. du réactif titré, c'est qu'il y a 2 p. de protoxyde de fer: 50 p. de la liqueur correspondront à 1 p. de protoxyde de fer, etc.

Comme ce n'est plus en poids mais en volume qu'on mesure le liquide agissant chimiquement, ce genre d'analyse prend le nom d'*analyse volumétrique*, ou analyse par les liqueurs *titrées*. Il conduit bien plus rapidement au but que l'emploi des pesées.

Ayant indiqué nettement l'objet de l'analyse quantitative et la manière

générale dont elle procède, nous dirons encore, avant d'aller plus loin, les qualités que doit posséder celui qui veut obtenir de bons résultats dans un travail. Elles sont de trois sortes : il faut d'abord posséder les connaissances théoriques nécessaires, en second lieu avoir une certaine habileté manuelle et troisièmement une exactitude scrupuleuse.

Pour ce qui est des *connaissances*, il faut posséder à fond celles déjà nécessaires pour mener à bien les analyses qualitatives. Ajoutez la connaissance des lois des combinaisons chimiques, l'habitude du calcul, mais d'un calcul tout élémentaire, et vous aurez l'ensemble de tout ce que doit savoir celui qui veut commencer l'étude de l'analyse quantitative. Il sera à même de comprendre les méthodes à l'aide desquelles on sépare les corps et on en détermine les poids : il pourra faire les calculs au moyen desquels, d'après les équivalents, on déduit des résultats analytiques obtenus la composition des combinaisons, on s'assure de la rigueur des procédés de séparation employés et l'on contrôle les résultats obtenus.

Aux connaissances scientifiques il faut ajouter une certaine *adresse* dans les opérations pratiques. Cette condition est du reste nécessaire pour toutes les sciences d'application ; mais si elle est indispensable, c'est surtout quand il s'agit d'analyses quantitatives. Avec la science la plus profonde, on n'est pas capable de trouver combien il y a de sel marin dans une dissolution, si l'on ne peut pas verser un liquide d'un vase dans un autre sans en laisser répandre ou sans laisser glisser une goutte le long des parois, etc. Il faut que la main acquière une certaine habileté dans l'exécution de toutes les opérations que nécessite l'analyse quantitative, habileté que la pratique peut seule donner.

Enfin *il faut au savoir et à l'habileté joindre une volonté sincère d'arriver à la vérité, une conscience scrupuleuse dans les opérations*. Tous ceux qui ont fait des analyses quantitatives savent qu'il arrive parfois, surtout au commencement, qu'on a des doutes sur l'exactitude des résultats ou qu'on est même certain de leur peu de rigueur. Tantôt on a laissé tomber un peu de liquide, tantôt une décrépitation a occasionné une légère perte ; on doute si l'on ne s'est pas trompé dans les pesées, deux analyses ne sont pas d'accord. Dans ces cas, il faut avoir assez de conscience pour recommencer aussitôt son travail. Celui qui n'en a pas le courage, celui qui craint le travail lorsqu'il s'agit de trouver la vérité, celui qui se contente de conjectures ou d'à-peu-près là où il faut des résultats positifs, celui-là n'est pas plus capable de faire une analyse quantitative, que s'il manquait des connaissances théoriques et de l'adresse nécessaire dans les manipulations. Si l'on n'a pas la plus grande confiance dans son travail, il faut faire des analyses pour l'acquérir, mais il faut bien se garder de publier les résultats qu'on a obtenus ou d'en faire usage ; on n'y gagnerait rien d'abord, et ensuite on nuirait plus à la science qu'on ne la servirait.

L'analyse quantitative s'applique à toutes les substances sans exception, bien que dans le traité que nous publions nous ne nous occupons que des corps employés en pharmacie, dans les arts, l'industrie, l'agriculture. Si l'on voulait faire une division, on pourrait, abstraction faite de la nature même de la matière, s'occuper d'une part de l'analyse des mélanges, de l'autre chercher la composition des combinaisons chimiques. Quelque peu

fondée que paraisse cette subdivision au premier abord, nous devons cependant la conserver si nous voulons avoir une idée nette de l'importance et de l'utilité de l'analyse quantitative. Dans les deux cas le but est différent, dans les deux la rigueur de l'analyse se contrôle différemment, et si dans un cas, on peut même dire en général, l'analyse est utile à la science, dans l'autre le plus souvent elle sert aux usages ordinaires de la vie. Si par exemple j'analyse les sels d'un acide, je puis d'après les résultats trouver la constitution de l'acide, son poids équivalent, sa capacité de saturation, etc. ; en d'autres termes, je puis répondre à une série de questions fort importantes pour la théorie scientifique. Mais si j'analyse de la poudre à canon, un alliage, un médicament composé, des cendres de végétaux, etc., mon but est autre : je ne veux résoudre aucune question de chimie spéculative, je cherche à rendre service aux arts, à l'industrie, etc. Pour contrôler mes résultats, dans le premier cas je les soumettrai aux calculs indiqués par les lois de la chimie, dans le second je recommencerai les analyses.

Ce qui précède suffit pour faire ressortir la haute importance de l'analyse quantitative. C'est par elle que la chimie est devenue réellement une science, car elle a été le point de départ pour la découverte des lois suivant lesquelles les éléments se combinent et se substituent les uns aux autres. Toute la théorie atomistique repose sur ses résultats ; elle est la base unique et solide des idées rationnelles que la science propose et adopte sur la constitution des composés.

Si l'analyse quantitative est un si puissant auxiliaire de la chimie au point de vue scientifique, elle ne lui est pas d'un moindre secours dans ses nombreuses applications aux autres sciences, aux arts, à l'industrie. Elle éclaire le minéralogiste sur la vraie nature des minéraux, elle lui donne le moyen de les reconnaître et de les classer ; elle aide puissamment le physiologiste ; elle a déjà été d'un grand secours pour l'agriculture, et lui offre en perspective des avantages bien plus grands encore. Il est inutile de dire les services qu'elle rend à la médecine et à la pharmacie, et le concours qu'elle prête directement ou indirectement au commerce et à l'industrie. — Enfin l'analyse quantitative a favorisé le développement de certaines industries, qui nous ont fourni des vases en platine, en verre, en porcelaine, des objets en caoutchouc, etc., fabriqués avec tant de soins et d'habileté, que sans eux il est maintenant très difficile, pour ne pas dire presque impossible, de faire une analyse chimique avec toute la rigueur à laquelle nous sommes habitués.

Toutefois, malgré les facilités apportées dans l'exécution des analyses, malgré le perfectionnement des méthodes volumétriques, qui abrègent considérablement les opérations de dosage, il n'en est pas moins vrai qu'une analyse quantitative est toujours un travail qui demande beaucoup de temps, surtout lorsqu'on commence à s'en occuper : dans ce cas en effet on ne saurait en entreprendre plusieurs à la fois, sans nuire plus ou moins à l'exactitude des résultats. Aussi à tous ceux qui voudront s'y adonner je conseillerai de faire ample provision de patience, afin qu'elle ne vienne pas à leur manquer au milieu de leurs recherches.

Ce n'est que peu à peu, par de nombreux efforts, que l'on acquerra la sûreté nécessaire et une confiance inébranlable dans les résultats obtenus. Si les travaux que nécessite une analyse, la plupart tout mécaniques, sont longs

et ennuyeux, on en est bien récompensé par le plaisir qu'on éprouve quand on obtient des résultats exacts, tandis qu'au contraire rien n'est plus désagréable que d'arriver à des résultats inexacts. Je ne saurais donc trop recommander à celui qui veut s'occuper d'analyses quantitatives de façon que son travail lui plaise, d'y mettre dès le début tous les soins possibles et de s'astreindre scrupuleusement à observer toutes les conditions prescrites. De toutes les opérations pratiques du laboratoire, je n'en connais pas qui fassent plus de plaisir que des analyses parfaitement concordantes : indépendamment de l'avantage d'arriver au but qu'on se proposait, elles dédommagent amplement de la peine qu'on s'est donnée et du temps qu'on a dépensé.

Les corps dont nous nous occuperons dans ce traité sont les suivants :

I. MÉTALLOIDES.

Oxygène, hydrogène, soufre, (sélénium), phosphore, chlore, iode, brome, fluor, azote, bore, silicium, carbone.

II. MÉTAUX.

Potassium, sodium, (lithium), baryum, strontium, calcium, magnésium, aluminium, chrome, (titane), zinc, manganèse, nickel, cobalt, fer, (urane), (thallium), argent, mercure, plomb, cuivre, bismuth, cadmium, (palladium), or, platine, étain, antimoine, arsenic, (molybdène).

Les éléments entre parenthèses seront traités en appendice et d'une manière moins développée que les autres.

Avant de commencer l'étude de chacun de ces corps, il est bon de connaître l'ensemble de tout ce que nous aurons à examiner, et pour cela il suffit de jeter un coup d'œil sur les grandes divisions que nous avons cru devoir introduire dans l'ouvrage.

Il se divise tout d'abord en trois grandes parties. La première traite de *l'analyse quantitative en général* et se subdivise en deux sections, la *pratique* des analyses, puis leur *calcul*; — dans la deuxième on décrit des *méthodes analytiques spéciales*; — et la troisième renferme un certain nombre de *questions* choisies avec soin, que l'on peut donner comme exercices fondamentaux.

Voici le résumé des subdivisions de ce traité :

I. GÉNÉRALITÉS.

A. *Pratique des analyses.*

1. Opérations.
2. Réactifs.
3. Formes et combinaisons sous lesquelles on sépare les corps les uns des autres et on détermine leur poids.
4. Détermination du poids des corps dans les combinaisons simples.
5. Séparation des corps.
6. Analyse organique élémentaire.

B. *Calcul des analyses.*

II. SPÉCIALITÉS.

1. Analyse des eaux naturelles et en particulier des eaux minérales.
2. Analyse des minéraux et des produits industriels, qui sont le plus fréquemment soumis aux essais chimiques pour reconnaître leur pureté et leur valeur commerciale.
3. Analyse des cendres.
4. Analyse des sols.
5. Analyse des engrais.
6. Analyse de l'air atmosphérique.

III. EXEMPLES D'ANALYSE.

Appendice.

1. Documents pour contrôler les analyses.
2. Tables pour le calcul des analyses

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

PREMIÈRE SECTION — PRATIQUE DE L'ANALYSE

CHAPITRE PREMIER

DES OPÉRATIONS

§ 1.

Nous avons déjà indiqué, dans le premier chapitre du *Traité d'analyse qualitative*, la nature et le but de la plupart des opérations à pratiquer dans les analyses en général : nous ne nous occuperons donc ici que de ce qui se rapporte surtout aux recherches quantitatives, en insistant sur ce que les méthodes générales offrent de spécial à chaque cas particulier. Quant aux opérations qui ont pour but certaines opérations ou certains dosages tout particuliers, nous en parlerons plus loin en leur lieu et place.

§ 2.

I. DES DOSAGES

Dans les analyses chimiques, le dosage ou la détermination des quantités réelles des substances se fait généralement par des pesées ; mais dans beaucoup de cas on emploie les mesures en volumes pour les gaz et pour les liquides. L'exactitude des résultats dépend évidemment d'abord de la justesse de la balance et de celle des mesures de capacité, puis certainement aussi de la pureté de la substance employée dans la recherche, de celle du produit formé, et enfin, dans les analyses volumétriques, de la bonne préparation des liqueurs titrées. Le chimiste ne saurait donner trop d'attention à ces points importants, et l'on nous pardonnera si, à ce sujet nous entrons dans des détails qui, au premier abord, pourraient paraître superflus.

§ 3.

1. Des pesées.

Les pesées ne seront bonnes qu'à la condition première de posséder une bonne balance et des poids exacts. Avant donc de nous occuper de la manière dont doit se faire l'opération elle-même, disons quelques mots des instruments à employer.

a. DE LA BALANCE.

Bien que la théorie de la balance soit du domaine de la physique, nous croyons cependant nécessaire de rappeler ici, avant tout, comment on doit essayer une balance destinée à des analyses (fig. 1), et se mettre en garde

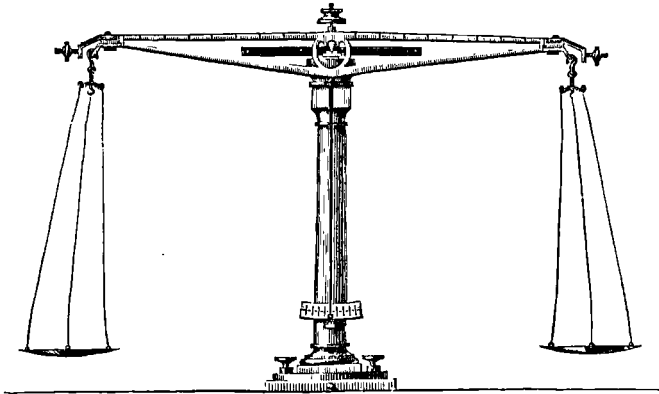


Fig. 1.

contre les erreurs que l'on pourrait commettre dans les pesées : l'expérience nous a appris que tous les jeunes chimistes n'ont pas à cet égard des notions assez claires.

Deux choses sont nécessaires pour qu'une balance soit bonne et puisse être employée : il faut qu'elle soit *juste* et *sensible*.

§ 4.

La *justesse* d'une balance (*) dépend des conditions suivantes :

a. *L'axe de rotation doit être au-dessus du centre de gravité.* — Cela est nécessaire, non pas tant pour que l'instrument soit juste, que pour qu'on puisse en faire usage. En effet, si le centre de gravité coïncidait avec l'axe

(*) Une balance *juste* est celle qui donne immédiatement le poids d'un corps, en plaçant celui-ci dans un des plateaux et en mettant dans l'autre des poids, jusqu'à ce que le fléau soit horizontal ou l'aiguille verticale.

de suspension, la balance à vide, ou également chargée dans les deux plateaux, resterait en équilibre dans toutes les positions, et si le poids placé dans l'un des deux plateaux était tant soit peu supérieur à celui placé dans l'autre, aussitôt le fléau prendrait la position verticale, le poids le plus lourd en bas : la balance n'oscillerait pas, toute pesée serait impossible. — Si le centre de gravité était au-dessus de l'axe de rotation, il serait presque impossible d'amener le fléau à être horizontal, c'est-à-dire que l'on n'y parviendrait et il ne resterait dans cette position qu'autant que le centre de gravité serait juste verticalement au-dessus de l'axe. Le moindre excès de poids d'un côté ou de l'autre, le moindre mouvement, choc, balancement ou autre aurait pour effet de faire trébucher le fléau d'un côté, sans qu'il puisse revenir à sa position primitive. — Mais si le centre de gravité est au-dessous de l'axe de rotation, sous des charges égales des plateaux, le fléau prendra la position horizontale. La balance forme alors un pendule composé, dont la longueur est égale à la distance du centre de gravité au point d'appui du fléau et forme avec le fléau dans toutes ses positions le même angle droit. Et de même qu'une boule suspendue à un fil et ayant reçu une légère impulsion revient, après avoir effectué plus ou moins d'oscillations, s'arrêter verticalement au-dessous du point d'attache du fil, de même aussi la balance, une fois en équilibre, reviendra toujours à cette première position si on l'en écarte, c'est-à-dire que son centre de gravité se placera toujours verticalement au-dessous du point d'appui et par suite son fléau prendra la position naturelle d'équilibre de la balance.

Mais pour connaître exactement le mouvement produit, il ne faut pas oublier que la balance n'est pas un pendule simple, mais bien un pendule composé, c'est-à-dire, non pas un point matériel unique, mais un grand nombre de points matériels se mouvant autour de l'axe de rotation. L'inertie de la masse à mouvoir est celle de l'ensemble des masses de tous les points, et la force accélératrice est mesurée par l'excès des forces agissant sur les points situés au-dessous de l'axe sur celles agissant sur les points situés au-dessus.

β. *Le centre de gravité de tout le système mobile doit être réellement dans l'axe de l'aiguille.* — On donne à la balance une forme telle que son centre de gravité se trouve sur une ligne matérialisée, représentée par l'axe de l'aiguille, perpendiculaire à l'axe rectiligne du fléau. Pour que le poids de la balance n'ait pas d'influence sur l'équilibre, pour que celui-ci ne soit produit que par les poids placés dans les plateaux, il faut annuler en quelque sorte le poids de la balance agissant en son centre de gravité, en amenant ce dernier dans la verticale passant par le point d'appui, ce qu'on fait en amenant l'aiguille dans la verticale à l'aide des poids qu'on ajoute peu à peu. Si donc la condition indiquée n'était pas remplie, le poids de la balance concourrait avec le poids placé sur le plateau le plus voisin du centre de gravité pour équilibrer l'autre poids seul ; on n'en pourrait donc pas conclure l'égalité des deux poids.

γ. *Le fléau doit être assez rigide pour n'éprouver aucune flexion sous le maximum de charge des plateaux pour lequel la balance a été construite ; cette condition est surtout importante pour la sensibilité de l'instrument.* La forme la plus convenable à donner au fléau est celle d'une

tige dont la section serait un triangle isocèle obtusangle ou un losange.

δ. Les bras du fléau doivent être égaux, c'est-à-dire que les points de suspension des plateaux doivent être exactement à la même distance du point d'appui du fléau : parce que si ces distances sont inégales, et que dans les plateaux on mette des poids égaux, l'un d'eux agira à l'extrémité d'un plus long bras de levier, le fléau ne restera pas horizontal et s'inclinera du côté du plus long bras.

ε. Les plateaux doivent être parfaitement mobiles autour de leur point de suspension, afin que, plaçant les corps à peser et les poids en n'importe quelle place dans les plateaux, le centre de gravité de l'ensemble de chaque plateau vienne toujours se placer verticalement au-dessous des points d'attache, et que l'égalité des bras du fléau donne bien en effet l'égalité des bras de levier des deux forces dans toutes les positions du fléau.

Une balance peut ne pas remplir les conditions β et δ (absolument nécessaires pour qu'elle soit juste) et cependant donner rigoureusement le poids des corps par l'emploi de la méthode de la double pesée, que nous donnons plus bas.

§ 5.

La sensibilité d'une balance dépend surtout de trois conditions :

α. Le frottement des couteaux, qui supportent le fléau sur son coussinet et les plateaux aux extrémités du fléau, doit être le plus faible possible, ce qui dépend autant de la forme des couteaux et de leurs supports que de la substance dont on les fabrique. On peut les faire tous en bon acier et mieux encore faire le support du fléau plan et en pierre dure, comme par exemple en agate. Pour comprendre la nécessité d'éviter autant que possible le frottement aux points de suspension des plateaux, nous n'avons qu'à examiner ce qui arriverait si les plateaux étaient attachés à des tiges rigides fixées d'une manière invariable aux extrémités du fléau. La balance pourrait dans ce cas être d'une insensibilité complète : supposons en effet que l'on place un poids dans un des plateaux ; celui-ci devra s'abaisser et produire un déplacement du fléau : mais il pourra immédiatement y avoir une compensation, car les plateaux étant soutenus par des tiges forcées de rester à angle droit avec le fléau, celui qui s'abaisse se rapproche de la verticale du point d'appui du fléau, tandis que celui qui s'élève s'éloigne de cette verticale ; la balance se comporte alors comme si les bras étaient inégaux, le poids ajouté agissant du côté du bras de levier le plus court. Or plus le frottement sera considérable aux extrémités du fléau, plus la balance se rapprochera de la disposition que nous venons de supposer et par conséquent moins elle sera sensible.

6. Le centre de gravité de la balance doit être aussi près que possible du point d'appui. Plus la distance de ces deux points est petite, plus le pendule est court. Or, pour une impulsion égale, une boule attachée à un fil court est écartée de sa position verticale d'équilibre d'un angle plus grand que lorsqu'on la suspend à un fil plus long ; par conséquent aussi, pour un égal excès de poids placé d'un côté, la balance s'écartera d'autant plus de sa position d'équilibre, que la longueur du pendule qu'elle représente sera plus

courte, ou que le centre de gravité sera plus rapproché du point de suspension. Nous avons vu plus haut que lorsque le point d'appui du fléau et les points de suspension des plateaux sont dans un même plan, la charge des plateaux élève le centre de gravité; il en résulte que l'accroissement de la charge doit rendre une bonne balance plus sensible, mais elle doit l'être moins d'un autre côté par l'augmentation du frottement et de la masse à mouvoir; aussi la sensibilité n'est-elle pour ainsi dire pas modifiée par le changement de charge.

γ. *Le fléau doit être aussi léger que possible.* La nécessité de cette condition ressort des considérations précédentes. Nous avons vu que d'un côté l'accroissement de la charge doit augmenter la sensibilité, si toutefois la sensibilité totale, définitive, ne doit pas en être diminuée, et que cela vient de ce que le centre de gravité se rapproche du point d'appui. Or plus le poids du fléau sera grand, moins des poids égaux placés dans les plateaux changeront le centre de gravité de tout le système et plus ce dernier point se rapprochera lentement du point d'appui; en outre le frottement sera augmenté et la balance sera moins sensible. Considérons en outre qu'à égalité de force motrice, une faible masse est mise plus facilement en mouvement qu'une masse plus considérable (§ 4, α).

§ 6.

Nous devrions dire, après ces quelques considérations rapides, comment on *essaye* une balance de précision : mais avant nous indiquerons quelques précautions à prendre, précautions suggérées par l'expérience et dont on reconnaîtra du reste aisément l'utilité.

1. Une balance pouvant peser 70 à 80 grammes dans chaque plateau suffit pour presque toutes les analyses.

2. On doit la préserver de la poussière en l'enfermant dans une cage en verre : celle-ci ne sera pas trop petite et ses parois ne seront pas trop rapprochées des plateaux. Il est nécessaire qu'après avoir posé les poids on puisse facilement fermer la cage afin de faire la pesée à l'abri de tout courant d'air. Il faut pour cela que la partie antérieure de la boîte, garnie en son milieu d'un montant fixe, puisse s'ouvrir au moyen de deux petites portes de chaque côté : ou bien si la partie antérieure forme un seul panneau pouvant glisser verticalement entre deux coulisses, il faut que les deux côtés latéraux de la cage puissent s'ouvrir à l'aide de deux charnières.

3. Il est indispensable que la balance soit munie d'un système destiné à rendre le fléau immobile, chaque fois que l'on change la charge des plateaux. Ordinairement on y parvient à l'aide de fourchettes qui, saisissant le fléau, soulèvent le couteau au-dessus du plan d'appui, tandis que les plateaux peuvent toujours osciller : dans d'autres dispositions, les plateaux seuls sont soulevés sans que le couteau quitte son coussinet. Il est aussi très commode et fort utile que non seulement le fléau puisse être soulevé, mais aussi qu'une disposition particulière permette d'arrêter facilement et promptement l'oscillation des plateaux. Les nouvelles balances sont généralement munies d'un système particulier qui produit facilement cet effet. Il est très commode que la pièce destinée à faire manœuvrer le système d'arrêt soit

placée en dehors de la cage, pour qu'on puisse s'en servir quand celle-ci est fermée.

4. Il est nécessaire que le fléau porte un index, indiquant les écarts sur un arc gradué, et il est préférable que cet index soit vertical plutôt qu'horizontal.

5. Il faut que la balance soit munie d'un fil à plomb ou d'un niveau à bulle d'air, afin de placer les trois points de suspension dans un plan horizontal, et pour cela il est bon que la cage soit portée par trois vis calantes.

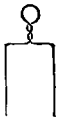


Fig. 2.

6. Une chose fort commode et qui épargne beaucoup de temps, c'est que le fléau porte une division décimale, de sorte qu'avec un petit crochet pesant un centigramme (fig. 2) on puisse peser les milligrammes et leurs subdivisions. Dans les nouvelles balances il y a une disposition qui permet au moyen d'un bras mobile de déplacer le poids additionnel par la paroi latérale et lorsque la cage est fermée.

7. Il faut que la balance soit munie : 1° d'une vis pour régler le centre de gravité du fléau ; 2° de deux autres pour établir l'égalité des bras de levier ; 3° enfin d'un moyen de rétablir l'équilibre des plateaux dans le cas où il serait rompu par une cause quelconque.

§ 7.

On s'assure de la justesse et de la sensibilité d'une balance par les essais suivants :

1. Que les plateaux soient ou non équilibrés, on met la balance en équilibre avec des fragments de feuille d'étain ou toute autre chose, puis on ajoute un milligramme dans un des plateaux. Pour que la balance soit bonne, elle doit trébucher d'une manière sensible. Une bonne balance indiquera ainsi $\frac{1}{10}$ de milligramme. Je ferai remarquer une fois pour toutes qu'il ne suffit pas de constater que l'aiguille de la balance s'arrête au zéro, pour en conclure qu'elle est naturellement en équilibre ; quelque défaut dans le système d'arrêt, ou tout autre frottement pourrait dans ce cas induire en erreur. — Il faut surtout observer les oscillations du fléau, qu'on détermine en produisant avec la main un courant d'air qui agit sur les plateaux et les met en mouvement. Dans une bonne balance les oscillations doivent être régulières : les écarts de part et d'autre de la verticale doivent être presque égaux avec une balance bien équilibrée : l'amplitude diminue à chaque oscillation, et alors l'aiguille doit s'arrêter au zéro.

2. On charge chaque plateau avec le maximum du poids pour lequel la balance a été construite ; on établit l'équilibre et on ajoute ensuite un milligramme d'un côté. L'écart observé doit être sensiblement égal à celui qu'on a observé en 1° (avec la plupart des balances, il est un peu plus faible).

3. On établit l'équilibre de la balance (si cela est nécessaire) avec une tare qu'on laisse la même pendant l'essai ; on ajoute sur chacun des deux plateaux un poids égal, par exemple 50 grammes. S'il le faut, on établit l'équilibre avec quelques petits poids. On change alors les poids de place, mettant dans le plateau de gauche celui qui est à droite et réciproquement. Si les bras de levier sont bien égaux, l'équilibre ne doit pas être rompu.

4. On met la balance en équilibre, on l'arrête, puis on la fait osciller jusqu'à ce qu'elle s'arrête de nouveau, et l'on recommence cela plusieurs fois. Une bonne balance doit nécessairement se retrouver toujours dans la même position d'équilibre. Si les couteaux qui supportent les plateaux aux extrémités du fléau ont trop de jeu sur leurs supports, leur position changera nécessairement et l'on observera dans ce cas des différences dans la position d'équilibre par suite du changement de longueur des bras de levier. C'est ce qui arrive pour beaucoup de balances.

Une balance d'un bon usage doit satisfaire aux conditions 1, 2 et 4; quant à une légère différence dans la longueur des bras du levier, cela n'a pas un grand inconvénient à cause de la manière même dont on fait les pesées.

Comme la sensibilité d'une balance diminue promptement si les couteaux en acier s'oxydent, les instruments délicats ne doivent jamais être placés dans le laboratoire même, mais dans une chambre particulière. — Il est bon en outre de placer dans la cage un vase à moitié rempli de potasse calcinée ou de chlorure de calcium fondu; on les renouvelle quand ils sont saturés d'humidité, pour maintenir constamment l'air sec.

§ 8.

b. DES POIDS.

L'unité de poids à employer est parfaitement indifférente. Toutefois les avantages que présente le gramme pour écrire les analyses, pour faire les calculs avec des fractions, ont engagé presque tous les chimistes à adopter cette mesure.

Il importe peu pour les usages scientifiques que le gramme, ses multiples et ses sous-multiples, soient réellement égaux au gramme normal et à ses subdivisions (*), mais il est absolument nécessaire que les poids s'accordent parfaitement entre eux, c'est-à-dire que le milligramme soit exactement la millième partie du gramme, que le centigramme en soit la centième partie, que le poids de cinq grammes pèse bien rigoureusement cinq fois plus que le gramme, etc.

Avant d'indiquer la manière dont on s'assurera que les poids ont l'exactitude indispensable dont nous parlons, je ferai quelques remarques utiles.

1° Une série de poids partant de 50 grammes et diminuant jusqu'au milligramme est suffisante pour la plupart des cas.

2° Il faut conserver les poids dans un étui bien fermé, et même avoir une case particulière pour chaque petit poids.

3° Quant à la forme, en général les gros poids seront cylindriques avec un petit bouton sur le haut pour pouvoir les saisir. Les plus petits seront en lames carrées dont un angle sera relevé. Il faut que la feuille de métal dans laquelle

(*) Il serait bon que les constructeurs, qui fabriquent des poids pour l'usage de la chimie, fussent en possession d'un *gramme normal*. Dans beaucoup de cas, des incertitudes sont causées parce que des poids de même valeur nominale, sortant d'ateliers différents, ne sont nullement d'accord, ainsi que j'ai eu souvent occasion de le constater.

on les coupe ne soit pas trop mince et que les cases dans lesquelles on les place ne soient pas trop petites, car autrement, après quelque usage, on les déformerait et ils seraient méconnaissables. Chaque poids (sauf les milligrammes) doit être nettement étiqueté.

4° Quant à la matière à employer, le cristal de roche est certainement ce qu'il y a de mieux pour fabriquer les poids normaux; toutefois je crois cette substance peu convenable pour faire les poids de laboratoire, à cause du prix élevé auquel ils reviendraient et de la forme peu commode qu'il faudrait leur donner. Les poids en platine, s'ils n'étaient pas si chers, seraient certainement les meilleurs à cause de leur inaltérabilité. En général il suffit d'avoir le gramme ou le demi-gramme et ses subdivisions en platine, et les autres poids en laiton. — Il faut avoir soin de les préserver de toute vapeur acide, etc., si l'on veut qu'ils conservent leur exactitude: il ne faut pas les prendre avec les doigts, mais avec une petite pince. Il ne faut pas croire non plus que les poids s'altèrent avec le temps (ce que l'on ne peut, il est vrai, éviter) ne puissent plus pour cela être employés. J'ai essayé beaucoup de poids anciens, je les ai comparés entre eux et ils ont toujours été en parfait accord. L'oxydation qui se produit avec le temps est si faible, que cela ne cause pas une différence appréciable même avec les balances les plus délicates. — Il sera cependant très avantageux de dorer par la galvanoplastie les poids en laiton avant le dernier ajustage.

On fait mal en général l'*essai des poids*, et quant à leur concordance on n'obtient de bons résultats que par le moyen suivant :

Sur l'un des plateaux d'une bonne balance on place 1 gramme et on lui fait équilibre avec une tare quelconque (du clinquant, de la feuille d'étain, mais pas de papier, qui attire l'humidité), on enlève le gramme et on lui substitue les autres pièces d'un gramme, puis les subdivisions faisant le gramme, et l'on observe si chaque fois l'équilibre se maintient. De la même façon on s'assure que la pièce de 2 grammes pèse autant que deux pièces de 1 gramme, celle de 5 autant que celle de 3 grammes plus celle de 2, celle de 10 grammes autant que 10 pièces de 1 gramme chacune, etc. — Pour qu'on puisse employer les poids, il faut qu'on ne trouve pas de différence pour les petits poids, avec une balance trébuchant pour $\frac{1}{10}$ de milligramme. Dans la comparaison des poids forts avec les poids faibles, la différence ne doit pas dépasser $\frac{1}{10}$ ou $\frac{2}{10}$ de milligramme. Si l'on veut être plus exigeant, il faut se donner la peine d'ajuster soi-même les poids, car ceux qui sont fabriqués par les mécaniciens les plus en renom ont rarement une exactitude supérieure à celle que nous venons d'indiquer. — Au reste je recommande d'essayer toujours les poids, quand bien même ils viendraient des fabricants les plus habiles, l'expérience m'ayant appris que souvent il sort de leurs ateliers des poids inexacts et dont il est impossible de faire usage. — Il ne faut jamais se laisser arrêter par le prix, quelquefois fort élevé, par la raison toute simple que les bons poids sont chose précieuse et que les mauvais n'ont aucune valeur.

§ 9.

C. DE LA PESÉE.

Nous indiquerons plus bas les précautions à prendre pour peser les diverses substances suivant leur état, leur nature; ici nous ne parlerons que de la pesée en elle-même.

On peut employer deux procédés pour déterminer le poids d'un corps; l'un peut s'appeler la pesée directe, l'autre la pesée par substitution ou la double pesée.

Dans la *pesée directe*, on place la substance dans un des plateaux et les poids dans l'autre; il y a à ce sujet quelques précautions à prendre.

Si la balance a ses bras de levier bien égaux et si les plateaux sont bien identiques, il importe peu sur quel plateau on place la substance dans différentes pesées relatives à une expérience; on peut la mettre tantôt à droite, tantôt à gauche. Mais si l'une ou l'autre des conditions précédentes n'est pas remplie, il faut placer le corps à peser toujours dans le même plateau, si l'on veut que les résultats soient exacts.

Supposons que nous ayons à prendre 1 gramme d'une substance, puis à le partager en deux parties égales, et que notre balance, en équilibre à vide, ait cependant ses bras de levier inégaux, celui de gauche de 99 millimètres et celui de droite de 100 millimètres. Nous mettons d'abord dans le plateau de gauche un poids de 1 gramme et dans celui de droite le corps jusqu'à ce qu'il y ait équilibre.

D'après ce principe que dans le levier les poids sont en équilibre quand leurs produits par les distances au point d'appui sont égaux, nous aurons sur le plateau de droite $0^{\text{r}},99$ de substance, puisque $99 \times 1,00 = 100 \times 0,99$.

Maintenant si pour prendre la moitié nous plaçons sur le plateau de gauche $0^{\text{r}},5$, et que de celui de droite nous ôtions assez de substance pour rétablir l'équilibre, il restera $0^{\text{r}},495$; notre but sera atteint quant aux grandeurs relatives des poids, et nous avons déjà dit que pour les travaux scientifiques la valeur absolue des poids était sans importance. — Mais si, pour peser la moitié, nous plaçons $0^{\text{r}},5$ sur le plateau de droite et si nous mettons une partie des $0^{\text{r}},99$ sur celui de gauche pour rétablir l'équilibre, nous aurons alors $0^{\text{r}},505$ de substance, car $100 \times 0,500 = 99 \times 0,505$. L'erreur sera donc de $0,505 - 0,495$ ou de $0^{\text{r}},010$.

Si une balance a ses bras de levier égaux, mais si elle n'est pas naturellement en équilibre, on n'y peut faire une pesée exacte qu'en plaçant le corps dans un vase (V. § 10, 6). Il est évident ici qu'il faudra toujours mettre les poids dans le même plateau, et que la différence des poids des plateaux ne devra pas changer pendant une série d'expériences.

De ce qui précède nous pouvons conclure :

1. Dans toutes les circonstances, il faut s'habituer à mettre la substance à peser dans le même plateau.

2. Si l'on se sert seul de sa balance et si, par conséquent, on est certain que pendant toute la durée d'une analyse elle n'a été changée en rien, il n'est pas nécessaire de la mettre chaque fois en équilibre au commencement des pesées. Mais cela est indispensable si plusieurs personnes s'en servent.

La *pesée par substitution* ou *double pesée* donne exactement non seulement les poids relatifs, mais encore les poids absolus. En l'employant, il est indifférent que les bras du fléau soient ou non égaux, que les plateaux soient ou non de même poids.

Pour la pratiquer, on place le corps à peser, par exemple un creuset de platine, sur l'un des plateaux, et sur l'autre on établit l'équilibre avec une tare quelconque; puis on enlève le creuset et on le remplace par des poids marqués pour établir de nouveau l'équilibre. On voit de suite que ces poids donnent exactement le poids du creuset. Dans les pesées qui exigent une grande rigueur, par exemple pour la détermination des poids atomiques, on emploie toujours cette méthode. On peut abrégér le travail en plaçant sur l'un des plateaux, celui de gauche par exemple, une tare qui ferait équilibre à un poids connu mis à droite et supérieur aux poids des substances à peser. On voit facilement que la différence entre le poids connu équilibré par la tare et les poids à ajouter à côté du corps à peser pour rétablir l'équilibre donnera, par une seule opération, le poids cherché. Supposons, par exemple, sur le plateau de gauche une tare faisant équilibre exactement à 50 gr. placés à droite; mettons de ce dernier côté un creuset de platine et ajoutons 10 gr. pour ramener l'équilibre. Il est clair que le creuset et les poids ajoutés font juste 50 gr.; donc le creuset seul pèse 50 — 10 ou 40 gr.

§ 10.

Comme *règles à observer pour faire une pesée*, je recommande les suivantes :

1. La balance doit être enfermée dans une cage bien sèche, garantie contre les vapeurs acides, à l'abri des rayons directs du soleil : elle doit être posée sur un support solide, inébranlable, et à côté de la colonne doit pendre un fil à plomb. Si la salle est chauffée, la balance sera placée assez loin du fourneau pour qu'une partie ne soit pas plus chauffée que l'autre.

2. Pour arriver sûrement et promptement au but, il ne faut pas au hasard essayer des poids tantôt trop forts, tantôt trop faibles, mais il faut procéder systématiquement, de manière à resserrer le poids cherché entre des limites de plus en plus rapprochées, jusqu'à ce qu'on l'ait atteint. Un creuset pèse par exemple 6^{gr},627; nous plaçons sur l'autre plateau 10 gr. : c'est trop; le poids venant après, 5 gr., est trop faible, puis 7 gr. trop fort, 6 gr. trop peu, 6^{gr},5 trop peu, 6^{gr},7 trop fort, 6^{gr},6 trop faible, 6^{gr},65 trop fort, 6^{gr},62 trop faible, 6^{gr},63 trop fort, 6^{gr},625 trop faible, 6^{gr},627 exact. Pour rendre clair le principe, j'ai choisi un exemple compliqué; mais je puis affirmer qu'en procédant ainsi on mettra moitié moins de temps que si l'on opère sans règle. De cette façon, avec une balance qui n'oscille pas trop lentement, on peut en deux minutes faire une pesée à 1/10 de milligramme près.

3. Au lieu de faire usage des poids de milligrammes sur les plateaux, il est bien plus commode et plus rapide, tout en obtenant la même exactitude, de se servir d'un petit crochet pesant un centigramme, qu'on pose, pour établir l'équilibre, sur ou entre les divisions du fléau pour obtenir les milligrammes ou leurs sous-multiples.

4. On ne saurait prendre trop de précautions pour écrire les pesées. On

fera bien de compter les poids d'après les vides dans la boîte, puis aussitôt après de contrôler ce compte en enlevant les poids pour les remettre en place. — En écrivant ses notes, on s'habitue à poser les nombres de façon que toujours celui qui doit être retranché soit au-dessous de celui dont on doit le soustraire et jamais l'inverse. Par exemple, sur la ligne supérieure : creuset + substance, et au-dessous : creuset vide.

5. Il ne faut jamais rien changer à la balance (placer le corps à peser, enlever ou poser des poids) sans préalablement l'arrêter ; autrement l'instrument serait bientôt hors d'usage.

6. Jamais le corps à peser, à moins que ce ne soit un morceau de métal ou une substance analogue, ne doit être posé directement sur le plateau ; mais il faut le mettre dans un vase convenable, en platine, en argent, en verre, en porcelaine, etc. Il ne faut employer ni carte ni papier, car ceux-ci absorbant l'humidité changent constamment de poids. — Ordinairement on met d'abord sur le plateau le creuset ou le vase choisi, on le pèse, puis on y introduit le corps ; on pèse de nouveau et on retranche le premier poids du second. Dans beaucoup de cas, surtout lorsqu'on doit peser plusieurs portions d'une seule et même substance, on pèse d'abord le vase avec la substance, on ôte une portion de celle-ci, on pèse de nouveau et la différence des poids donne le poids de la partie enlevée.

7. Les substances qui absorbent facilement l'humidité de l'air devront toujours être pesées dans des vases fermés (dans un creuset couvert, entre deux verres de montre, dans un flacon à l'émeri). On pèse les liquides dans des flacons en verre bouchés à l'émeri.

8. Il ne faut pas peser un vase pendant qu'il est chaud, parce que dans ce cas, pour deux raisons, il est toujours plus léger. D'abord tous les corps condensent à leur surface une certaine quantité d'air et d'humidité, quantité qui dépend de la température et de l'état hygrométrique de l'air, ainsi que de la température du corps lui-même. Si donc au commencement on pèse un creuset froid, puis que plus tard on le pèse chaud rempli de la substance, on a un résultat trop faible, parce que le poids du creuset que l'on retranche est relativement trop fort. En second lieu, l'air qui enveloppe le corps chaud s'échauffe lui-même, devient plus léger et s'élève ; l'air froid venant le remplacer, il en résulte un courant d'air ascendant qui soulève le plateau et le fait paraître moins lourd qu'il ne l'est réellement.

9. Toutes les pesées faites dans l'air sont entachées d'une erreur provenant de ce que le volume d'air déplacé par le corps à peser n'est pas égal au volume d'air déplacé par les poids ; mais comme le poids spécifique des corps solides est incomparablement plus grand que celui de l'air, on peut négliger cette erreur dans toutes les opérations analytiques ordinaires. Toutefois si l'on voulait une grande exactitude, il faudrait ramener la pesée au vide.

§ 11.

2. Mesure des volumes.

Dans les analyses chimiques on ne mesure les volumes que pour les gaz et les liquides. Pour les premiers, *Bunsen*, *Regnault* et *Riset*, *Franckland*

et *Ward*, *Williamson* et *Russel* et d'autres, ont tellement perfectionné les méthodes, qu'elles donnent des résultats aussi exacts que la balance; toutefois ces procédés demandent pour être appliqués tant de soins et de temps, qu'on ne peut guère les employer que pour les recherches scientifiques les plus délicates (*).

Le dosage volumétrique des liquides dans les analyses a été employé pour la première fois par *Descroizilles* (Alcalimétrie, 1806); *Gay-Lussac* l'a perfectionné et l'a amené à un haut degré d'exactitude (Mesure volumétrique de la dissolution de sel marin dans les essais d'argent par la voie humide). Dans ces derniers temps, *F. Mohr* (**) a cherché à donner aux appareils de mesure une forme commode et a imaginé la burette à pince, d'un emploi facile et tout à fait pratique. Cependant, quelque perfectionné que soit le procédé de mesure volumétrique d'un liquide, il n'atteindra jamais la rigueur que donne une bonne pesée. Toutefois, comme l'erreur dans la mesure peut être pour ainsi dire complètement compensée par la dilution convenable des liquides à mesurer, cette méthode a une importance réelle, même dans les recherches scientifiques rigoureuses; elle a du reste sur les pesées l'avantage d'épargner beaucoup de temps.

L'exactitude de ces sortes d'analyses dépend des vases gradués et de la manière de s'en servir.

§ 12.

A. MESURE DES GAZ.

Pour mesurer les gaz on se sert de tubes de verre gradués, à parois assez fortes, fermés à un bout, d'une contenance plus ou moins grande.

1. Une éprouvette en verre d'environ 4 centimètres de diamètre, partagée en centimètres cubes et d'une contenance de 150 à 250 centimètres cubes.

2. Cinq à six tubes de verre de 30 à 40 centimètres cubes de 12 à 15 millimètres de diamètre intérieur, partagés en $\frac{1}{5}$ de centimètre cube.

L'épaisseur des parois ne sera pas trop faible, sans quoi les tubes se briseraient facilement, surtout en opérant avec du mercure; on lui donnera à

(*) On trouvera une description complète de la méthode de *Bunsen* dans le *Dictionnaire de chimie* de *Liebig*, *Poggendorf* et *Wöhler*, t. II, 1033 (article *Eudiomètre*, par *Kolb*), et t. I, 930, 2^e édit. (article *Analyse volumétrique des gaz*, par *Kolb* et *Franckland*). En outre *Bunsen* lui-même a publié, sous le titre de *Méthode gazométrique* par *Robert Bunsen* (Brunswick, 1837), un volume précieux pour tous ceux qui veulent faire des analyses de gaz. La méthode gazométrique de *Regnault* et *Reiset*, ainsi que celle de *Franckland* et *Ward*, diffèrent de la méthode ordinaire perfectionnée de *Bunsen*, en ce que dans les premières les tubes dans lesquels on mesure les gaz sont enfoncés dans des manchons pleins d'eau, en sorte qu'en quelques minutes la température du gaz est amenée à être la même que celle de l'eau ambiante, ce qui rend la durée de l'analyse bien plus courte. Dans l'appareil de *Franckland-Ward*, la mesure du volume est indépendante de la pression atmosphérique. — Mais ces méthodes exigent des appareils compliqués et dispendieux. Elles sont décrites dans le dictionnaire déjà cité. Les détails sur l'appareil de *Williamson* et *W. J. Russel* se trouvent dans le *Journ. of the chem. Soc.*, 17.258, et les modifications de *W. J. Russel* dans le même ouvrage [II] 6, 128 et dans la *Zeitschr. f. analyt. Chem.* VII. 454.

(**) *Traité d'analyse par les liqueurs titrées*, par *F. Mohr*, traduit par *C. Forthovime*. Paris, F. Savy.

peu près 3 millimètres pour les éprouvettes (1) et 2 millimètres pour les tubes (2).

Ce qui importe surtout dans ces instruments, c'est qu'ils soient parfaitement divisés; car c'est de cela que dépend toute l'exactitude des résultats.

Je n'indiquerai pas ici la manière de diviser soi-même les tubes; je renvoie pour cela au *Traité de chimie* de Berzélius, 4^e édition, vol. X, article Mesures, et au *Traité des manipulations chimiques* de Faraday, article Mesure des volumes (*). Je passe de suite à la manière de vérifier les tubes gradués.

Il y a à cet égard trois questions à poser :

1. Les divisions d'un même tube s'accordent-elles entre elles?
2. Les divisions d'un tube sont-elles d'accord avec celles des autres?
3. Les volumes indiqués par la graduation coïncident-ils avec les poids?

On répond à ces questions par les essais suivants.

a. On place le tube dans une position verticale, on y verse de petites quantités de mercure égales et parfaitement mesurées jusqu'à ce que le tube soit plein, et on regarde avec soin (V. plus bas la manière de faire des lectures) si la graduation est bien toujours proportionnelle à la quantité de mercure introduit. — Pour mesurer celle-ci, on emploie un petit tube de verre fermé à un bout et dont les bords de l'extrémité ouverte sont parfaitement rodés; on emplit ce tube en le plongeant dans du mercure, avec la précaution qu'il ne reste pas de bulles d'air, et en glissant avec pression une lame de verre sur les bords de l'ouverture, on fait tomber l'excédent de mercure (**).

b. Dans un des tubes on mesure successivement des quantités différentes de mercure on les verse dans un autre tube, et l'on observe si des quantités égales de liquide remplissent des volumes qui correspondent à des divisions identiques.

Si les tubes satisfont à ces deux essais, on pourra les employer dans toutes les analyses où l'on n'aura à mesurer que les volumes relatifs des gaz; mais si l'on doit déduire le poids du gaz du volume mesuré, il faut encore répondre à la question 5. Pour cela,

c. Ayant pesé le tube vide, on le remplit jusqu'à la dernière division avec de l'eau distillée à + 17°,4, et on prend le poids de l'eau.

Si les volumes sont d'accord avec les poids, 100 CC. d'eau à 17°,5 doivent peser 99,8 grammes. Dans le cas contraire, que ce soit l'unité de poids ou celle de volume qui soit fautive, il faudra dans les analyses, avant de calculer le poids du gaz d'après son volume, corriger la mesure observée d'après le rapport trouvé par l'expérience. Supposons que 100 CC. aient pesé 100 grammes: en admettant que les poids soient exacts, les centimètres cubes du tube sont alors trop grands, et pour réduire, par exemple, 100 divisions à leur véritable valeur en centimètres cubes, il faudra poser la proportion :

$$99,8 : 100 = 100 : x = 100,2 \text{ c. c.}$$

Pour l'analyse des gaz en particulier, si l'on veut appliquer les méthodes

(*) Voyez le *Traité de chimie* de V. Regnault, t. I.

(**) Pour éviter l'échauffement du métal, il est bon de ne pas tenir directement le tube entre les doigts pour le plonger dans le mercure, mais de se servir d'une petite pince en bois.

de *Bunsen* (qui se recommandent par leur rigueur et leur simplicité), il faut avant tout un *eudiomètre* convenable. L'eudiomètre de *Bunsen* (fig. 3) est un long tube de 500 à 600 millimètres ayant un diamètre intérieur d'environ 19 millimètres et autant que possible égal partout : l'épaisseur de la paroi ne dépasse pas 1 1/2 millimètre. La partie supérieure, fermée à la lampe, est traversée en deux points diamétralement opposés par des fils fins de platine scellés à la lampe et qui, se recourbant à l'intérieur de façon à suivre la paroi interne du sommet de l'eudiomètre, ont leurs extrémités à environ 5 millimètres l'une de l'autre.

Ce tube est partagé en millimètres, au moyen d'une machine simple et fort ingénieuse (*) : on le jauge au moyen du mercure, et on construit une table de réduction. — Cette manière de faire les tubes gradués est sans contredit la plus exacte.

Outre ce grand eudiomètre, il faut en avoir un plus petit, également partagé en millimètres, un peu recourbé à la partie inférieure (fig. 4). Sa longueur est de 250 millimètres, le diamètre intérieur de 19, et l'épaisseur de la paroi 2 millimètres.

La méthode de *Bunsen* nécessite un laboratoire situé au nord, à température uniforme, et exige un temps assez long, à cause de la lenteur avec laquelle le gaz à mesurer se refroidit. Pour pouvoir appliquer ces procédés dans le cas où l'on n'aurait pas de laboratoire à gaz, et aussi pour abrégier la durée de l'expérience, *O. Kersten* munit l'eudiomètre de *Bunsen* d'un système de fermeture à vis, semblable à celui de l'absorptiomètre, et il ne fait la lecture qu'après avoir plongé l'instrument dans l'eau. — On atteint le même but avec l'eudiomètre de *J. P. Cooke* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* VII, 86).

Dans la mesure des gaz il faut :

1° Faire bien la lecture ; 2° tenir compte de la température du gaz ; 3° noter la pression qu'il supporte ; 4° considérer s'il est sec ou humide. On comprend l'importance des trois derniers points ; il suffit de se rappeler qu'une même quantité de gaz occupe des volumes très différents suivant la pression, la température plus ou moins élevée et la tension plus ou moins grande de la vapeur d'eau qui s'y trouve mélangée.



Fig. 3.



Fig. 4.

§ 13.

1. Lecture exacte du volume.

Si l'on verse du mercure dans un tube de verre, sa surface terminale prend la forme convexe par suite de la cohésion ; cela se remarque surtout dans les tubes étroits. — L'eau, au contraire, se termine par une surface

(*) Voyez la *Méthode gasométrique* de *Bunsen*.

concave, en s'élevant légèrement le long des parois en verre. Ces deux circonstances rendent assez difficile la lecture exacte de la division indiquant le volume. — Dans tous les cas, on place d'abord le tube verticalement et l'œil dans le même plan horizontal que la surface du liquide. Pour mettre le tube vertical, on vise la direction du tube et celle de deux fils à plomb à une certaine distance l'un de l'autre et à une certaine distance du tube : ou bien, au lieu du fil à plomb, on prend les arêtes verticales d'une fenêtre ou d'une porte. Pour remplir la seconde condition, on place devant soi, tout contre le tube et derrière lui, la surface d'un miroir et l'on fait en sorte que l'image du centre de l'œil, vue dans le miroir, coïncide juste avec la surface du liquide. L'œil étant ainsi convenablement placé, on enlève le miroir et on fait la lecture.

Au lieu de se servir d'un miroir, *Bunsen* fait usage d'une lunette horizontale, mobile le long d'un pied vertical et placée à 1^m,50 ou 2 mètres de l'eudiomètre. Outre que les lectures avec la lunette se font bien plus facilement, ce procédé a encore l'avantage de tenir l'observateur à une distance assez grande de l'eudiomètre, pour que sa présence ne puisse pas faire varier le volume comme cela pourrait arriver en se servant du miroir.

Si l'eudiomètre contient de l'eau, il faut prendre pour surface terminale réelle le milieu de la zone obscure formée par l'eau qui s'élève le long des parois ; avec le mercure, on prendra le milieu de l'espace compris entre le sommet de la partie convexe et la ligne de contact du mercure et du verre. Toutefois on n'obtient ainsi que des résultats approximatifs.

Avec l'eau et les autres liquides qui mouillent le verre, on ne peut pas faire de mesures réellement exactes : il n'en est pas de même avec le mercure, si l'on a soin de déterminer l'erreur due à la forme du ménisque, et de faire la lecture au sommet même de ce ménisque. — On mesure l'influence du ménisque une fois pour toutes pour chaque tube gradué. Pour cela, on verse une certaine quantité de mercure que l'on mesure sur le tube en notant le sommet du ménisque. On verse alors quelques gouttes d'une dissolution de bichlorure de mercure, qui fait immédiatement disparaître la convexité : on observe de nouveau, et on prend la différence. Comme dans le calibrage du tube la partie fermée est en bas, tandis qu'elle se trouve en haut lorsqu'on mesure les gaz, il faudra, à chaque volume observé, ajouter le double de la différence trouvée plus haut.

Il faudra employer du mercure pur, surtout exempt de plomb et d'étain, sans quoi il adhérerait au verre. Si le mercure renferme de ces métaux, on le purifiera facilement en le versant dans une large capsule avec de l'acide azotique, au contact duquel on le laissera un jour en remuant de temps en temps. Enfin on le débarrassera de la poussière et autres impuretés analogues en le filtrant à travers du drap ou une peau de chamois.

Rien n'est plus commode que la cuve pneumatique construite par *Bunsen*. Elle est représentée dans la figure 5. A est un morceau de bois de poirier de 310 à 350 millimètres de longueur sur 80 à 86 millimètres de largeur ; on y creuse une cavité de 240 à 250 millimètres de long sur 50 millimètres de large et autant en profondeur. Le fond en est arrondi, sauf vers une des extrémités, où se trouve ménagée une partie parfaitement plane de 52 millimètres sur 50, et sur laquelle on colle une feuille de caoutchouc

vulcanisé. Aux extrémités latérales du bloc sont solidement fixées deux planchettes B, B, de 19 millimètres d'épaisseur, 100 à 110 millimètres de

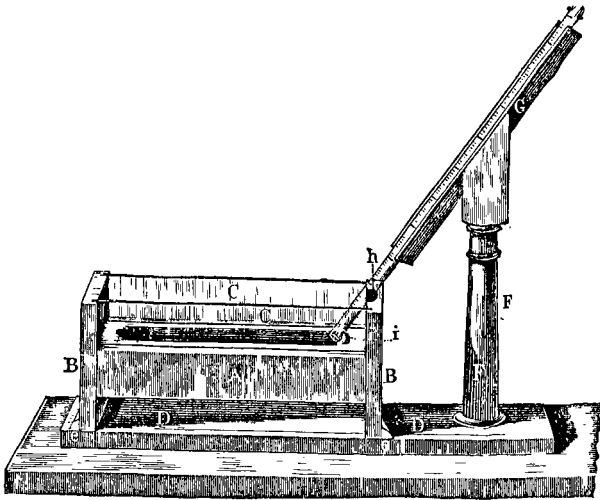


Fig. 5.

largeur, 150 à 155 millimètres de hauteur, servant en bas de support pour A, et formant en haut les deux bouts d'une plus large cuve, dont les parois antérieures et postérieures sont faites avec des lames de verre C, C, mastiquées dans A, et dans B, B. Les glaces ont de 510 à 520 millimètres de longueur et 55 millimètres de hauteur : elles sont légèrement inclinées, de façon que les bords inférieurs étant distants de 67 à 70 millimètres, les bords supérieurs le sont de 85 millimètres environ. La cuve est portée sur la planche DD, à laquelle elle est fixée par les liteaux *cc*. Une colonne verticale F, vissée sur D, se termine par la gouttière en bois G inclinée, garnie de feutre à l'intérieur et destinée à supporter les tubes pendant l'introduction des gaz, etc. — *h* est une échancrure arrondie pratiquée dans B pour pouvoir placer convenablement le tube, et *i* une petite rainure courbe, dans laquelle on place le bord inférieur du tube pour l'empêcher de glisser et de tomber dans la cavité de la cuve. Pour l'usage on remplit la cuve de mercure jusqu'à environ 3 à 5 centimètres du bord supérieur, ce qui exige de 15 à 16 kilogr. de mercure. Pour faire adhérer le mercure à la surface des parties en bois, on les humecte d'abord en les frottant avec un linge humide, puis on les essuie avec du mercure et une dissolution de bichlorure de mercure. Pour transvaser les gaz contenus dans de grandes fioles, on fait usage d'une cuve semblable, mais de plus grandes dimensions (*Franckland*, loc. cit., p. 940 ; *Bunsen*, loc. cit., p. 36).

Enfin, pour déterminer exactement le volume d'un gaz recueilli sur le

mercure, il faut d'abord remplir bien complètement le tube, sans qu'il reste la moindre trace d'air. Pour cela on nettoie l'intérieur du tube avec de l'eau et l'on essuie avec du papier à filtre, fixé à l'extrémité d'une baguette en bois (fig. 6), à l'aide de quelques petites pointes métalliques; il faut avoir bien soin naturellement qu'il ne reste pas de parcelles de papier dans le tube. Le remplissage se fait au moyen de l'entonnoir représenté dans la figure 7, et que l'on a soin de tenir toujours plein de mercure: le bout de l'entonnoir est un long tube, terminé par une ouverture étroite, que l'on plonge jusqu'au fond du tube à remplir. Le mercure arrivant ainsi par le fond s'élève en poussant l'air devant lui et s'applique contre les parois auxquelles il donne l'aspect d'un miroir (*Bunsen*, loc. cit., p. 58). Faute d'un appareil tel que la figure 7 le représente, on pourra tout simplement souder un petit entonnoir à l'un des bouts d'un tube effilé à l'autre extrémité.

§ 14.

2. Influence de la température.

On mesure la température des gaz soit en prenant celle du liquide sur lequel on les recueille, soit en observant un thermomètre sensible suspendu à côté du tube contenant le gaz.

Si la disposition des appareils permet de plonger complètement dans le liquide de la cuve le tube rempli de gaz, celui-ci prendra facilement et rapidement la température du milieu. Dans les autres cas il faudra, après chaque manipulation, attendre une demi-heure, ou même une heure s'il y a eu développement assez fort de chaleur, avant d'examiner la position du mercure dans le tube et la température.

Il faut en outre éviter que le gaz, une fois amené à une température constante, ne se dilate pas de nouveau au moment où l'on fera la lecture. On se mettra donc en garde contre toutes les influences fâcheuses dans cette circonstance, surtout on ne touchera pas les tubes directement avec les doigts, mais avec une pince en bois.

Comme il est nécessaire que le gaz et l'air ambiant soient toujours à la même température, et que dès lors dans le local où l'on fait des analyses de gaz tout changement brusque de température serait nuisible, il faudra, autant qu'on le pourra, installer les appareils dans une chambre bien abritée et située au nord.

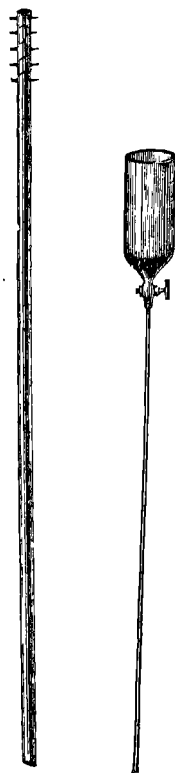


Fig. 6. Fig. 7.

§ 15.

3. Influence de la pression.

Lorsque dans l'éprouvette, qui renferme un gaz sur un liquide, le niveau est le même à l'intérieur qu'à l'extérieur, c'est que la force élastique du gaz est égale à la pression atmosphérique extérieure. On la connaîtra donc immédiatement par l'observation du baromètre. Mais si dans le tube à gaz le niveau est plus haut ou plus bas qu'au dehors, la force élastique du gaz est inférieure ou supérieure à la pression atmosphérique. Cependant, si la cuve pneumatique le permet, on pourra toujours, en enfonçant le tube gradué ou en le soulevant, amener les deux niveaux à être les mêmes. Si l'on opère sur l'eau, l'équilibre de pression pourra facilement s'établir : il n'en

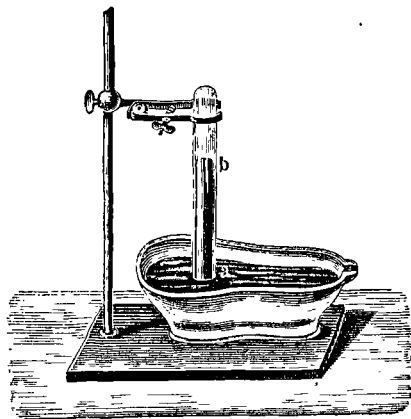


Fig. 8.

est plus de même si l'on opère sur le mercure et si le tube est un peu large (fig. 8).

Dans le cas où le mercure est plus haut dans l'éprouvette, la force élastique du gaz est égale à la pression atmosphérique *moins* la hauteur verticale de la colonne *ab*, que l'on mesurera exactement. Si par exemple le baromètre marque 758 millimètres et si la longueur *ab* est de 100 millimètres, la force élastique réelle du gaz est 768 — 100 ou 658 millimètres.

Si au-dessus de la colonne intérieure de mercure il y avait de l'eau ou tout autre liquide, par exemple une solution de potasse, on opérerait en général sans y faire attention, soit en ramenant les deux niveaux sur le même plan, soit en mesurant la différence. L'influence de la colonne d'eau ou du liquide analogue est ordinairement si faible qu'on peut la négliger. Si l'on voulait en tenir compte, il faudrait, d'après le poids spécifique du liquide, transformer la colonne de celui-ci en hauteur de mercure et la retrancher de la pression atmosphérique. Toutefois on peut s'épargner cette correction, car il n'est pas possible, dans ces circonstances, d'avoir une mesure tout à fait rigoureuse.

§ 16.

4. Influence de l'humidité.

Si le gaz qu'on mesure est saturé d'humidité, on n'a pas immédiatement son vrai volume, parce que la vapeur d'eau, par sa tension, produit une pression sur le liquide. Mais comme on connaît la tension maximum de la vapeur d'eau pour les différentes températures, la correction nécessaire est

facile à faire. Celle-ci toutefois n'est possible qu'autant que le gaz est saturé : il faut donc dans la mesure du volume des gaz, faire en sorte que ceux-ci soient saturés de vapeur d'eau ou qu'ils soient parfaitement secs.

Pour dessécher un gaz recueilli sur le mercure, on introduit dans l'éprouvette, au moyen d'un fil de platine, une petite boule de chlorure de calcium fondu. Pour obtenir celle-ci, on plonge dans un moule à balles de 6 millimètres de diamètre intérieur l'extrémité recourbée d'un fil de platine, puis on y coule du chlorure de calcium (exempt de chaux caustique) fondu par la chaleur. — Après le refroidissement, on enlève les bavures avec un couteau. — Pour dessécher le gaz, on introduit à l'aide du fil la boule dans la partie occupée par le gaz, on l'y laisse environ une heure, puis on la retire. Pendant que la boule est au milieu du gaz, il faut avoir soin que l'autre bout du fil de platine soit complètement plongé dans le mercure de la cuve, sans quoi le long de cette partie non baignée dans le liquide il se produirait inmanquablement une diffusion entre le gaz intérieur et l'air extérieur.

Toutes les fois qu'on le pourra, il sera bon de saturer le gaz. Pour cela *Bunsen* prend au bout d'un fil de fer une goutte d'eau de la grosseur d'une tête d'épingle et la dépose au fond du vase fermé encore vide, sans toucher les parois. Cette quantité d'eau est plus que suffisante pour saturer à la température ordinaire le gaz qu'on introduit ensuite.

Maintenant on comparera les volumes des gaz en les ramenant tous à la même température et à la même pression. En général on calcule ce qu'ils seraient à 0° et à la pression de 760 millimètres et parfaitement secs. Nous indiquerons comment cela se fait en traitant du calcul des analyses.

§ 17.

b. MESURE DES LIQUIDES.

Depuis qu'on fait usage des liqueurs titrées dans les analyses volumétriques, on a fréquemment à mesurer des liquides. — Suivant le but qu'on se propose, on fait usage de vases différents ; mais leur nombre s'est tellement accru, que je n'entreprendrai pas de décrire toutes leurs formes, toutes leurs dispositions. Je me contenterai de parler ici de ceux que l'usage m'a fait reconnaître pour les meilleurs et les plus commodes.

Il faut d'abord distinguer si le vase est gradué pour n'indiquer un volume déterminé que lorsqu'il est plein ou pour mesurer le volume quand on le vide. Dans le premier cas il contient autant de centimètres cubes du liquide que cela est indiqué par la marque faite sur la paroi ; dans le second cas, il laisse couler, quand on le vide, le volume indiqué. Si avec un vase gradué de la première sorte on a mesuré 100 centimètres cubes, et si l'on veut les faire passer complètement dans un autre flacon, il faut bien laisser égoutter le vase gradué, tandis qu'il ne faut pas le faire avec les vases de la seconde espèce.

z. VASES GRADUÉS, CONTENANT AUTANT DE LIQUIDE QUE L'INDIQUE LA MARQUE QU'ILS PORTENT (vases gradués par remplissage).

aa. Vases ne servant qu'à mesurer une quantité donnée de liquide.

On emploie pour cela :

§ 18.

1. Des flacons ou ballons jaugés.

La forme la plus convenable est représentée dans la figure 9. On en trouve de différentes grandeurs, de 200, 250, 500, 1000, 2000, etc. centimètres cubes. Ils ne sont généralement pas fermés avec des bouchons en verre ; cependant cela peut être commode dans beaucoup de cas. — Les parois doivent avoir une épaisseur bien égale partout, et le verre doit être bien recuit afin qu'on puisse chauffer le liquide si cela est nécessaire. Le trait se trouvera au tiers inférieur ou au moins à la moitié du col.



Fig. 9.

Avant de faire usage des flacons jaugés, il faut les vérifier. Le moyen le plus simple et le plus exact est d'équilibrer sur une balance suffisamment sensible, avec de la grenaille de plomb et des feuilles d'étain, le ballon de 1 litre, bien essuyé en dedans et en dehors, avec 1000 grammes à côté, celui d'un demi-litre avec 500 grammes, etc. On enlève ensuite le ballon, on le place sur une table horizontale, on le remplit d'eau distillée à 17°,5 centigrades, jusqu'à ce que le bord inférieur de la zone obscure corresponde exactement au

trait. Après avoir bien essuyé l'intérieur du col au-dessus du trait, on replace le flacon sur le plateau de la balance et on enlève les poids. Si l'équilibre se rétablit exactement, c'est que, par exemple, avec le flacon d'un litre l'eau pèse bien réellement 1000 grammes : si le flacon l'emporte, il contient plus de 1000 grammes d'eau et autant en plus qu'il faut ajouter de poids de l'autre côté pour rétablir l'équilibre. — Si la tare est plus forte, le flacon renferme 1000 grammes d'eau moins les poids qu'il faut ajouter de son côté pour ramener l'horizontalité du fléau.

Si le poids de l'eau est 1000 grammes pour le flacon d'un litre, 500 pour celui d'un demi-litre, etc., les mesures sont exactes. Des différences de 0,100 grammes pour les flacons d'un litre, 0,070 pour ceux d'un demi-litre, et 0,050 pour ceux d'un quart de litre, sont sans importance : car ce sont celles qu'on remarquerait en pesant le même flacon qu'on remplirait jusqu'au trait, plusieurs fois de suite et avec la même eau distillée à la même température.

Si le ballon jaugé ne contient pas autant d'eau qu'il le devrait, il peut cependant être d'accord avec les autres mesures et on pourra encore l'employer dans beaucoup de cas. Il suffit que les nombres de centimètres cubes mar-

qués sur les différents vases soient proportionnels aux poids d'eau trouvés. Si par exemple un flacon d'un litre ne renferme que 998 grammes d'eau à 17°,5 et qu'une pipette de 50 centimètres cubes ne laisse couler que 49,9 grammes d'eau également à 17°,5, ces deux mesures seront d'accord entre elles, car $1000 : 50 = 998 : 49,9$.

Pour faire un ballon jaugé ou pour en corriger un qui est mal gradué, on opère de la même façon. On tare le flacon bien sec, par la méthode de la double pesée (§ 9) on y pèse 999 grammes d'eau à 17°,5 si l'on doit avoir 1 litre, la moitié ou le quart de ce poids pour un demi ou un quart de litre; on place le ballon sur un support bien horizontal, on vise exactement le bord inférieur de la zone noire du niveau, on la marque de deux petits points, à l'aide d'une pointe trempée dans du vernis à l'asphalte ou tout autre. Ensuite on vide le ballon, on le couche devant soi et à l'aide d'un diamant on réunit les deux points par un trait fin et visible.

Quelquefois on fait la graduation par transvasement : mais les flacons ainsi jaugés ne peuvent servir que pour les mesures qui ne demandent pas une grande exactitude, parce que le nombre, la grandeur et la forme des gouttes d'eau qui restent après la paroi interne du flacon type sont très variables, et en répétant plusieurs fois le jaugeage d'un même ballon on a des résultats toujours différents. Pour graduer ces vases ou les essayer, on y verse de l'eau avec le flacon type, puis on les vide, on laisse égoutter et l'on y pèse le poids d'eau distillée à 17°,5, qui correspond au nombre de centimètres cubes représentant le volume.

On voit que dans toutes ces pesées on n'a pas rempli, pour faciliter les opérations, les conditions dans lesquelles le ballon d'un litre aurait un volume réel de 1000 centimètres cubes : c'est-à-dire que les pesées n'ont pas été faites avec de l'eau à 4° centigrades dans le vide. Mais si l'on a soin de remplir les mêmes conditions pour jauger tous les vases destinés à mesurer des liquides, ainsi que l'a recommandé le premier *M. Mohr*, alors toutes les contenances sont parfaitement d'accord, ce qui est le point important dans les analyses volumétriques. Il n'y aurait que dans le cas où exceptionnellement on les emploierait à la mesure des gaz, qu'il faudrait ramener ces vases gradués à 17°,5 à leur vraie contenance, ce qui se ferait facilement en multipliant par 1,0022 la capacité apparente.

bb. Vases servant à mesurer des quantités quelconques de liquide.

§ 19.

2. Éprouvette graduée.

Elle est représentée dans la figure 10. Elle a environ 3 centimètres de diamètre, elle contient de 100 à 300 centimètres cubes et est divisée en centimètres cubes. Le bord supérieur sera rodé, afin qu'on puisse la fermer exactement avec une lame de verre. Les mesures faites avec cette éprouvette ne sont pas aussi exactes qu'avec les ballons jaugés, parce que dans ceux-ci l'affleurement du niveau se fait dans une partie plus étroite. On vérifie du reste l'exactitude des divisions comme pour les ballons, en

pesant de l'eau à 17°,5. On y arrive aussi très bien avec des pipettes et des burettes exactement graduées, desquelles on laisse couler dans l'éprou-

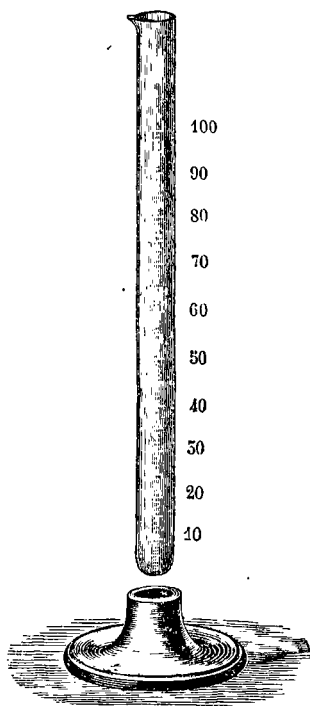


Fig. 10.

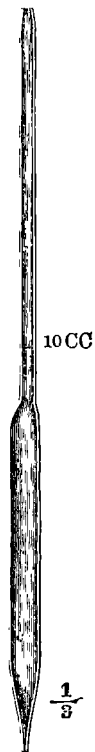


Fig. 11.

vette des volumes déterminés de liquide, qui doivent être indiqués exactement par la graduation de l'éprouvette.

6. VASES GRADUÉS, QUI, EN SE VIDANT, LAISSENT COULER JUSTE AUTANT DE LIQUIDE QUE L'INDIQUENT LES DIVISIONS (vases gradués par écoulement).

aa. Vases qui ne servent que pour mesurer une quantité déterminée de liquide.

§ 20.

5. Pipettes graduées.

Elles servent pour prendre dans un vase une quantité donnée d'un liquide et la transvaser dans un autre. Il est donc nécessaire que la forme des pipettes permette de les introduire dans les flacons. On en a de la contenance

de 5, 10, 50, 100, 150, 200 centimètres cubes. La figure 11 représente leur forme jusqu'à 20 centimètres cubes, et les plus grandes ont la forme de la figure 12. Pour les remplir, on plonge la partie effilée dans le liquide, et par la partie supérieure on aspire directement avec la bouche ou par l'intermédiaire d'un petit tube en caoutchouc, jusqu'à ce que le liquide soit monté au-dessus du trait. Alors on ferme la partie supérieure un peu rétrécie et rodée avec le bout généralement humide du doigt indicateur de la main droite : et tenant la pipette bien verticale, on laisse couler le liquide goutte à goutte en soulevant légèrement le doigt, jusqu'à ce que le niveau soit descendu jusqu'au trait. Si des gouttes restent adhérentes à la paroi externe, on les enlève et on laisse couler le contenu de la pipette dans le vase voulu. Ici on remarquera que le liquide ne s'écoule pas complètement, mais que la partie inférieure du tube reste remplie par suite de l'adhérence entre le liquide et le verre. Puis, au bout de quelque temps, à mesure que le liquide descend le long des parois de la pipette, il se forme au dehors une goutte que son propre poids fait tomber plus tard, ou qui se détache plus promptement en imprimant une légère secousse à l'instrument. Si après cela on pose la pointe de la pipette sur la paroi mouillée du vase, il arrive encore un peu de liquide, et enfin si l'on souffle dans la pipette on en fera encore sortir une petite goutte. On voit donc qu'il pourra y avoir facilement des inexactitudes dans la mesure du liquide, puisque les quantités sorties seront différentes suivant qu'on fera l'une ou l'autre des choses que nous venons de dire. Je préfère dans tous les cas poser la pointe de la pipette contre la paroi humide du vase pendant qu'elle se vide, cette méthode donnant des mesures toujours parfaitement d'accord entre elles.

On essaye les pipettes en les remplissant jusqu'au trait avec de l'eau distillée à 17°,5, puis on laisse couler l'eau dans un vase taré et on la pèse. Si 100 centimètres cubes d'eau à 17°,5 pèsent 100 grammes, les pipettes sont exactes.

Si l'on cherche de cette façon quel est le degré d'exactitude d'une mesure faite avec une pipette, on trouve, en pesant son contenu avec tout le soin possible, des différences qui vont jusqu'à 0^{sr},010 pour 10 centimètres cubes, et 0^{sr},040 pour 50 centimètres cubes.

Les mesures avec les pipettes sont bien plus exactes, si l'on emploie la

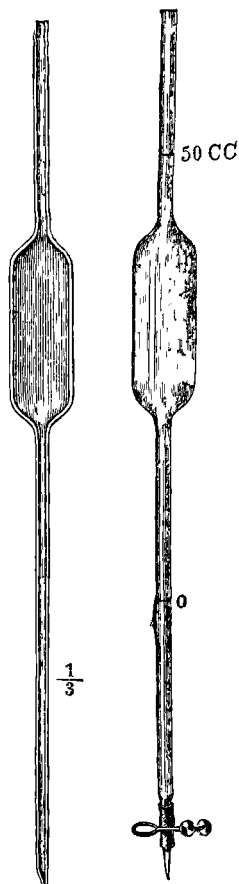


Fig. 12.

Fig. 13.

disposition de la figure 15, c'est-à-dire, si on les gradue de telle sorte qu'on n'ait pas à les vider complètement, mais seulement jusqu'à une marque placée à la partie inférieure, et cela en se servant d'une sorte de robinet à pince, dont nous donnerons la description en parlant des burettes. Les différences des mesures se réduisent dans ce cas à 0^{re},005 avec une seule et même pipette de 50 centimètres cubes.

On fait surtout usage des pipettes quand on veut chercher divers éléments dans différentes portions d'une seule et même substance. On dissout par exemple 10 grammes de celle-ci dans un ballon de 250 centimètres cubes, on étend d'eau jusqu'au trait, on agite et on prend avec la pipette de 50 centimètres cubes une, deux, trois ou quatre portions successives. Chacune d'elles est égale à $\frac{1}{5}$ du tout et contient dès lors 2 grammes de la substance.

Pour mesurer des quantités quelconques de liquide, on pourrait se servir de pipettes graduées sur toute leur longueur et dont la partie graduée serait cylindrique; toutefois on ne s'en servira que pour les travaux qui ne demandent pas une grande rigueur, car les causes d'erreur sont assez grandes, attendu qu'il faut faire les lectures des divisions intermédiaires dans un tube large. Pour de petites quantités de liquide cette inexactitude est bien moindre, si l'on fabrique des pipettes avec des tubes de verre de petit diamètre, calibrés et rétrécis aux deux bouts (pipettes de *F. Mohr*).

Si pendant qu'une pipette se vide il restait çà et là des gouttes de liquide adhérentes à la paroi, c'est que celle-ci serait grasse. On nettoie le tube en le remplissant d'une solution de potasse caustique ou d'une solution concentrée de bichromate de potasse additionnée d'acide sulfurique.

bb. Instruments servant à mesurer des quantités quelconques de liquide.

4. Burettes.

De toutes les formes et de toutes les dispositions qu'on a données aux burettes, les suivantes me semblent préférables.

§ 21.

1. Burettes à pinces.

C'est à *F. Mohr* (*) que nous devons cet appareil de mesure si parfait; il est représenté dans la figure 14. Il consiste, comme on voit, en un tube de verre cylindrique; effilé à 25 millimètres de la partie inférieure mais présentant cependant tout à fait au bout un léger renflement, afin que le petit tube en caoutchouc, qui enveloppe cette extrémité, ne puisse pas glisser. Je n'emploie que deux grandeurs de ces burettes, l'une de 30 centimètres cubes partagée en $\frac{1}{10}$ de centimètre cube, l'autre de 50 centimètres cubes donnant $\frac{1}{5}$ de centimètre cube. Les premières servent surtout aux recherches purement scientifiques, les autres aux expériences techniques. La longueur totale des burettes de 30 centimètres cubes est de 50 centimètres, et la partie di-

(*) Voyez *Traité d'analyse par les liqueurs titrées* de *F. Mohr*, traduit par *C. Forhomme*, Paris, *F. Savy*.

visée a 45 centimètres. Le diamètre intérieur du tube est d'environ 10 millimètres; je fais élargir la partie supérieure en forme d'entonnoir (20 millimètres) pour pouvoir facilement remplir la burette. L'ouverture inférieure a 2 millimètres. Pour les analyses tout à fait délicates on peut

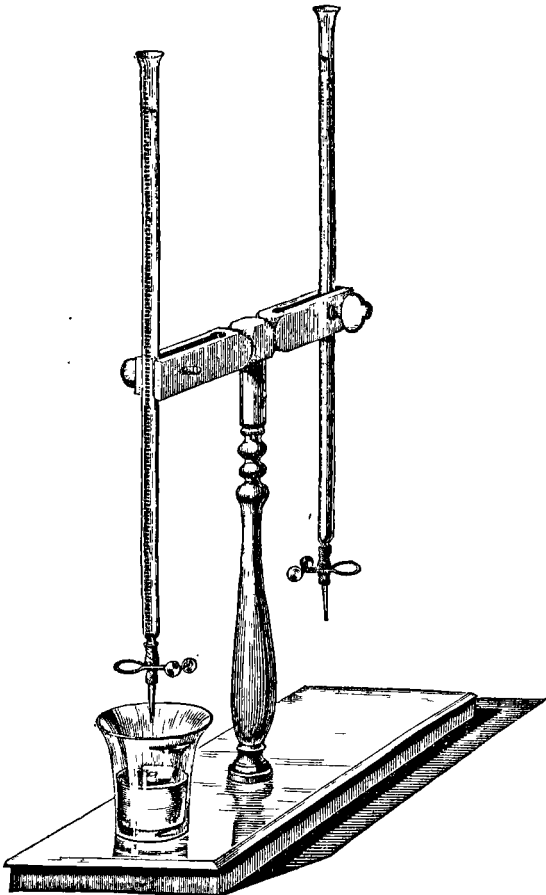


Fig. 14.

donner 50 à 52 centimètres à la portion graduée, de sorte que les divisions seront distantes d'environ 2 millimètres. Pour les burettes de 50 centimètres cubes, la longueur de la partie graduée est ordinairement de 40 centimètres.

Après avoir légèrement chauffé et frotté avec du suif la partie inférieure du tube, on l'introduit dans un petit tube en caoutchouc de 30 millimètres

de long et 3 millimètres de diamètre intérieur : dans l'ouverture inférieure de celui-ci, on fait entrer un tube de verre à paroi un peu épaisse, de 40 millimètres de long et étiré en pointe fine. On peut renfler légèrement l'extrémité de ce tube qui tient dans le caoutchouc et la graisser un peu, et enfin, pour que tout soit bien hermétiquement fermé, serrer le tube en caoutchouc aux deux bouts contre les tubes de verre avec un peu de fil fort.

Entre la partie inférieure de la burette et l'extrémité supérieure du petit tube à écoulement, le tube en caoutchouc sera libre sur une longueur d'environ 15 millimètres. C'est cette partie qu'on introduit entre les deux

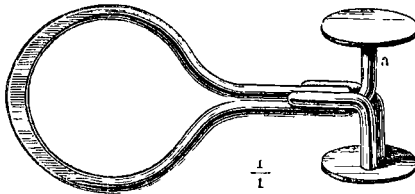


Fig. 15.

branches de la pince destinée à serrer fortement le tube en caoutchouc et à le fermer hermétiquement.

Cette pince est en fil de laiton écroui. *Mohr* lui avait d'abord donné la forme de la figure 15.

Elle doit serrer assez fortement le caoutchouc pour qu'il ne puisse s'échapper la

moindre goutte de liquide, et avoir une élasticité telle qu'en la serrant plus ou moins fortement entre les doigts on puisse obtenir un écoulement continu ou seulement un écoulement goutte à goutte.

Depuis, *Mohr* a imaginé un autre genre de pinces faites en verre (ou en corne) et en caoutchouc, et que je recommande tout particulièrement, d'autant mieux que chacun peut soi-même les fabriquer. Les figures 16 et 17 représentent cette disposition si simple.

Voici comment *Mohr* en donne la description :

« On courbe à angle très obtus deux morceaux de tube plat à thermomètre de 80 à 90 millimètres de longueur, on applique deux branches parallèlement l'une contre l'autre, en plaçant entre elles, près du sommet des an-

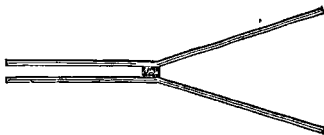


Fig. 16.

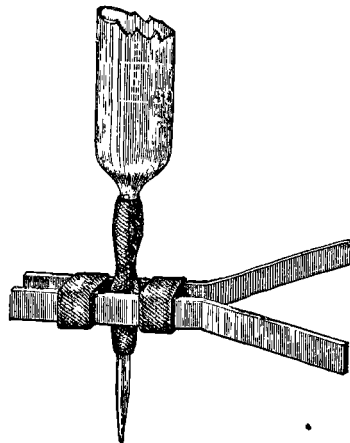


Fig. 17.

gles, un mince morceau de liège de 1 1/2 à 2 millimètres d'épaisseur, et on introduit ces deux branches dans un anneau d'un tube en caoutchouc un peu large. Après avoir introduit entre ces deux branches le tube en caoutchouc

de la burette, on rapproche les deux bouts de la pince et on les serre à l'aide d'un second anneau en caoutchouc. La pression de ces deux anneaux comprime complètement la partie élastique de la burette. En appuyant sur les deux bouts des tubes de verre, qui sont naturellement écartés, pour les rapprocher l'un de l'autre, on fait ouvrir la partie opposée de la pince, ce qui tend les bandes élastiques et l'écoulement a lieu. En cessant la compression des doigts, les anneaux de caoutchouc referment le tube.

Pour fixer les burettes je me sers du support dessiné dans la figure 14. Il est solide, permet d'élever ou d'abaisser facilement la burette et de l'enlever sans qu'il soit nécessaire de démonter la pince. Il faut seulement avoir soin que l'échancrure garnie de liège et destinée à embrasser le tube de verre soit bien perpendiculaire à la planchette formant le pied, afin que la burette en place soit dans une position verticale. Maintenant je fais faire le bras horizontal mobile autour d'un axe vertical, passant dans la colonne qui porte le tout : on peut ainsi amener devant soi tantôt un tube, tantôt l'autre. Une vis de pression, qui n'est pas représentée dans le dessin, permet s'il le faut de rendre le mouvement de rotation impossible. La figure 18 représente un support analogue dont la pince est en laiton.

Pour remplir une première fois la burette, on plonge la pointe inférieure dans le liquide, on ouvre la pince et en aspirant par la partie supérieure on fait monter un peu de liquide, de façon qu'il arrive au moins dans la partie large du tube. On ferme ensuite la pince et l'on remplit la burette par le haut, un peu au-dessus du trait supérieur. Étant assuré que la burette est verti-

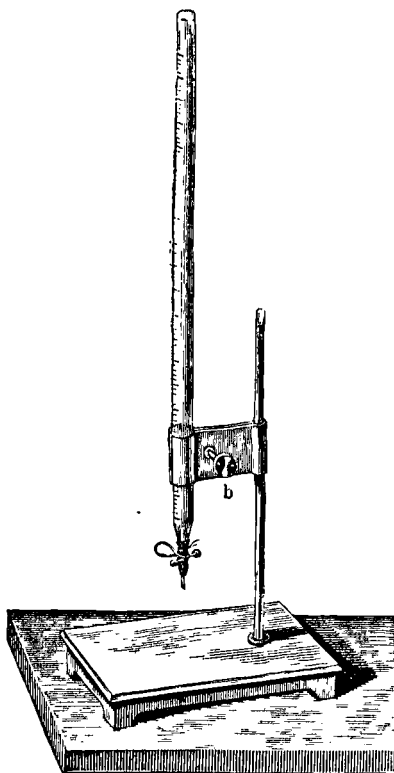


Fig. 18.

cale, on laisse couler avec précaution le liquide pour faire affleurer le niveau au trait supérieur. L'instrument est prêt pour l'usage. Quand on a laissé couler la quantité de liquide voulue pour le but qu'on se propose, on attend quelques instants pour que le liquide qui mouille les parois soit descendu, et on fait la lecture. Cette dernière recommandation ne doit pas être négligée, si l'on

lient à ce que les mesures soient parfaitement exactes ; autrement une expérience faite avec lenteur (en donnant au liquide le temps de se rassembler) ne serait pas d'accord avec celle où l'on aurait laissé couler rapidement la plus grande partie du liquide et les dernières gouttes seulement avec lenteur.

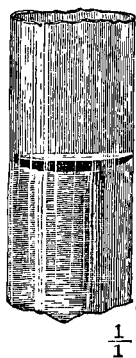


Fig. 19.

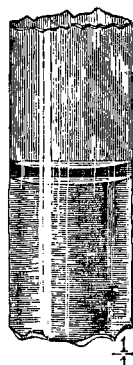


Fig. 20.

derrière le tube et tout contre sa paroi on applique une feuille de papier blanc bien éclairée aussi, on verra ce qui est dessiné dans la figure 20. Dans un cas comme dans l'autre on fera la lecture au-dessous du bord inférieur de

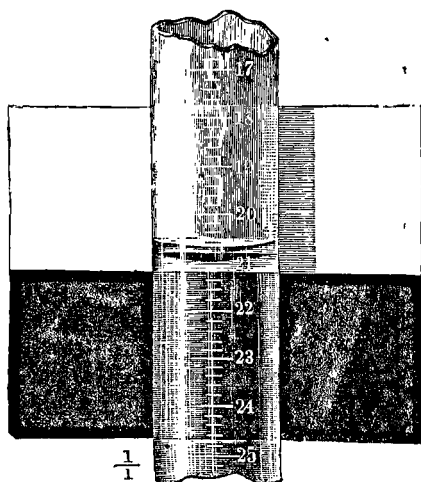


Fig. 21.

la zone noire. — Il faut seulement avoir soin de tenir toujours le papier de la même façon, car si on l'abaisse le bord de la zone noire se relève un peu. Quant à moi je n'emploie pas ce procédé, je préfère éclairer la burette de façon que le sommet de la colonne offre l'aspect de la figure 19

La manière de faire la lecture est d'une grande importance. Il faut avoir soin d'abord que l'œil et le bord supérieur du liquide soient bien dans un même plan : il faut par conséquent savoir ce qu'on entendra par bord supérieur du liquide.

Si l'on place une burette en partie remplie d'eau entre l'œil et un mur bien éclairé, la surface offre l'aspect représenté dans la figure 19 ; si

la zone noire, car on la distingue très nettement. On peut la voir encore mieux en se servant du moyen très simple imaginé par Mohr. Sur un carré de mince carton blanc on colle une bande de papier noir, ayant la moitié de la largeur du carré : pour faire la lecture, on place cette carte derrière le tube, la partie noire en bas, de façon que la ligne de séparation des deux parties blanche et noire soit à 2 ou 3 millimètres au-dessous du bord inférieur de la zone, comme cela est représenté dans la figure 21, et on lit la division qui coïncide avec le bord inférieur de la zone

Pour éviter toute incertitude dans la lecture, on peut se servir du flotteur d'*Erdmann*. La figure 22 représente une burette munie de ce flotteur. On lit toujours la division de la burette qui coïncide avec le cercle tracé sur le flotteur. Celui-ci doit être proportionné à la largeur de la burette de telle sorte que lorsqu'il est dans le tube rempli, il descende régulièrement quand on fait couler le liquide et que, la burette étant fermée, si on l'enfoncé dans le liquide, il remonte lentement. Le poids du flotteur doit être réglé avec du mercure, de façon que, placé dans le tube plein, le niveau du liquide soit régulièrement réparti autour de son bord supérieur. Enfin son axe doit, autant que possible, coïncider avec celui du tube pour que les divisions de la burette soient parallèles au cercle tracé sur le flotteur.

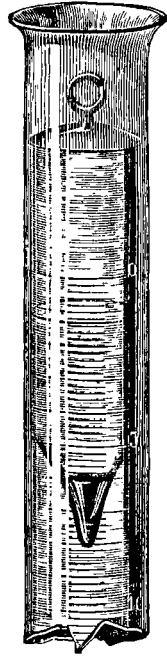


Fig. 22.

Rien de plus facile que de vérifier les burettes. Dans un ballon bien exactement pesé, on laisse couler 10 centimètres cubes d'eau à 17°,5, puis on en prend le poids : on reprend 10 nouveaux centimètres cubes, et ainsi de suite. Avec une bonne burette, 10 centimètres cubes d'eau à 17°,5 doivent peser 10 grammes. On ne tiendra pas compte des écarts ne dépassant pas 0,010 gr., car on trouve des différences allant jusque-là, en mesurant à plusieurs reprises les 10 centimètres cubes supérieurs de la même burette, même en prenant toutes les précautions possibles pour faire la lecture. Si l'on fait usage du flotteur, les pesées s'accordent bien mieux : les différences pour 10 centimètres ne dépassent pas 0,002 grammes.

La burette à pince est sans contredit la meilleure et la plus commode et on devra l'employer avec tous les liquides qui sont sans action sur le caoutchouc. Parmi les dissolutions jusqu'à présent en usage dans les analyses par les liqueurs titrées, il n'y a que le permanganate de potasse qu'on ne puisse pas mettre en contact avec le caoutchouc. *Scheibler* a donné une bonne description des moyens à employer pour graduer les burettes à pince (*).

§ 22.

II. Burette de Gay-Lussac.

La figure 25 la représente sous la forme qui me paraît préférable. J'ai d'ordinaire deux sortes de cette burette, une de 50 centimètres cubes, donnant le demi-centimètre cube et une de 30 centimètres cubes divisés en dixièmes. La longueur de la première est d'environ 53 centimètres, la partie divisée a 25 centimètres. Le diamètre intérieur du tube large est de 15 millimètres, celui du tube étroit de 4 millimètres et diminue jusqu'à

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, t. LXXVI, p. 177.

2 millimètres à la partie supérieure. La burette de 30 centimètres cubes donnant les dixièmes est divisée sur une longueur de 28 centimètres et a un diamètre intérieur d'environ 11 millimètres.

Pour m'en servir, je tiens la burette dans la main gauche, en appuyant légèrement le fond sur la poitrine. On peut de cette façon régler facilement l'écoulement goutte à goutte, surtout quand on donne à l'instrument un léger mouvement de rotation autour de son axe longitudinal, de façon que la partie terminée par l'orifice d'écoulement soit tantôt un peu plus verticale, tantôt un peu plus horizontale.

Pendant une expérience, j'ai l'habitude de ne jamais laisser redescendre le liquide dans le tube étroit, car autrement on aura beaucoup de mal à le faire de nouveau couler goutte à goutte, à cause de l'air qui se trouve emprisonné entre le liquide et la goutte qui reste toujours à l'orifice d'écoulement.

Pour soutenir les burettes, je me sers d'un disque massif en bois, de 10 à 12 centimètres de diamètre, de 5 à 6 centimètres de hauteur, dans lequel sont creusées des cavités destinées à recevoir tout simplement les parties inférieures des tubes. Cela me paraît plus commode que de mastiquer chaque burette dans un pied en bois.

Pour diminuer la difficulté qu'il y a à faire de nouveau couler le liquide goutte à goutte, lorsqu'il y a de l'air dans le petit tube et une goutte à son extrémité, on peut, comme le recommande *Mohr*, fermer le tube large avec un bouchon traversé par un tube de verre court et recourbé à angle droit. On y adapte un bout de tube en caoutchouc, et en soufflant plus ou moins fortement dans ce tube on peut, en

inclinant légèrement la burette, régler l'écoulement à volonté. On comprend que, au lieu de souffler avec la bouche, on pourra se servir d'un petit ballon en caoutchouc, qui sera percé d'un trou pour laisser rentrer l'air quand on cessera la compression. Pendant qu'on pressera la boule élastique, on fermera le trou avec le doigt (*Hervé-Mangon*) (*).

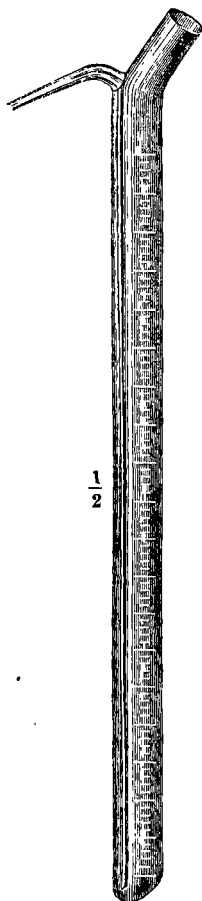


Fig. 21.



Fig. 25.

(*) *Rép. de chim. app.*, t. LXVIII.

La lecture peut se faire comme avec la burette à pince. Toutefois je me contente d'appliquer l'instrument contre une paroi verticale, soit une porte blanche éclairée, soit l'embrasure d'une fenêtre, en lui donnant ainsi la position verticale. Seulement avec les dissolutions concentrées et non transparentes de permanganate de potasse, on prend pour limite le bord supérieur du liquide : on lit mieux en éclairant d'en haut et sur un fond blanc.

La burette de *Gay-Lussac* se vérifie comme celle à pince.

§ 23.

III. Burette de Geissler.

Elle est représentée dans la figure 24. On voit que le tube étroit, qui dans la burette de *Gay-Lussac* est en dehors du tube large, est ici en dedans. La partie extérieure du tube étroit est en verre épais, tandis que la partie intérieure est en verre mince.

Cette burette se recommande par son peu de fragilité d'abord, puis par la facilité avec laquelle on peut la manier. J'en fais volontiers usage.

Pour la lecture et l'essai, c'est comme plus haut.

PRÉPARATIONS PRÉLIMINAIRES A FAIRE SUBIR AUX CORPS, POUR LES AMENER A L'ÉTAT CONVENABLE POUR EN FAIRE L'ANALYSE.

§ 24.

1. Choix de la substance.

Avant de commencer une analyse quantitative, on ne saurait trop examiner si l'on connaît les différentes parties constituant le corps à étudier. C'est un point qu'on néglige trop fréquemment, et il en résulte que, même après des analyses faites avec soin, au lieu de connaître exactement la composition du corps, on s'en fait une idée tout à fait fautive. Cela arrive dans les recherches purement scientifiques aussi bien que dans celles qui s'appliquent à l'industrie.

D'après cela si l'on opère sur des minéraux dont il faut établir la constitution par l'analyse, il faut mettre le plus grand soin à éliminer la gangue et les substances mécaniquement interposées ; il faut par le frottement et des lavages enlever tout ce qui les recouvre extérieurement, broyer sur une petite enclume en acier la substance enveloppée dans du papier et avec de petites pinces choisir les fragments les plus purs ; — les corps préparés artificiellement et cristallisables seront purifiés par de nouvelles cristallisations, et les précipités par des lavages complets, etc. — Dans les analyses techniques, par exemple, le dosage du peroxyde pur dans un manganèse du commerce, du fer dans un minerai, il faut faire bien attention que l'essai analysé corresponde autant que possible à la richesse moyenne de la matière à étudier : à quoi servirait en effet à l'industriel de connaître la richesse d'un échantillon choisi, d'un échantillon qui peut être serait un morceau du minéral pur ?

On voit facilement qu'il n'y a pas de règles générales à donner pour le

choix de la matière ; il vaut beaucoup mieux, dans chaque cas particulier, d'une part faire un essai exact de la substance, l'examiner au microscope ou à la loupe, d'autre part se bien pénétrer du but de l'analyse et appliquer ensuite les méthodes convenables.

§ 25.

2. Division mécanique.

Pour préparer un corps à l'analyse, pour le rendre attaquant par les dissolvants ou les agents de désagrégation, la condition première essentielle est en général de le réduire en poudre aussi fine que possible. En multipliant ainsi les points de contact avec le dissolvant, en diminuant l'influence de la force de cohésion, on remplit mieux les conditions pour que la dissolution soit facile et prompte.

Suivant la nature du corps, on arrive à ce but par des moyens différents. Dans beaucoup de cas, il suffit de concasser et de broyer la substance ; dans d'autres au contraire il faut employer des lévignations et passer au tamis pour obtenir une poudre fine.

On broie dans des mortiers. La première condition, c'est que la substance dont est faite le mortier soit assez dure pour ne pas être entamée et ne pas se mélanger avec la matière que l'on doit analyser. Pour les sels, et en général les corps peu durs, on pourra se servir de mortiers en porcelaine ; mais il faudra nécessairement qu'ils soient en agate, en calcédoine ou en silex pour pulvériser les corps durs (la plupart des minéraux). Dans ce cas on commence par briser les gros morceaux en les enveloppant dans plusieurs

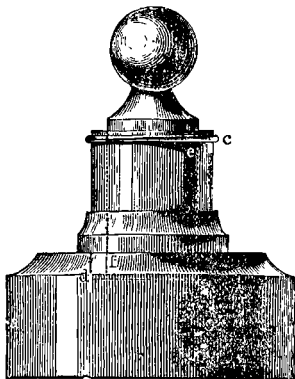


Fig. 25.

plis de papier et en les frappant avec un marteau sur une plaque en acier ou en fer, puis on broie la poudre grossière par petites portions dans un mortier en agate, pour la rendre presque impalpable.

Quand on opère sur des minéraux dont on n'a que de petites quantités et pour lesquels il faut éviter les pertes, on fait usage d'un mortier en acier, figure 25. *ab* et *cd* sont les deux parties séparables du mortier. Au fond de la cavité cylindrique *ef* on place la substance, déjà concassée si c'est possible ; un cylindre en acier entrant dans la cavité sert de pilon. On place le mortier sur un solide support et avec un marteau on frappe d'aplomb sur la tête du pilon jusqu'à ce que le but soit atteint.

Lorsque des minéraux très difficiles à désagréger peuvent supporter une haute température sans perdre aucun de leurs éléments essentiels et ne peuvent rien céder à l'eau, on facilite leur pulvérisation en les chauffant fortement au rouge, puis en les plongeant brusquement dans l'eau froide,

et enfin en les portant de nouveau au rouge. (C'est ce qu'on appelle *élonner* une substance.)

Quand on achète un mortier en agate, il faut faire bien attention qu'il n'ait ni fente, ni cavité appréciable. Des fentes simplement superficielles rendent l'instrument plus fragile, sans cependant le mettre hors d'usage.

Les minéraux insolubles, qui doivent être attaqués par la voix sèche, ne le seront d'une façon complète qu'à la condition d'être réduits en poudre parfaite. On y parvient par le broiement avec de l'eau, la lévigation ou le passage au tamis. Les deux premières opérations ne sont applicables bien entendu qu'aux substances que l'eau n'attaque pas. Il faut dans ce cas être plus scrupuleux qu'autrefois, car des corps que l'on considère d'ordinaire comme complètement insolubles dans l'eau sont fortement attaqués par ce liquide quand ils sont réduits en poudre : ainsi l'eau, par exemple, peut dissoudre même à froid et rapidement 2 ou 5 pour 100 de verre finement pulvérisé. (*Pelouze*, *Compt. rend.*, t. XLIII, p. 117-123) ; — le feldspath, le granite, le porphyre en poudre, cèdent à l'eau un peu d'alcali et de silice (*H. Ludwig*, *Arch. der Pharm.* XCL. 147).

Pour *broyer avec l'eau*, on ajoute un peu d'eau à la poudre qui est dans le mortier, et on broie la masse en bouillie jusqu'à ce qu'on n'entende plus de grincement. On arrive plus vite au but en faisant la dernière opération non pas dans un mortier, mais sur une plaque d'agate, de silex ou de porphyre et en porphyrisant avec une molette. Ensuite au moyen de la fiole à jet, on fait tomber la matière dans une capsule hémisphérique de porcelaine bien unie, on fait évaporer l'eau au bain-marie et on mélange soigneusement le résidu avec un pilon. (On pourrait aussi sécher la matière en bouillie dans le mortier en agate, mais il faudrait chauffer à une bien douce température, dans la crainte de faire éclater ce dernier.)

Pour opérer par *lévigation* on jette dans un vase à fond plat la matière broyée avec de l'eau aussi finement qu'on a pu, on remue avec de l'eau distillée, on laisse reposer environ une minute et dans un second vase, par décantation, on sépare le liquide trouble du dépôt formé par les parties les plus grossières. Ce dernier est de nouveau broyé, puis traité par lévigation, et ainsi de suite, jusqu'à ce que toute la masse soit bien pulvérisée. On laisse reposer le liquide trouble ; au bout de quelques heures la poudre en suspension s'est rassemblée au fond du verre : on décante l'eau et on sèche le dépôt dans le vase même où il s'est formé.

On *tamise* de la façon suivante : on ferme un bocal en verre d'environ 10 centimètres de haut avec un petit morceau de toile fine, bien lavée et bien sèche, que l'on enfonce un peu dans l'ouverture, de manière à faire un petit tamis sur lequel on jette une portion de la poudre. Sur l'ouverture on applique en le liant un morceau de cuir de veau, pour faire comme un couvercle bien tendu. En frappant sur la membrane on produit des ébranlements qui font passer peu à peu la poussière à travers la toile. Ce qui reste sur le tamis est de nouveau broyé dans le mortier d'agate, ajouté à une nouvelle portion de la poudre, en sorte qu'on finit par faire passer toute la substance dans le bocal et à l'état de poudre très fine.

Lorsqu'on divise soit par lévigation, soit avec un tamis, une substance formée par le mélange de plusieurs corps, on commettrait une grave erreur

si l'on soumettait seulement à l'analyse la poudre obtenue par une première opération, car les éléments faciles à désagréger y sont, comparativement à ceux qui sont plus difficiles à pulvériser, dans une beaucoup plus grande proportion que dans la substance primitive. Il faut donc avoir bien soin de ne rien perdre dans ces deux opérations, car la perte se répartirait inégalement sur les différentes parties qui composent le corps à étudier. Il vaut encore mieux en pareil cas renoncer à la lévigation et ne pas craindre de se donner la peine de broyer longtemps et finement la substance sèche.

S'il s'agit de chercher la composition moyenne d'une matière dont la constitution n'est pas homogène, par exemple d'un minerai de fer, on en réduit d'abord en poudre grossière une portion ayant à peu près la composition moyenne, on mélange le tout bien également, puis on en pulvérise finement une partie. Pour concasser et broyer grossièrement les minerais on fera usage d'une enclume en acier. — Celle qui sert dans mon laboratoire consiste en un bloc cylindrique en bois, de 85 centimètres de haut, 26 centimètres de diamètre, dans lequel est encastré, à la moitié de son épaisseur, un disque en acier épais de 5 centimètres, ayant un diamètre de 20 centimètres et entouré d'un cercle en laiton de 5 centimètres de hauteur. La tête du marteau, en acier bien trempé, a 5 centimètres de diamètre. Cette enclume est surtout commode parce qu'on peut facilement nettoyer la surface en acier et lui conserver son poli. — Pour commencer à pulvériser des poudres grossières, on peut fort bien employer une capsule en acier en forme de mortier et polie au tour, d'environ 150^{mm} de diamètre supérieur et 74^{mm} de profondeur au centre ; on achève la pulvérisation dans un mortier en agate.

§ 26.

3. Dessiccation.

Dans toute analyse il faut comme point de départ mettre le corps dans un état nettement caractérisé, tel qu'on pourra toujours l'y replacer.

Comme condition première de toute analyse quantitative, nous avons déjà dit qu'il fallait connaître les éléments du corps à analyser, quant à leur nature, avant de passer à la détermination de leur poids. Mais presque toujours ces parties constituantes sont accompagnées d'une plus ou moins grande quantité d'eau, ne faisant pas essentiellement partie de la composition du corps, et que celui-ci retient, par suite de sa préparation, entre les lamelles qui le constituent, ou bien qu'il a absorbée dans l'air. Il est évident dès lors que nous ne pourrions pas savoir exactement quelle est la quantité réelle de la substance sur laquelle nous opérons, si nous ne la débarrassons pas tout d'abord de cette quantité variable d'eau. *Il faut donc au préalable dessécher la plupart des corps solides, avant de les soumettre à l'analyse.*

Cette opération est d'une grande importance pour l'exactitude des résultats ; on peut même dire que la plupart des différences que l'on trouve dans les analyses proviennent de ce que les corps ont été traités à des états d'humidité différents.

On sait que beaucoup de corps renferment de l'eau qui leur est propre, soit comme eau de constitution, soit comme eau de cristallisation. Par op-

position nous appelons *humidité* l'eau en proportion variable, retenue mécaniquement, et c'est l'élimination de cette eau que nous appelons dessiccation et dont nous nous occupons ici.

Il faut donc bien se rappeler que nous voulons n'enlever que l'humidité sans faire partir l'eau combinée ou tout autre élément du corps. Pour opérer la dessiccation, il faut dès lors connaître exactement les propriétés de la substance à l'état sec ; nous devons savoir si elle perd de l'eau ou tout autre principe au rouge, ou à 100°, ou dans l'air sec, ou seulement au contact de l'atmosphère. Et suivant ces données, nous choisirons pour chaque substance le mode le plus convenable de dessiccation. Une fois les corps desséchés on les enferme immédiatement dans des vases hermétiquement bouchés : en général on les mettra dans des tubes plus ou moins grands, fermés par un bout et à parois assez fortes pour qu'on puisse les fermer fortement avec des bouchons à surface lisse. Il sera bon aussi d'envelopper les bouchons avec de l'étain en feuilles.

a. *Corps qui perdent déjà de l'eau au contact de l'air atmosphérique* : par exemple, sulfate de soude, carbonate de soude cristallisé. On les reconnaît facilement à ce qu'en les abandonnant à l'air, leur surface devient terne, opaque, et qu'enfin ils tombent plus ou moins en poussière.

Il est plus difficile avec eux d'opérer la dessiccation complète. Pour y arriver, on met le sel réduit en poudre entre plusieurs doubles de fin papier blanc à filtre, on comprime fortement et on répète cette opération avec du nouveau papier, jusqu'à ce que les dernières feuilles employées ne prennent plus d'humidité. On doit, entre chaque renouvellement de papier, broyer de nouveau.

b. *Corps qui ne perdent pas d'eau au contact de l'air atmosphérique, à moins que celui-ci soit tout à fait sec, mais qui s'effleurissent dans une atmosphère artificiellement desséchée*, par exemple : sulfate de magnésie, sel de Seignette, etc.

On les broie, on presse la poudre, si elle très humide, entre des feuilles de papier (comme en a), puis on la laisse quelque temps étalée en couche mince sur une feuille de papier buvard, à l'abri de la poussière et des rayons directs du soleil.

§ 27.

c. *Corps qui ne subissent pas de changement dans l'air sec, mais perdent leur eau à 100°*, par exemple : tartrate de chaux, etc.

On les broie finement, on les met en couche mince sur un verre de montre ou une capsule en porcelaine peu profonde, et on place le tout dans un espace fermé, dont l'air est desséché avec de l'acide sulfurique concentré. On emploie pour cela d'ordinaire des appareils auxquels on donne le nom de *dessiccateurs*, et qui peuvent en outre servir à laisser refroidir dans de l'air sec des creusets chauds ou des capsules.

Dans la figure 26, *a* est une lame de verre dépolie, *b* une cloche en verre dont les bords sont rodés et enduits de suif, *c* un vase cylindrique large, peu profond, un petit cristalliseur, rempli d'acide sulfurique concentré, *d* un disque en tôle porté par trois pieds et percé de trous de diverses grandeurs,

dans lesquels on pose les verres de montre contenant les substances, ou les creusets qui doivent refroidir, etc.

Dans la figure 27, *a* est un vase à précipité dont les bords sont rodés et

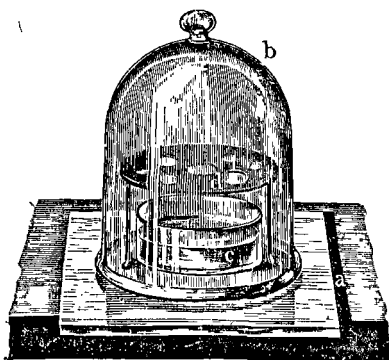


Fig. 26.

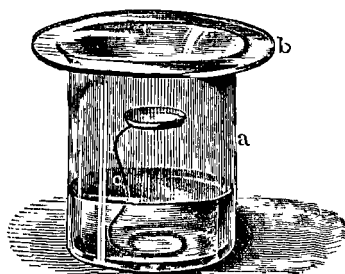


Fig. 27.

enduits de suif : il est rempli au tiers ou au quart avec de l'acide sulfurique concentré ; *b* est un disque en verre dépoli et dressé ; *c* un fil de plomb recourbé, comme on le voit, sur lequel on pose le verre de montre.

La figure 28 représente un dessiccateur semblable avec du chlorure de calcium.

La figure 29 représente un dessiccateur facilement transportable, fort commode pour retirer le creuset refroidi, ou pour le

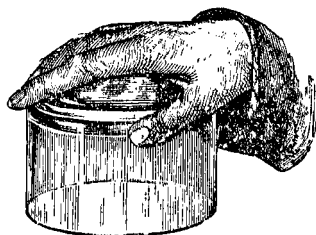


Fig. 29.

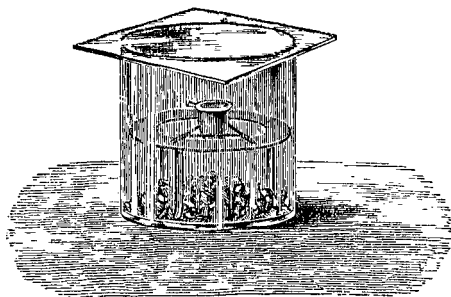


Fig. 28.

transporter jusqu'à la balance. C'est une sorte de tabatière en verre à fortes parois. Le couvercle doit fermer hermétiquement ; on garnit de suif les surfaces qui se touchent à la jonction des deux pièces. Le diamètre de la boîte

dont je me sers est de 105 millimètres à l'extérieur, les parois ont 6 millimètres d'épaisseur. L'ouverture a 80 millimètres de diamètre, la hauteur de la boîte jusqu'au col est de 65 millimètres, et le couvercle a la même dimension. Le col légèrement conique a 15 millimètres de hauteur ; il est garni d'un anneau en laiton, recouvrant son bord supérieur et sur lequel on fixe le triangle en fil de fer, ou mieux en fil de platine, destiné à soutenir le creuset.

La figure 30 représente un dessiccateur construit par A. Schrötter ; il permet à l'air dilaté par la chaleur du creuset de sortir par le tube *a* d'abord,

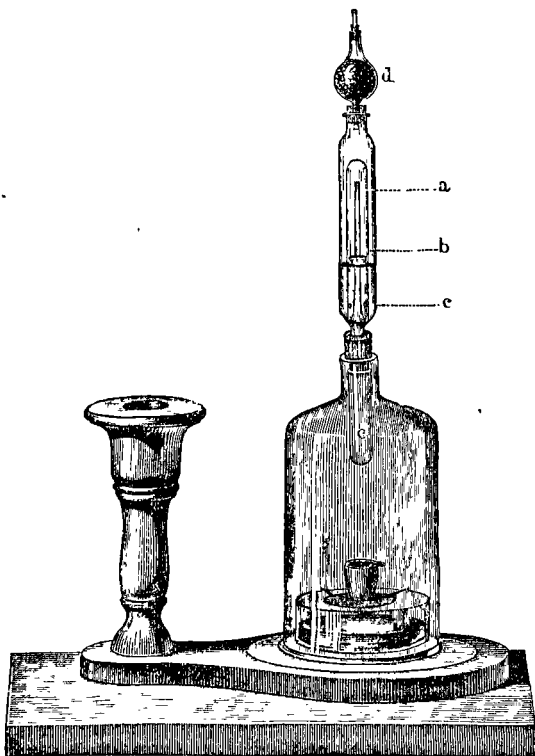


Fig. 30.

puis par deux ouvertures latérales pratiquées à la partie inférieure du tube *b*, et enfin les bulles d'air traversant l'acide sulfurique contenu en *c* s'échappent au dehors, à travers la boule *d* remplie de chlorure de calcium. Quand l'appareil se refroidit, l'air extérieur rentre en suivant le même chemin, mais il est parfaitement desséché. Lorsque les bulles d'air ne traversent plus l'acide sulfurique, l'équilibre de pression est établi entre l'intérieur et l'extérieur. Le petit tube *e* fermé en bas, et fixé au-dessous de l'appareil

de façon à ne pas fermer hermétiquement, parce qu'on a pratiqué des échancrures dans le bouchon, est destiné à retenir les petites quantités d'acide sulfurique qui pourraient passer par *a*. Le pied *f* sert à soutenir la cloche. Ce dessiccateur a l'avantage de laisser refroidir les substances sous la pression extérieure, en sorte qu'en les retirant on n'a pas à craindre qu'elles absorbent de nouveau de l'air et par suite de l'humidité, ce qu'on ne pourrait affirmer de substances restées longtemps dans une atmosphère dilatée par l'échauffement primitif de l'air.

On laisse les corps sous l'influence de l'air sec jusqu'à ce que leur poids ne change plus. Les substances sur lesquelles l'oxygène de l'air aurait de l'action seront desséchées de la même manière sous le récipient de la machine pneumatique. Celles qui, dans l'air sec, perdraient de l'ammoniaque seraient soumises à l'action de l'air desséché avec de la chaux vive, à laquelle on ajoute un peu de sel ammoniac pour que l'atmosphère de la cloche soit saturée d'ammoniaque.

§ 28.

d. Corps qui perdent complètement leur eau à 100° sans éprouver de changement, par exemple : acide tartrique, sucre, etc. On les dessèche au bain-marie, tantôt sans faire agir en même temps un courant d'air sec, tantôt en employant ce dernier moyen si la substance est difficile à dessécher, ou si l'on veut hâter l'opération.

La figure 31 représente le bain-marie le plus fréquemment en usage ; on le fabrique en tôle ou en cuivre, et dans ce dernier cas on soude les pièces

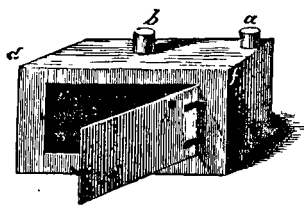


Fig. 31.

à la soudure forte, afin de pouvoir employer l'appareil comme bain à l'huile. Le dessin rend toute description inutile. La cavité intérieure *c* est entourée sur cinq de ses faces par l'enveloppe extérieure *d e*, sans toutefois communiquer avec elle. Les ouvertures *g* et *h* dans la porte ont pour but de permettre le renouvellement de l'air et remplissent suffisamment ce but. Pour se servir de l'appareil on remplit à moitié l'enveloppe externe avec de l'eau de pluie, on ferme tout à fait l'ouverture *b*, et on adapte à l'orifice *a* un bouchon traversé par un tube de verre. Si l'on chauffe avec du charbon, on donne à la boîte de *d* en *f* une longueur de 20 centimètres environ ; si l'on fait usage du gaz, de la lampe à alcool ou de l'huile, la longueur *d f* sera d'environ 15 centimètres seulement. Dans le premier cas, les dimensions de la boîte intérieure seront de 17 centimètres de profondeur, 14 de largeur et 10 de hauteur ; dans le second, 10 centimètres de profondeur, 9 de largeur et 6 de hauteur. La température intérieure n'atteint jamais 100° : cependant pour arriver à ce degré, *F. Rochleder* ferme l'orifice *b* avec un tube recourbé à deux branches, dont la plus longue plonge dans une éprouvette remplie d'eau. Dans ce cas on ferme exactement en *a* avec un bouchon portant un tube à entonnoir, dont la partie inférieure plonge jusqu'à 1 pouce du fond.

Dans les grands laboratoires, l'appareil est ordinairement chauffé à l'ébullition pendant la journée entière, afin de se procurer de l'eau distillée. Je donne à la caisse une forme rectangulaire un peu allongée, par exemple 120 centimètres de longueur, 60 de largeur et 24 de hauteur; sur la paroi antérieure je fais deux séries de boîtes à dessiccation superposées, de façon que chaque travailleur puisse avoir la sienne. La plupart de ces étuves partielles ont 11 à 12 centimètres de largeur et de profondeur, et 8 centimètres de hauteur; mais on en réserve cependant quelques-unes de plus grandes dimensions et au moins une profonde et large de 16 centimètres, afin d'y pouvoir placer des capsules un peu grandes.

On met généralement les substances à dessécher sur des verres de montre, que l'on introduit dans l'étuve. Pendant l'opération on met les deux verres de montre l'un dans l'autre, et pendant la pesée on couvre l'un avec l'autre. Avant de les poser sur la balance, il faut qu'ils soient refroidis. Quand les

substances sont hygroscopiques, il faut les empêcher d'attirer de nouveau l'humidité pendant le refroidissement. Pour cela on choisit deux verres de montre pouvant parfaitement se fermer l'un par l'autre; quand ils sont posés l'un sur l'autre, on les intro-

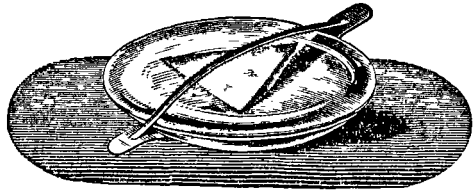


Fig. 52.

duit entre les branches d'une pince (*fig. 52*), qui les serre fortement, et on laisse tout refroidir sous une cloche avec de l'acide sulfurique (*fig. 26*). — Cette manière d'opérer est généralement indispensable, et nous n'en parlerons plus à propos des autres appareils employés pour la dessiccation.

La pince qui sert à presser les deux verres de montre est formée de deux bandelettes de feuille mince de laiton, de 10 centimètres de longueur et 1 centimètre de largeur; on les place l'une sur l'autre et on soude les deux bouts sur une étendue de 5 à 6 millimètres. Cette pince fait en quelque sorte partie des verres de montre, et on la pèse chaque fois avec eux quand on veut reconnaître la perte de poids par dessiccation.

Les appareils suivants servent à dessécher dans un courant d'air.

Dans l'étuve de la figure 53, le courant est naturellement produit par l'échauffement de l'air; aussi cet appareil est-il fort commode.

ab est une boîte en fer-blanc ou en cuivre, dans laquelle est soudé le canal *cd*, qui communique avec le canal ascendant *ef*, lequel est enveloppé sur trois côtés par la cavité *gh*, communiquant avec la boîte *ab*; cette cavité n'a pas d'orifice à la partie supérieure. En *i* est un trou rond, communiquant avec le canal et pouvant se fermer avec un bouchon; *lk* peut se fermer avec un registre vertical bien ajusté, glissant entre des coulisses.

Pour l'usage, on remplit à moitié avec de l'eau l'enveloppe externe par le goulot *m* (l'ouverture *n*, qui sert à vider l'eau, est fermée avec un bouchon). puis on chauffe à l'ébullition. Les substances à dessécher sont déposées sur des verres de montre qu'on pose dans les cavités de la plaque B (*fig. 33*); celle-ci est introduite dans la boîte par *lk*, que l'on ferme ensuite avec le registre.

Il se produit, dans la cheminée échauffée par la vapeur d'eau, un courant ascendant d'air chaud, qui détermine par l'orifice *i* un appel d'air

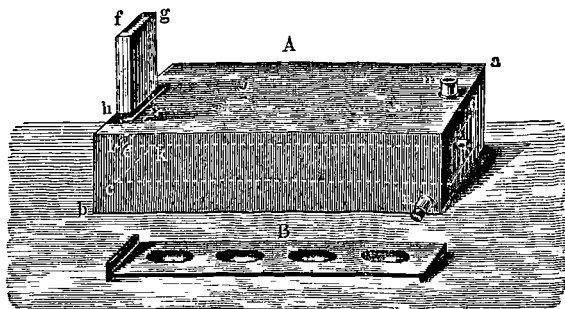


Fig. 53.

froid, passant sur la substance à dessécher et entraînant avec lui la vapeur formée.

Pour éviter l'inconvénient résultant de ce que le courant d'air froid empêche la substance d'atteindre la température de 100°, on peut faire arriver l'air par un tube soudé sous le canal tout le long de sa longueur; de cette façon l'air sera déjà chauffé à 100° avant d'arriver sur la substance. On a supprimé ce tube dans le dessin pour ne pas compliquer la figure. On peut remplacer l'ouverture *m* par des orifices circulaires de diverses grandeurs, pouvant se fermer avec des couvercles, et qui seront très commodes pour placer de petites capsules, dans lesquelles seront des liquides à évaporer ou à concentrer — Suivant les besoins, on donne à l'appareil une longueur de 20 à 30 centimètres, une profondeur et une hauteur de 10 centimètres environ; le canal a 5 centimètres de large et 2,5 de haut. — Si au lieu du faible courant d'air produit par la petite cheminée d'appel, on en voulait un plus fort, on pourrait, au moyen d'un gazomètre, ou d'un ballon en caoutchouc, ou de toute autre disposition, insuffler par l'orifice *i* de l'air, qu'on aurait fait passer à travers de l'acide sulfurique ou du chlorure de calcium. — On pourrait aussi terminer la petite cheminée *f* en forme de tube, que l'on fermerait avec un bouchon traversé par un tube en communication avec la pompe à eau aérohydrique (§ 47) ou un aspirateur (*d* fig. 54) et on aurait soin de faire passer l'air dans de l'acide sulfurique avant son entrée en *i*. — Si l'on désire une température supérieure à 100°, on remplit d'huile l'appareil qui, dans ce cas, doit être en cuivre, et on détermine la température avec un thermomètre placé à l'ouverture *m* à l'aide d'un bouchon.

Dans la figure 54, le courant d'air est obtenu par l'écoulement de l'eau. *a* est un ballon rempli au tiers avec de l'acide sulfurique concentré, *c* est un vase en verre (tube à dessiccation de *Liebig*), *d* un récipient en tôle, muni d'un robinet en *e*, et disposé comme on le voit dans la figure. — La figure 55 représente une petite boîte en fer-blanc, qui peut se fermer à l'aide d'un couvercle portant les deux échancrures *a* et *b*.

On met la substance à dessécher dans le tube *c* et celui-ci dans la petite boîte (fig. 35), dont on porte l'eau à l'ébullition avec la lampe à gaz ou à

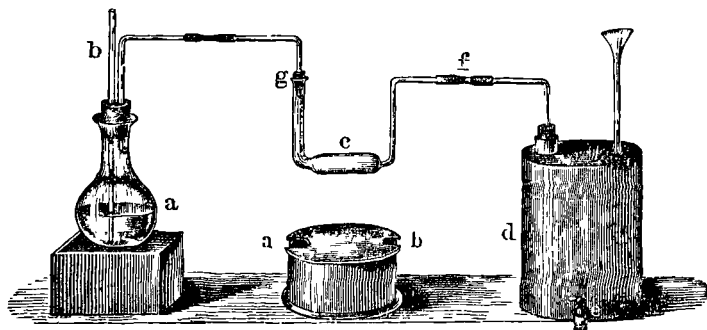


Fig. 34.

Fig. 35.

alcool *d* étant rempli d'eau, on relie *c* avec le ballon *a* au moyen du bouchon *g*. et avec le vase *d* à l'aide du tube en caoutchouc *f*. En ouvrant le robinet *e* pour laisser couler l'eau, l'air entre par le tube *b*, se dessèche en traversant l'acide sulfurique et passe bien sec sur la substance chauffée en *c*. On pèse ce dernier tube avec le corps qu'il renferme au commencement, et on continue la dessiccation jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids. Si l'on possède une pompe aérohydrique (§ 47), on la substitue à l'aspirateur. — Comme le courant d'air froid empêche la substance d'atteindre en *c* la température de 100°, il est quelquefois préférable de remplacer l'eau de la petite caisse par une dissolution saturée de sel marin.

Ce dernier moyen dessèche les substances le plus promptement; cependant on ne saurait l'appliquer à celles qui fondent ou se concrètent à 100°.

Cet appareil est plutôt destiné à dessécher une substance qu'à doser la quantité d'eau qu'elle renferme, parce que l'action prolongée de l'eau bouillante sur le tube de verre en diminue un peu le poids. Cet effet est plus ou moins prononcé suivant les diverses espèces de verre.

§ 29.

e. Corps qui ne perdent leur eau à 100° qu'incomplètement ou au bout d'un temps très long, mais qui se décomposent au rouge.

Pour dessécher de pareilles substances, on fait usage du bain d'huile ou d'air, ou aussi des disques dessiccateurs, et on les sèche entre 110 et 120°, ou à une plus haute température, avec ou sans courant d'air, tantôt dans le vide, tantôt dans une atmosphère d'acide carbonique à faible pression.

Les figures 36 et 37 représentent des bains d'air d'une construction facile, le premier pour sécher à la fois plusieurs substances, le dernier pour n'opérer que sur une seule.

ab, dans la figure 36, est une boîte faite avec du cuivre fort, soudé au laiton, de 15 à 20 centimètres de largeur et de profondeur, et d'une hauteur correspondante. Par l'ouverture *c* on introduit, au moyen d'un bouchon,

un thermomètre dont la boule est au centre de la caisse; *e* est un support en fils métalliques sur lequel on dépose la substance mise dans des verres de montre. On chauffe au moyen du gaz, de l'alcool ou de l'huile. Lorsque la température a atteint le degré voulu, on l'y maintient en réglant la flamme (*); on parvient facilement à avoir une température sensiblement constante. Il est bon, pour diminuer le refroidissement par le rayonnement extérieur, d'entourer tout l'appareil d'une enveloppe en carton dont la paroi antérieure sera mobile.

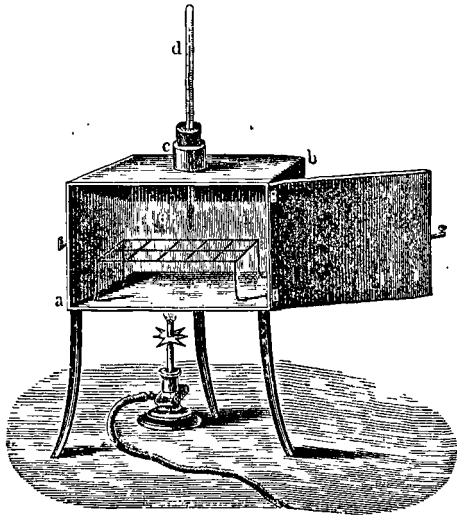


Fig. 36.

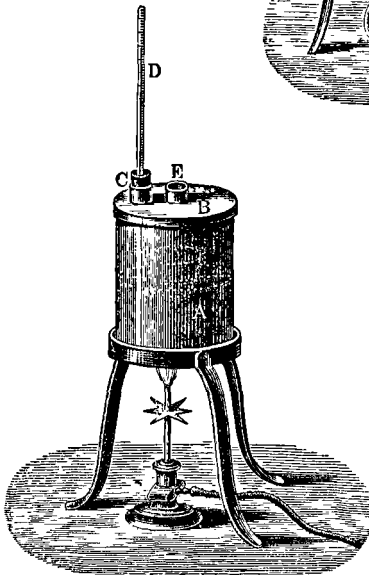


Fig. 37.

sans cependant toucher le triangle. On chauffe avec la lampe à gaz ou à alcool. Quand l'appareil est assez refroidi pour qu'on puisse le toucher, on

La figure 57 représente une boîte en cuivre fort A, d'un diamètre de 9 centimètres et d'une hauteur de 11 centimètres; elle est fermée avec un couvercle à petit rebord B, s'adaptant facilement, portant deux ouvertures C et E. C est destinée à recevoir un thermomètre, et E à laisser échapper la vapeur d'eau; suivant les circonstances, on fermera cette dernière plus ou moins. Dans l'intérieur de la boîte, à la moitié de sa hauteur, sont fixés trois taquets pour supporter un triangle, sur lequel on placera le creuset contenant la substance. La boule du thermomètre doit être autant que possible rapprochée du creuset.

(*) Si l'on emploie comme moyen de chauffage du gaz de l'éclairage, on pourra se servir pour avoir une température constante du régulateur de *Bunsen*, perfectionné par

enlève le couvercle, on retire le creuset et on le place sous le dessiccateur jusqu'au moment de faire la pesée.

Le bain d'air de la figure 58 sert à dessécher les substances dans un tube à boule, en employant en même temps un courant d'air sec. Il est en tôle et a la forme d'une boîte. Les dimensions suivantes remplissent parfaitement le but: $ab = 20$, $ac = 15$, $ad = 12$ $ef = 11$, $eg = 6$ centimètres. Le diamètre des petits ajutages latéraux est de 16 millimètres. La boule du thermomètre est descendue de manière à toucher latéralement le tube à boule et à se trouver à la même hauteur que lui; pour cela l'ouverture h ne doit pas être tout à fait au milieu de la paroi, mais d'environ 1 centimètre plus sur le côté. — Dans cet appareil, on peut facilement atteindre une température de 200 à 260°. — Pour produire le courant d'air sec, on réunit l'un des bouts du tube à boule avec un aspirateur, comme celui de la figure 34, ou avec une pompe aérohydrique (§ 47), l'autre avec un tube plein de chlorure de calcium ou avec un flacon contenant de l'acide sulfurique concentré (fig. 34, a), et on laisse couler l'eau d'abord assez rapidement, puis ensuite plus lentement. S'il faut peser le tube avec la substance desséchée, on le laisse refroidir en continuant le courant d'air sec.

Dans le bain d'air de la figure 39, la dessiccation s'effectue en faisant alternativement le vide et laissant rentrer de l'air sec.

a est un vase en cuivre fort, soudé au laiton et muni de deux ouver-

Kemp. Th. Schorer a modifié encore cette disposition. (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* IX, 215. — Le régulateur de *Scheibler* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* VII, 88) est plus certain dans ses effets, sur tout s'il arrive des changements brusques dans la pression du gaz, parce qu'il repose sur l'emploi d'un électro-aimant; mais il est compliqué dans sa construction.

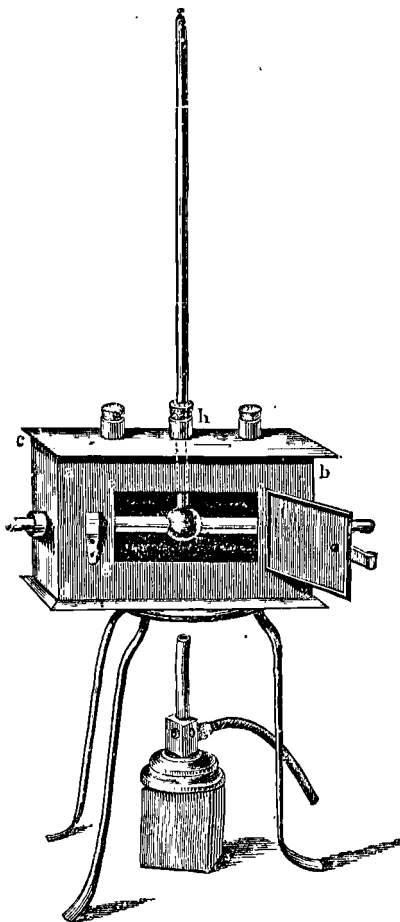


Fig. 58

tures ; *b* est un petit tube dans lequel on met la substance, *c* un thermomètre, *d* un tube à chlorure de calcium, *e* une petite pompe pneumatique.

Pour opérer, on chauffe *a* au degré voulu, puis on fait le vide en *b* et en *d*. Au bout de quelques minutes, on ouvre le robinet *f* pour laisser entrer l'air qui se dessèche en passant sur le chlorure de calcium ; on fait de

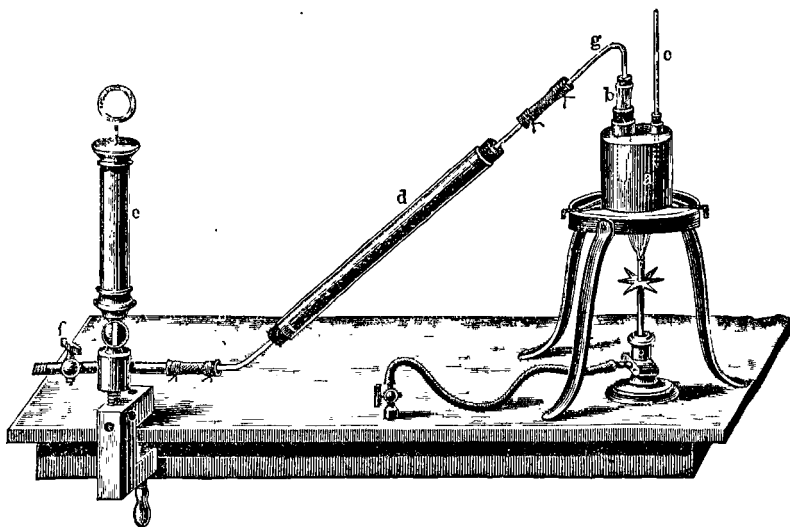


Fig. 59.

nouveau le vide, on laisse rentrer l'air et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus le moindre dépôt d'humidité dans le tube *g* quand on le refroidit, en l'entourant d'un peu de coton imbibé d'éther.

§ 30.

Comme *bain d'huile*, on se sert de l'étuve en cuivre de la figure 51, et on remplit l'enveloppe externe aux $\frac{2}{3}$ avec de l'huile de navette épurée. — On estime la température au moyen d'un thermomètre introduit à l'aide d'un bouchon dans l'orifice *a* et de façon que le réservoir, plongeant presque jusqu'au fond, soit tout entier dans l'huile. — Comme l'huile chauffée dégage une odeur désagréable et incommode, je la remplace souvent par de la paraffine, que l'on peut maintenant se procurer à bon marché. — Le bain d'air de la figure 54 peut aussi servir de bain d'huile. Si dans ce cas la substance doit, après dessiccation, être pesée dans un petit tube, on choisit pour celui-ci un tube plus court qu'on introduit facilement dans celui qui plonge dans l'huile.

Certaines substances organiques, séchées à une haute température, subissent des changements sous l'action de l'oxygène de l'air atmosphérique

(V. Fr. Rochleder, Journ. für prakt. Chem., LXVI, 208). Il faut dans ce cas éviter le contact de l'oxygène.

Les figures 40 et 41 représentent des appareils construits pour cet usage par Rochleder. Le premier peut être employé avec avantage pour sécher dans un courant d'air sec. — Dans le second, la dessiccation se fait dans un gaz sous une faible pression. Dans la figure 40, B est un cylindre en cuivre de 18 centimètres de haut et de 9 centimètres de large, qui contient de l'huile ou de la paraffine: on y maintient plongé d'une façon convenable un vase en verre ou en fer renfermant du mercure. Dans ce dernier plongent un thermomètre et un tube de verre C dans lequel on met la substance à dessécher. Par *b* on fait arriver le courant de gaz (air, acide carbonique, hydrogène, etc.), dans lequel doit se faire l'opération, et le gaz sort par *a*, tube qui au besoin peut être mis en communication avec un tube à chlorure de calcium taré. Pour éviter que le courant de gaz soulève la matière souvent pulvérulente, son extrémité est recourbée vers le haut. Le mercure en A fait que le tube C est toujours propre et sec quand on l'enlève. — Dans la figure 41, le robinet II est vissé en *a* sur la pompe pneumatique: en *b* l'appareil est mis en communication, au moyen d'un tube en caoutchouc, avec un sac en caoutchouc (ou une vessie) rempli d'acide carbonique. B est un

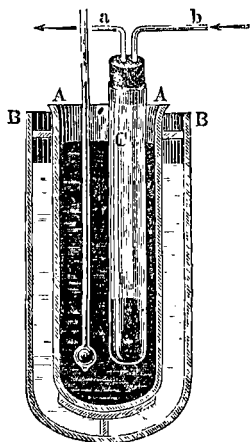


Fig. 40.

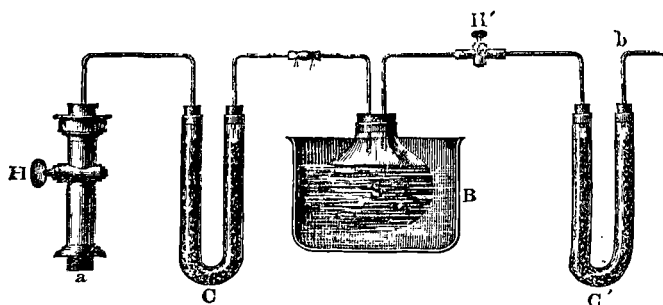


Fig. 41.

bain d'huile dont la température est donnée par un thermomètre. Dans ce bain plonge un vase en verre S à forte paroi, à large ouverture, destiné à recevoir la substance contenue elle-même dans un tube de verre fermé par un bout. En faisant le vide quand le robinet II' est fermé, II ouvert, on enlève l'air en S: en ouvrant II' quand II est fermé, l'appareil se remplit d'acide carbonique sec. On ferme alors II' et l'on fait le vide. On chauffe le

bain d'huile à la température voulue, et de temps en temps en ouvrant H' on laisse arriver de l'acide carbonique. On ferme H', on fait le vide pour enlever le gaz humide, et au bout d'une heure la dessiccation est complète.

§ 31.

Pour les recherches de chimie industrielle ou agricole, dans lesquelles il faut souvent sécher en même temps à une assez haute température plusieurs essais, j'emploie le *disque dessiccateur* (fig. 42) que j'ai imaginé.

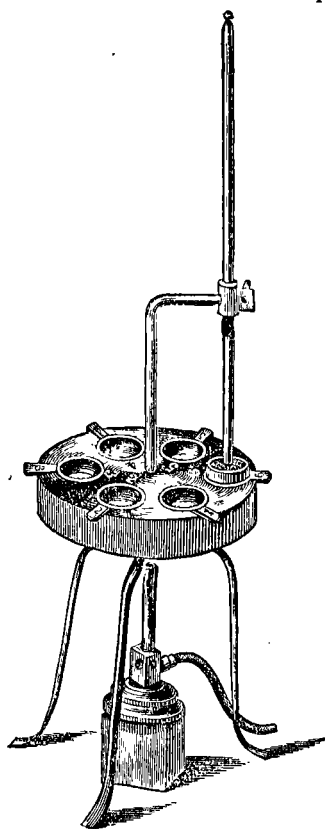


Fig. 42.

C'est un disque en fonte soutenu par trois pieds : il a 21 centimètres de diamètre et 37 millimètres d'épaisseur. Sa masse est donc assez considérable ; il pèse environ 8 kilogrammes. Il s'échauffe très régulièrement et peut atteindre facilement une température voulue. Dans le disque sont creusées, à égale distance du centre, six cavités cylindriques bien polies à l'intérieur, et dans lesquelles peuvent entrer, facilement des petits poêlons en laiton, ayant à l'intérieur 55 millimètres de diamètre et 18 millimètres de profondeur. Chacun d'eux porte un petit manche tourné vers la périphérie du disque et logé dans une petite échancrure ; sur chaque manche est un numéro de 1 à 6, qui se répète sur le disque en face des cavités, en sorte que chaque poêlon occupera toujours la même place. Les milieux des cavités sont à 6, 5 centimètres du centre du disque, et les bords des poêlons sont au niveau de la surface ; cinq des récipients sont pour recevoir les essais (minerais, organes de végétaux, etc.), le sixième est pour le thermomètre. A cet effet, dans ce poêlon est un cercle en laiton qui dépasse les bords au-dessus de la surface d'environ 5 centimètres ; on le remplit de limaille de cuivre ou de laiton, au milieu de laquelle on plonge le thermo-

mètre, de façon que la boule touche le fond. — On fait agir la source de chaleur au-dessous du centre du disque.

f. Corps qui ne subissent pas de changement au rouge, par exemple : sulfate de baryte, potasse, etc. Bien de plus facile que de les débarrasser de leur humidité. On les place dans un creuset en platine ou en porcelaine et on les

chauffe sur la lampe à gaz ou à alcool jusqu'à ce qu'on atteigne le but proposé. Après avoir laissé un peu refroidir, on place sous le dessiccateur et on pèse froid.

III. OPÉRATIONS QUE L'ON A GÉNÉRALEMENT A FAIRE DANS LES ANALYSES QUANTITATIVES

§ 32.

Si l'on veut indiquer avec quelque exactitude une méthode analytique générale, il faut que les corps auxquels elle s'appliquera forment un ensemble bien limité et caractérisé par certaines propriétés générales, car, pour tracer un chemin, il faut connaître les points par où il doit passer. D'après ce principe, je suppose donc, dans l'indication des opérations analytiques générales que je vais donner, qu'il ne sera question que de la séparation et de la détermination du poids des métaux et de leurs combinaisons avec les métalloïdes, des acides et de leurs composés salins du règne inorganique. Pour les autres combinaisons, on ne peut les soumettre à une méthode générale : il faut le plus souvent transformer leurs éléments d'abord en acides ou en bases avant de les séparer ou de les peser : ainsi c'est ce qu'il faut faire avec le sulfure de phosphore, le chlorure de soufre, le chlorure d'iode, le sulfure d'azote, etc.

Il est bien entendu que l'on connaît parfaitement les propriétés des substances à analyser et la nature de leurs éléments. D'après ces données, on verra s'il est nécessaire de doser directement toutes les parties constituantes, s'il faudra faire les opérations sur une seule et même quantité de la substance, ou s'il sera plus commode pour doser chaque élément de traiter des portions différentes du corps à étudier. Si l'on a, par exemple, du chlorure de sodium et du sulfate de soude, et qu'il s'agisse de trouver dans quelle proportion ils sont mélangés, il est évidemment superflu de doser directement chacun des deux composés : on voit de suite qu'il suffit de connaître la quantité de chlorure ou celle de sulfate ; et de plus on comprend que si l'on dose le chlore et l'acide sulfurique, cela sera un contrôle pour l'exactitude de l'analyse : car en calculant les poids du sodium et de soude correspondants, le poids total devra représenter le poids du mélange sur lequel on aura opéré.

Mais on pourrait faire l'analyse sur un seul et même poids de la substance, en précipitant d'abord l'acide sulfurique avec de l'azotate de baryte, puis l'acide chlorhydrique dans le liquide filtré avec de l'azotate d'argent ; ou bien on pourrait pour ces deux dosages prendre chaque fois un poids nouveau du mélange. — Si l'on a une quantité suffisante de la substance, si celle-ci est parfaitement homogène, cette dernière manière d'opérer est évidemment la plus commode et celle qui donne le plus d'exactitude ; parce que, par le premier procédé, il faut pour les séparations faire tant de lavages qu'on finit par avoir des quantités tellement considérables de liquides que l'analyse en devient plus difficile, et que les chances de perte sont beaucoup augmentées.

Avant de commencer une analyse, surtout si le travail est important et

difficile, il faut prendre des notes exactes sur tout ce que l'on fait, d'après un plan bien conçu. Il est très imprudent de s'en rapporter à sa mémoire. Ceux qui pensent pouvoir agir ainsi ne tardent pas, presque toujours, à reconnaître que, lorsqu'une analyse n'est terminée que huit ou quinze jours après qu'on l'a commencée, ils ont oublié beaucoup de ce qu'il leur importerait maintenant le plus de connaître. La marche que l'on suit dans une analyse chimique doit être toujours rationnelle et scientifique ; elle doit reposer sur la connaissance claire et précise de tous les phénomènes chimiques. Celui qui travaille sans plan arrêté et réfléchi ne peut pas dire qu'il fait de la science : faire, sans s'en rendre compte, une série de filtrations, d'évaporations, de calcinations et de pesées, quelque soin qu'on puisse y mettre, ce n'est pas faire de la chimie.

Nous allons maintenant décrire les différentes opérations que l'on a toujours, ou au moins le plus souvent, à pratiquer dans une analyse proprement dite.

§ 33.

1. Pesée de la substance.

La quantité du corps qu'il faut employer pour en faire l'analyse dépend de la nature des éléments et par conséquent il est impossible de l'indiquer d'une manière générale. Pour doser le chlore dans du sel marin, un demi-gramme est suffisant et même moins ; dans un mélange de sel de Glauber et de sel marin, il faudra 1 gramme ; pour les cendres de plantes, les minéraux complexes, on prendra 3 à 4 grammes et même davantage. On peut indiquer 5 grammes comme la quantité à prendre dans la plupart des cas. Mais s'il faut déterminer des éléments qui ne sont qu'en petite proportion dans une substance, comme, par exemple, les alcalis dans les calcaires, le phosphore ou le soufre dans la fonte, etc., il est nécessaire d'employer d'assez grandes quantités de matière, par exemple : 10, 20, 50, 100 ou 200 grammes.

Plus on prend d'une substance, plus les analyses sont exactes ; moins on en emploie, plus elles se font rapidement. Il faut donc combiner ici l'exactitude avec le temps. Moins on prend de substance, plus les pesées doivent être précises ; plus on en prend, moins les inexactitudes ont d'influence. Dans les analyses faites sur une grande échelle, on se contentera de peser à 1 milligramme près ; dans celles où l'on n'opérera que sur de petites quantités, il faudra pousser l'exactitude à 1/10 de milligramme.

Pour prendre un poids de la substance à analyser, on pèse d'abord deux verres de montre pouvant se recouvrir l'un l'autre ou un creuset en platine vide avec son couvercle, puis on y place la substance : on pèse de nouveau et on retranche le premier poids du second. Ou mieux : on place sur un plateau de la balance deux verres de montre convenables, ou un creuset de platine vide avec son couvercle ; on met à côté un poids de 5 grammes ou de 10 grammes suivant la quantité ; on fait la tare sur l'autre plateau, on enlève les poids, on met la substance dans le verre de montre ou le creuset, on rétablit l'équilibre avec des poids qui, retranchés des 5 ou 10 grammes, donnent le poids cherché.

Toutefois on ne procédera ainsi qu'autant que la substance devra être ultérieurement traitée dans le verre de montre ou dans le creuset en platine, ou bien si elle ne s'attache pas aux parois des vases, ou enfin si, dans ce dernier cas, on peut faire tomber ou enlever avec de l'eau les parties adhérentes. Si la matière doit être mise dans un ballon ou une capsule, pour y être soumises à l'action d'un dissolvant, il vaut mieux faire la pesée dans un petit tube en verre fermé à un bout.

Pour apprécier facilement la quantité de matière à prendre, il est bon de connaître approximativement le poids du tube. Après avoir introduit la substance on pèse exactement, puis on verse toute la matière ou une partie dans le vase où doit se faire la réaction ; on pèse de nouveau, et la différence donne le poids du corps. — Avec les matières hygroscopiques, il faut fermer le petit tube. Il suffit en général d'employer pour cela un autre tube un peu plus étroit qu'on introduit dans le premier (*fig. 45*). — Si pour doser les différents éléments d'un composé il faut en prendre des quantités diverses, il est bon de les peser de suite l'une après l'autre : on met la substance dans un tube de verre, et on verse les quantités nécessaires successivement dans les vases en prenant chaque fois la perte de poids.



Fig. 45

Très souvent on peut considérablement simplifier et abrégé le travail en pesant une assez grande quantité de la substance, en la dissolvant dans $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ ou 1 litre d'eau et en prenant avec une pipette soit 50 centimètres cubes, soit 100 centimètres cubes de la solution. La seule condition évidente à remplir c'est que le jaugeage des pipettes soit parfaitement d'accord avec celui des ballons (§ 10. § 20).

§ 34

2. Dosage de l'eau.

Si le corps à analyser, débarrassé de son humidité par une dessiccation convenable (§ 26-32), contient de l'eau, on commence en général par en déterminer la proportion. Cette opération est assez simple, mais souvent difficile. La difficulté dépend de la facilité plus ou moins grande avec laquelle les composés abandonnent leur eau, avec laquelle ils résistent ou se décomposent à la chaleur rouge, et enfin des substances volatiles qu'ils peuvent perdre en même temps que l'eau, même à une température peu élevée.

Le dosage de l'eau n'est exact qu'autant que l'on connaît parfaitement la constitution de la substance : dans beaucoup de cas, par exemple dans l'analyse des sels dont on connaît les acides, le dosage de l'eau suffit pour déterminer la formule du sel. Il devient alors une des questions les plus fréquentes à résoudre et les plus importantes de l'analyse quantitative. On y arrive de deux manières, soit par la perte de poids de la matière, soit par la pesée directe de l'eau.

§ 35.

4. DOSAGE DE L'EAU PAR LA PERTE DE POIDS.

A cause de sa simplicité, c'est le moyen qu'on emploie le plus fréquemment. Selon la constitution du corps soumis aux essais, on choisira l'une ou l'autre des méthodes suivantes.

a. La substance peut supporter la température rouge sans perdre aucun de ses éléments et sans absorber d'oxygène.

On la pèse dans un creuset en platine ou en porcelaine, et on la chauffe doucement d'abord, puis graduellement jusqu'à une forte température sur la lampe à gaz ou à alcool. Quand le creuset a été maintenu quelque temps au rouge, on le laisse un peu refroidir, on le place encore chaud sous le dessiccateur et on le pèse quand il est complètement froid. On fait de nouveau rougir et on pèse de nouveau. — Si dans la dernière pesée on n'a pas trouvé de perte de poids, c'est que le dosage est exact; dans le cas contraire on recommence, jusqu'à ce que les deux dernières pesées soient identiques.

Quand on opère sur des silicates, il ne faut pas oublier de porter la température rouge aussi haut que possible, car beaucoup d'entre eux (le talc, la stéatite, la néphrite) abandonnent d'abord de l'eau au rouge, mais ne la perdent complètement qu'au blanc (*Th. Scheerer, Journal de Liebig et Kopp, 1851, 650*). — On chauffe de pareilles substances au chalumeau à gaz; on observera si pendant ce traitement la flamme se colore, ce qui indiquerait la volatilisation de quelque alcali.

Avec les substances qui se boursoufflent fortement, ou sont disposées à décrépiter, on fait mieux la calcination dans un petit ballon ou une petite cornue en verre. On n'oubliera pas d'enlever les dernières traces d'eau en aspirant dans le vase au moyen d'un tube de verre.

On met les sels décrépitants (par exemple le sel marin) finement pulvérisés dans un petit creuset en platine couvert; on place celui-ci dans un plus grand également couvert, on pèse, on chauffe d'abord lentement à une douce chaleur, qu'on élève peu à peu, puis on pèse de nouveau après refroidissement.

6. La substance au rouge abandonne un ou plusieurs éléments (par exemple, de l'acide carbonique, de l'acide sulfurique, du fluorure de silicium, etc.).

Dans ce cas, la première chose à faire c'est de s'assurer si l'eau ne pourrait pas être chassée à une température inférieure à celle à laquelle la substance commence à se décomposer. — Alors on chauffe le corps au bain-marie, ou, si la température doit être plus élevée, au bain d'huile ou d'air, dont on règle la température à l'aide du thermomètre, en favorisant ou non le départ de l'eau à l'aide d'un courant d'air (§§ 20 et 30), — ou bien encore en mélangeant la substance, pour la rendre poreuse, avec du sable pur et sec (*Ann. der Chem. und Pharm., LII, 255*). — Dans tous les cas, l'expérience ne doit être regardée comme terminée que lorsque les deux dernières pesées sont tout à fait concordantes.

Si ce faible chauffage ne suffit pas, on regarde si l'on ne pourrait pas arriver au but en mêlant au corps une substance qui s'unirait à l'élément volatil. —

Par exemple, avec du sulfate d'alumine cristallisé qui, avec son eau, perd de l'acide sulfurique, on peut empêcher le dégagement du dernier en ajoutant un excès (environ six fois) d'oxyde de plomb pur finement pulvérisé et récemment calciné; mais cette addition n'empêche pas dans les silicates la volatilisation du fluorure de silicium (*List*, Ann. der Chem. und Pharm., LXXX, 189). — On dose l'eau dans l'iode du commerce en le broyant avec huit fois son poids de mercure, et en séchant à 100° (*Bolley*, Journ. polytech. de Dingler, CXXVI, 59).

Pour doser l'eau dans les fluosilicates, on ajoute de la magnésie. Pour cela on chauffe au rouge dans un creuset de platine de la magnésie calcinée, environ deux fois plus qu'il ne faut pour décomposer le fluosilicate: on pèse, on y ajoute de l'eau chaude de façon à faire une bouillie épaisse, on ajoute la combinaison fluosiliceuse pesée en remuant avec un fil de platine pesé, on ajoute encore de l'eau, si celle qu'on a déjà versée ne suffit pas, on dessèche avec soin, on chauffe au rouge. La perte de poids donne l'eau renfermée dans le fluosilicate; car les produits de la composition, savoir: le fluorure de magnésium, la silice et les oxydes métalliques pèsent autant que le fluosilicate anhydre avec la magnésie ajoutée. Cette méthode ne nécessiterait une correction qu'autant que l'oxyde métallique éliminé, par exemple du protoxyde de fer, absorberait l'oxygène de l'air pendant la calcination (*F. Stolba*).

γ. *La substance contient de l'eau à divers états de combinaison, et qui dès lors se volatilise à différentes températures.* On la chauffe d'abord au bain-marie jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids, puis ensuite à 150°, 200°, 250°, etc., au bain d'huile ou d'air, et enfin sur la lampe à calcination. — Pour de pareilles expériences, je me sers volontiers de l'appareil de la figure 38. Le tube à boule peut être remplacé par un tube de même largeur dans lequel on glisse une petite nacelle contenant la substance. Pour que la substance déshydratée n'absorbe pas d'eau pendant les pesées, on la glisse dans un petit tube en verre fermé avec un bouchon que l'on pèse avant et après.

On peut de cette façon apprécier nettement les quantités d'eau combinée de diverses manières, et en déterminer le poids. Par exemple, le sulfate de cuivre cristallisé contient 28,87 pour 100 d'eau qui se dégage au-dessous de 140° et 7,22 pour 100 qui ne part qu'entre 220° et 260°. Dans ce cas il est bon souvent de favoriser l'action de la chaleur par l'effet du vide. Ain*i* le sulfate de magnésie perd à 100°, dans le vide sur l'acide sulfurique, 5 équivalents d'eau, le 6° part à 131° dans l'air, et le 7° au rouge faible.

δ. *La substance chauffée peut absorber de l'oxygène* (elle contient, par exemple, un sel de protoxyde de fer). Il vaut mieux dans ce cas doser directement l'eau (§ 36) que de la déterminer par la perte de poids.

§ 36

b. DOSAGE DE L'EAU EN LA PESANT DIRECTEMENT.

Si l'on veut doser l'eau par une pesée directe, soit comme contrôle, soit parce que la substance chauffée au rouge perd de ses éléments qu'il est im-

possible de retenir (par exemple, acide carbonique, oxygène), on chasse l'eau par la chaleur, de telle façon que les vapeurs soient condensées et qu'on puisse les recueillir, soit à l'état d'eau, soit en les absorbant à l'aide d'un corps hygroscopique. L'augmentation de poids de l'appareil donne ainsi la quantité d'eau.

On peut opérer de bien des façons. La méthode suivante est une des plus commodes (fig. 44).

B est un gazomètre plein d'air, *b* un flacon à moitié rempli d'acide sulfurique concentré, *c* et *ao* des tubes à chlorure de calcium très bien desséché

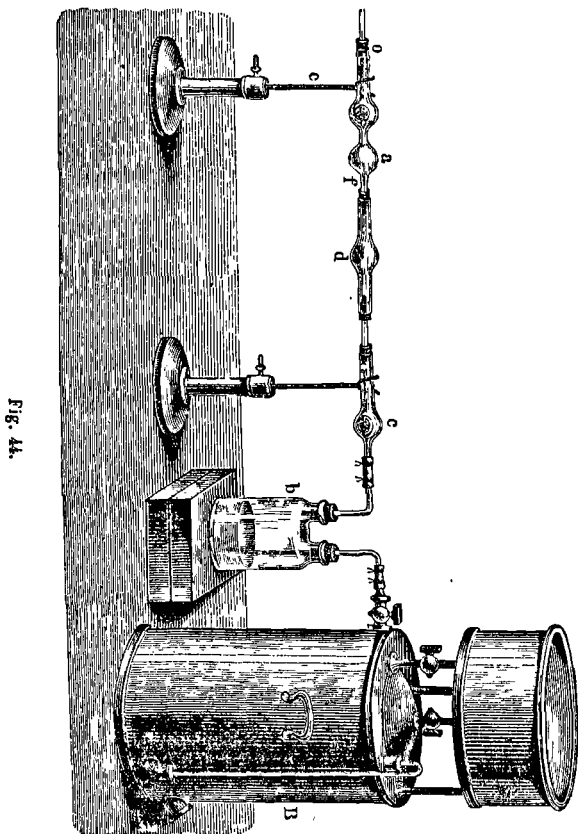


Fig. 44.

(§ 66. 7), *d* un tube à boule en verre difficilement fusible. — On pèse la substance dans laquelle on veut connaître la proportion d'eau dans le tube à boule *d* bien desséché, on réunit celui-ci, à l'aide de bouchons bien secs, avec le tube *c* et avec le tube à chlorure de calcium *ao*, pesé d'avance exac-

tement ; on ouvre un peu le robinet du gazomètre, afin que l'air bien sec de *b* et de *c* passe lentement à travers *d*, puis on chauffe le tube *d* vers *f* au moyen d'une lampe à alcool, jusqu'à la température d'ébullition de l'eau (en ayant soin bien entendu de ne pas brûler le bouchon), et enfin en maintenant cette température en *f*, on chauffe au rouge faible la boule contenant la substance. Toute l'eau étant chassée, on laisse toujours passer l'air lentement jusqu'à complet refroidissement ; on démonte l'appareil, et l'on pèse le tube *ao*, dont l'augmentation de poids donne la quantité d'eau abandonnée par la substance. La boule vide *a*, dans laquelle se rassemble la plus grande partie de l'eau condensée, n'a pas seulement pour but d'empêcher que le chlorure de calcium ne tombe trop vite en déliquescence, mais elle permet encore de recueillir l'eau et d'essayer sa réaction et sa pureté.

On peut naturellement modifier cet appareil de bien des manières. On peut remplacer les tubes à chlorure de calcium et le flacon par des tubes en U remplis de fragments de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, et substituer au gazomètre un aspirateur (*fig. 54*) que l'on adaptera en *o*. — Il faut avoir bien soin de faire passer dans un tube à chlorure de calcium parfaitement desséché l'air desséché avec de l'acide sulfurique concentré, avant de le faire arriver dans le tube à boule. — J'ai constaté en effet par de nombreuses expériences que l'air mêlé avec de l'acide sulfurique prend un peu d'humidité au chlorure de calcium calciné, c'est-à-dire que l'air séché par l'acide sulfurique se change en quelque sorte en air séché au chlorure. Si donc on enlevait ce tube *c*, la quantité d'eau trouvée dans la substance serait un peu trop faible, de la petite quantité que l'air séché à l'acide enlèverait au chlorure de calcium du tube *ao* : mais en mettant le tube *c*, il entre dans le tube *a* et il en sort de l'air séché au chlorure, et la perte de poids de *ao* donne bien l'eau de la substance.

Au lieu de déterminer le courant d'air avec un gazomètre ou un aspirateur, on peut, pour faire passer l'eau dans le tube-réceptif, chauffer la substance au rouge dans un tube sec avec un carbonate de plomb, dont l'acide carbonique, chassé par la chaleur, entrainera la vapeur d'eau. On emploie surtout cette méthode lorsqu'il s'agit de retenir un acide qui pourrait se volatiliser avec l'eau, par exemple, pour le dosage direct de l'eau dans le sulfate acide de potasse, etc.

La figure 45 représente la disposition de l'appareil.

ab est un fourneau ordinaire à combustion, *c'* le tube fermé à un bout qu'il faut chauffer : de *c* en *d* il est rempli de carbonate de plomb qu'on a préalablement chauffé jusqu'à commencement de décomposition, et qu'on a laissé refroidir dans un tube bien fermé ; de *d* en *e* est la substance intimement mélangée avec du carbonate de plomb, et de *e* en *f* du carbonate de plomb pur. A l'aide du bouchon bien sec *f'* on réunit le tube à chlorure de calcium pesé d'avance. Pour opérer, on chauffe graduellement de *f'* en *c*, en entourant le tube de charbons incandescents. La partie antérieure du tube doit être maintenue assez chaude pour qu'on puisse à peine la tenir un instant entre les doigts. Pour plus de détails, on peut voir plus loin l'analyse organique élémentaire. On peut faire le mélange dans le tube avec un fil métallique. Le tube peut être court et assez étroit.

L'oxyde de plomb ne peut pas dans tous les cas arrêter la volatilisation

d'un acide. Ainsi on ne pourrait pas de cette façon doser la proportion d'eau de l'acide borique cristallisé : mais on y parviendra en chauffant cet acide mêlé à du carbonate de soude anhydre dans un tube fermé par une pointe recourbée, recevant l'eau dans un tube à chlorure de calcium, et

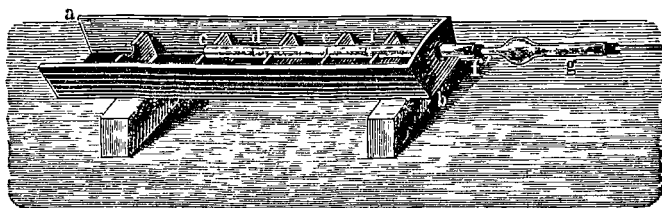


Fig. 45.

faisant arriver les dernières traces de vapeur dans ce tube en aspirant après avoir cassé la pointe. (V. les analyses organiques.)

Les moyens que nous venons d'indiquer pour le dosage direct de l'eau ne sont toutefois pas applicables dans tous les cas pour lesquels les méthodes décrites au § 35 ne peuvent être employées : on ne pourra évidemment s'en servir qu'autant que les principes qui se dégageraient avec l'eau ne seraient pas absorbables par le chlorure de calcium (ou l'hydrate de potasse ou l'acide sulfurique imbibant la pierre ponce) ; on dosera de cette façon l'eau du carbonate basique de zinc, mais pas celle du sulfate double de soude et d'ammoniaque. Dans des cas analogues au dernier, il faut, ou bien opérer comme pour faire une analyse organique élémentaire (V. plus loin), ou se contenter de déterminer la quantité d'eau d'une manière indirecte.

§ 37.

3. Procédés pour dissoudre les corps.

Avant de pousser plus loin l'analyse, il faut dans la plupart des cas commencer par dissoudre la substance. Le cas le plus simple, c'est quand le corps peut se dissoudre en le traitant directement par l'eau, un acide ou un alcali, etc. La dissolution est plus difficile lorsqu'elle est précédée d'une désagrégation.

Si l'on a à analyser des substances dont les éléments se comportent différemment avec les dissolvants, il n'est pas nécessaire d'opérer de suite la dissolution complète ; au contraire, l'emploi judicieux et successif des dissolvants permet, le plus souvent, d'opérer plus simplement et plus rapidement la séparation des différents éléments du composé. Si l'on avait, par exemple, un mélange de nitrate de potasse, de carbonate de chaux et de sulfate de baryte, on séparerait très facilement ces substances en éliminant d'abord le salpêtre avec l'eau, le carbonate de chaux avec l'acide chlorhydrique, et le sulfate de baryte resterait alors parfaitement pur.

§ 38.

a. DISSOLUTION DIRECTE.

Suivant les circonstances, on l'effectue dans des gobelets en verre, des ballons ou des capsules, et l'on favorise l'action par la chaleur, si cela est nécessaire. Le mieux est, dans ce dernier cas, de chauffer au bain-marie. Si l'on opère à feu nu ou au bain de sable, il faut se garder de laisser entrer le liquide en ébullition tumultueuse, car alors on ne pourrait pas empêcher des pertes produites par projection, surtout si l'on fait usage d'une capsule. Quand on chauffe directement des liquides dans lesquels se trouve un dépôt insoluble ou non encore dissous, il se fait toujours des soubresauts et des projections même à une température encore bien inférieure à celle de l'ébullition.

Si la dissolution est accompagnée d'un dégagement de gaz, il faut opérer dans un ballon dont on incline le col, afin que les petites gouttelettes de liquide projetées soient arrêtées par les parois du vase et ne soient pas entraînées par le courant gazeux ; on peut aussi prendre un gobelet en verre que l'on couvre avec un grand verre de montre. Lorsque la dissolution est achevée et que tout le gaz a été chassé en chauffant au bain-marie, on lave parfaitement le verre de montre avec la fiole à jet, en recevant l'eau de lavage dans le vase.

S'il faut employer pour opérer la dissolution un acide volatil concentré (acide chlorhydrique, azotique, eau régale), on opérera toujours dans un ballon à col incliné, ou bien on le laissera droit, mais en le fermant avec un verre de montre ; on ne fera jamais usage d'une capsule et on évitera une trop grande élévation de température. Pour se débarrasser des vapeurs acides qui se développent, on se mettra sous une cheminée d'appel (*). Sous ce rapport, l'appareil suivant me rend de grands services. Un tube de plomb convenablement disposé et à demeure part de la table de travail et va déboucher au dehors en passant à travers la muraille ou à travers la fenêtre. Le bout qui est dans le laboratoire est réuni à l'une des deux tubulures d'un flacon, qui contient un peu d'eau. L'autre tubulure est exactement fermée avec un bon bouchon traversé par un tube de verre recourbé à angle droit. La branche qui plonge dans le flacon ne doit pas pénétrer dans l'eau. On ferme le ballon dans lequel se fait la dissolution avec un bouchon percé d'un trou ou un capuchon en caoutchouc à travers lequel passe un tube relié au tube à angle droit du flacon ; de cette façon, on est tout à fait à l'abri des vapeurs et on n'a pas à craindre d'absorption pendant le refroidissement. — Au lieu de laisser les vapeurs s'échapper au dehors, on peut remplacer le tube de plomb par un tube en verre conique, une allonge, qu'on fixe à la seconde tubulure du flacon et qu'on remplit de fragments de verre imbibés d'eau ou d'une dissolution de carbonate de soude. Toutefois je préfère la première disposition. — Souvent il est commode de faire arriver dans un peu d'eau les vapeurs qui se dégagent pendant la dissolution, et quand celle-ci est achevée de laisser remonter dans le ballon en enlevant la lampe cette eau qui sert alors à étendre la liqueur ; seulement il faut prendre garde dans ce cas qu'un refroidissement fortuit ne fasse monter trop tôt l'eau dans le ballon.

(*) Les petites étuves de M. *Schlœsing*, appliquées contre une cheminée trainante, sont fort commodes.

Fréquemment aussi il faut, pendant la dissolution, empêcher l'action de l'oxygène de l'air atmosphérique. On opère alors dans un ballon dans lequel on fait passer un courant lent d'acide carbonique. Quelquefois il suffit de chasser l'air qui remplit l'appareil au commencement, en mettant dans le ballon un peu de bicarbonate de soude avec la substance et un excès d'acide.

Quant au choix du vase dans lequel on fera la dissolution, il faut le prendre de nature telle qu'il soit le moins possible attaqué par les dissolvants. En général on peut admettre que les vases en verre sont peu attaqués par les dissolvants acides, mais qu'ils le sont assez fortement par les alcalis (V. § 41).

§ 39.

b. DISSOLUTION PRÉCÉDÉE D'UNE DÉSAGRÉGATION.

Les substances insolubles dans l'eau, dans les acides et dans les alcalis hydratés doivent être en général désagrégées pour pouvoir être soumises à l'analyse. On rencontre fréquemment de pareils corps dans le règne minéral : la plupart des silicates, les sulfates alcalino-terreux, le fer chromé, etc., appartiennent à cette classe.

Nous avons déjà indiqué d'une manière générale les divers modes de désagrégation à propos de l'analyse qualitative ; nous donnerons plus loin, à propos de l'analyse des silicates et en d'autres endroits, la manière exacte de faire cette importante opération, car on ne peut bien la décrire que pour chaque cas en particulier.

Souvent la désagrégation nécessite une température plus élevée que celle qu'on peut obtenir avec la lampe à alcool à double courant d'air ou la lampe à gaz ordinaire. On se sert alors du chalumeau alimenté par le gaz.

§ 40.

4. Opérations pour donner aux corps dissous une forme qui permette de les peser.

On peut de deux manières donner à un corps dissous une forme convenable pour le peser, soit en *évaporant* la dissolution, soit en y produisant un *précipité*. On ne pourra pratiquer l'évaporation que lorsque la substance que l'on doit peser existe dans la dissolution sous la forme convenable pour faire la pesée, ou doit prendre cette forme pendant l'évaporation avec un réactif convenable. En outre il faut encore faire bien attention que le corps à doser doit se trouver seul dans la dissolution, ou, s'il est mélangé à quelques autres substances, celles-ci doivent être de nature telle, qu'elles disparaîtront pendant l'évaporation ou la calcination. Ainsi on dosera le sulfate de soude en dissolution aqueuse après une simple évaporation, tandis que, pour le carbonate de potasse, il vaudra mieux l'évaporer avec du sel ammoniac pour le changer en chlorure de potassium. On pourra toujours appliquer la précipitation, lorsqu'il sera possible de faire passer un corps dissous dans une combinaison insoluble dans les liquides employés : en supposant en outre aussi que le précipité est convenable pour une détermination de poids, ce qui exige qu'on puisse bien le laver et qu'après dessiccation ou calcination il ait une composition constante.

§ 41.

a. ÉVAPORATION.

Dans cette opération, appliquée soit aux préparations pharmaceutiques, soit aux travaux de chimie technique, il faut avant tout chercher les moyens de gagner du temps et d'économiser le combustible. Mais, en chimie analytique, ces considérations sont tout à fait secondaires : l'important ici, c'est d'éviter toute perte et de se mettre à l'abri des impuretés.

Le cas le plus simple d'abord, c'est quand il ne s'agit que de *concentrer un liquide clair et limpide sans pousser jusqu'à l'évaporation à siccité*. On met pour cela le liquide dans une capsule, qui devra être remplie au plus aux deux tiers, et on chauffe en évitant d'aller jusqu'à l'ébullition tumultueuse, car dans ce cas il y a toujours des gouttelettes de liquide projetées et perdues. On chauffe au bain-marie, au bain de sable, sur un poêle ordinaire ou enfin directement sur la lampe à gaz ou à alcool. Ce dernier mode de chauffage est à recommander, car en prenant quelques précautions il est

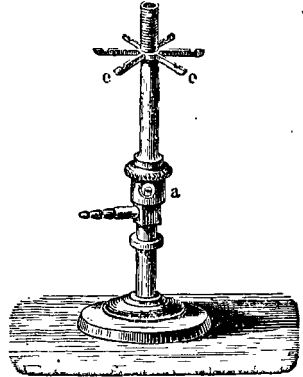


Fig. 46.

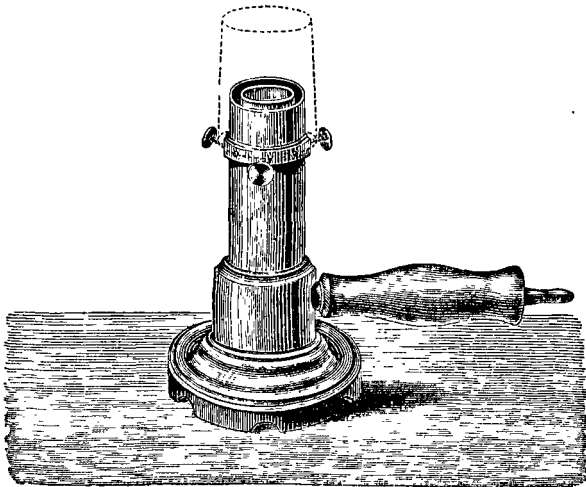


Fig. 47.

très propre. Si l'on emploie la lampe si commode de *Bunsen*, que nous avons

déjà décrite dans le volume d'analyse qualitative et qui est représentée ici (fig. 46), il est bon de placer au-dessus du tube de la lampe un petit dôme fait avec un morceau de toile métallique. Par ce moyen, il est facile d'obtenir de très petites flammes sans avoir à craindre qu'elles s'éteignent.

La lampe à gaz des frères *Maste* (fig. 47) est tout à fait commode pour évaporer et pour chauffer au rouge. Le brûleur est semblable à celui de la lampe à alcool de *Berzelius* et disposé de façon à donner de très petites ou de très grandes flammes. Un long usage m'en a fait reconnaître les avantages : il y en a de cinq grandeurs différentes.

Le fourneau à gaz bien connu de la figure 48, dans lequel le mélange d'air et de gaz sort par de nombreux petits trous, est aussi fort commode

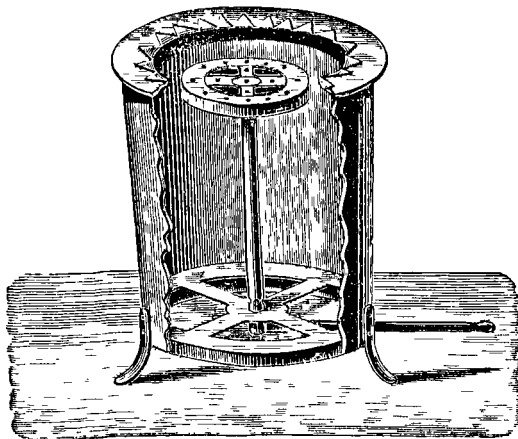


Fig. 48.

pour évaporer dans des capsules. Sa construction permet de diminuer les flammes assez pour que le contenu du vase s'évapore lentement sans bouillir.

Si l'on doit faire l'évaporation au bain-marie et si l'on a dans son laboratoire un appareil à vapeur de *Beindorff* ou tout autre semblable, on pose tout simplement la capsule dans l'ouverture circulaire appropriée à sa grandeur ; autrement on prendra le bain-marie représenté dans la figure 49.



Fig. 49.

C'est un vase en cuivre (ou une casserole en fer battu) qu'on remplit à moitié d'eau et qu'on chauffe à l'ébullition avec une lampe à gaz, ou à alcool, ou à huile. Pour soutenir les capsules ou les creusets, on ferme le récipient avec des disques percés d'ouvertures de divers diamètres. On donne au vase de 12 à 18 centimètres de *a* en *b*.

Comme il est très incommode que l'eau se vaporise complètement sans qu'on puisse s'en apercevoir, parce qu'alors les résidus peuvent être plus

chauffés qu'il ne faut, et que dans les dissolutions concentrées il peut se produire des soubresauts, etc., je me sers depuis quelque temps avec avantage d'un bain-marie à niveau constant (fig. 50). Le vase en zinc (diamètre 12 centimètres ; hauteur 10 centimètres) *abcd* est mis en communication par le petit tube en caoutchouc *e* et le tube en cuivre *f* avec le bain-marie *g*. Dans

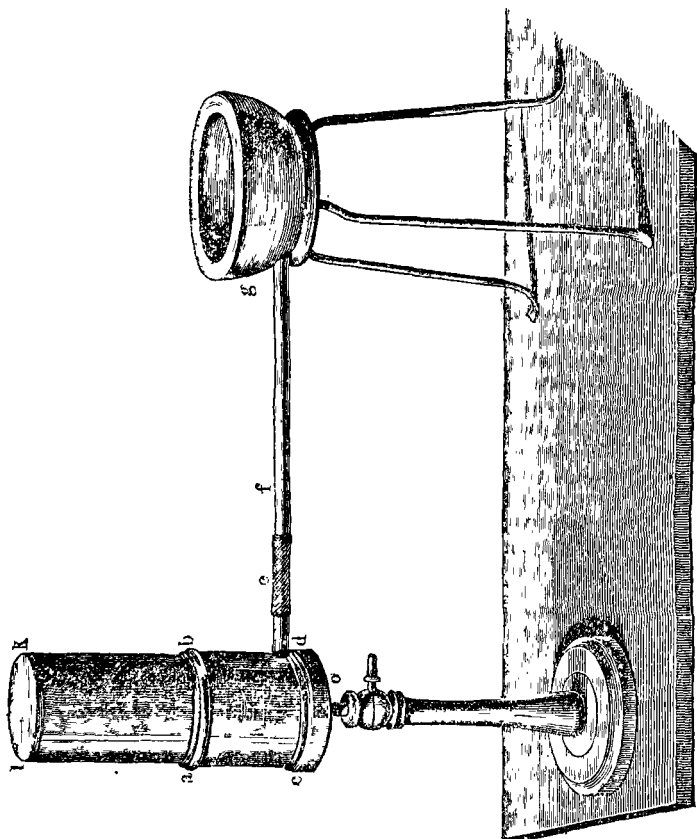


Fig. 50.

le premier on introduit en la retournant la fiole également en zinc *hikl*, et remplie d'eau (hauteur de la partie cylindrique 17 centimètres ; diamètre au col 3 centimètres). L'ouverture libre du col n'est que de 15 millimètres et est fermée par la soupape *m* ; mais en renversant le flacon dans *abcd*, la soupape s'ouvre par l'effet de la tige *n*, qui lui est soudée et qui bute contre le fond du réservoir. En élevant ou en abaissant le support *o*, on peut établir en *g* un niveau convenable, qui se maintient tant qu'il y a de l'eau dans le flacon ; le tube *f* débouche presque au fond du bain-marie.

K. Reuss a décrit (*Zeitsch. f. analyt. Chem.*, IX, 556) une disposition ingénieuse qui éteint le gaz au moment où l'eau du bain-marie a complètement disparu, et *W. H. Wahl* (*loc. cit.* X, 88) a publié la construction du bain-marie à niveau constant de *Bunsen*.

Si l'on peut, pour faire les évaporations, avoir un local dans lequel personne n'entre pendant l'opération, et dans lequel il n'y a pas de motifs pour que de la poussière se répande dans l'air, cela est fort commode et il est facile de conserver aux liquides toute leur pureté; dans ce cas on ne couvrira pas les capsules (*). Mais si l'on travaille avec d'autres personnes dans le même laboratoire, si l'on a à craindre les courants d'air, s'il y a des feux de charbon, on ne saurait prendre trop de précautions pour garantir le liquide à évaporer de la poussière, des cendres et de toutes autres impuretés.

Pour cela on couvre la capsule avec du papier à filtre, ou bien on pose sur ses bords un triangle formé avec une baguette en verre recourbée (*fig. 51*); sur ce triangle on étale une feuille de papier à filtre que l'on maintient à



Fig. 51.



Fig. 52.

plat avec une baguette en verre, retenue par les deux extrémités recourbées vers le haut *a* et *b* du tube formant le triangle. — Le moyen suivant est cependant encore le meilleur.

On fait faire chez un fabricant de tamis deux cercles en bois mince (*fig. 52*), dont l'un peut entrer facilement dans l'autre; sur le plus petit on étend une feuille de papier à filtre et on le fait passer dans le plus grand. On a ainsi un couvercle qui répond à toutes les exigences. Il garantit complètement de la poussière; on peut facilement l'enlever; le papier ne peut pas tremper dans le liquide et dure longtemps; il est du reste facile de le remplacer. L'évaporation marche ainsi très régulièrement.

Toutefois, avec cette sorte de couvercle, il faut s'assurer que le papier lui-même n'altérera pas le liquide. — Si l'on évapore en effet un liquide capable d'émettre des vapeurs acides, celles-ci ne tardent pas à attaquer le chaux, le peroxyde de fer, etc., qui se trouvent toujours dans le papier, et ces substances dissoutes, tombant goutte à goutte dans la capsule, deviennent une cause d'impureté. — Si donc on était forcé de couvrir la capsule

(*) Dans mon laboratoire, on fait les évaporations pour les analyses quantitatives dans des espaces clos disposés d'une façon particulière. Le sol et le plafond sont faits avec de larges dalles en grès, les parois sont en maçonnerie recouverte d'une couche de plâtre bien unie. De la partie supérieure du fond part verticalement un conduit de tirage assez large, qui débouche bientôt dans une cheminée particulière. Celle-ci ne doit, pas communiquer directement avec un foyer, mais il faut la mettre en contact avec une autre cheminée ordinaire qui suffira pour la chauffer: on pourra, par exemple, l'accoler à la cheminée de l'appareil à vapeur. La partie antérieure de l'enceinte est fermée par une plaque de grès de 18 décimètres de haut, dans laquelle glissent des fenêtres à coulisses enchâssées dans des cadres en bois.

dans ces circonstances, il faudrait n'employer que du papier débarrassé, par des lavages convenables, de toutes les matières solubles dans les acides.

Au lieu de faire les opérations dans des capsules en porcelaine, on peut prendre des ballons en verre, que l'on ne remplit qu'à moitié et dont on tient les cols inclinés. On peut chauffer au bain de sable, sur la lampe à gaz ou à alcool, ou très bien aussi à feu nu sur des charbons. Dans ces derniers cas on fera bien, pour plus de sécurité, de poser le ballon sur une toile métallique. — On peut ici porter le liquide à une légère ébullition, car la position inclinée du ballon empêche la perte des gouttelettes que projette le mouvement du liquide.

Une cornue tubulée dont la tubulure reste ouverte vaut encore mieux qu'un ballon : on la pose de façon que le col relevé soit légèrement incliné et fasse en quelque sorte l'office de cheminée d'appel, favorisant l'évaporation par le courant d'air.

S'il y a un précipité dans le liquide à évaporer, il faudra toujours chauffer au bain-marie, car, en opérant à feu nu ou au bain de sable, on ne pourrait pas éviter les pertes produites par les projections. Les soubresauts sont produits par de petites explosions de vapeur, provenant de ce que le dépôt solide empêche la répartition uniforme de la chaleur. On peut jusqu'à un certain point éviter cet inconvénient en faisant l'évaporation dans un creuset incliné, comme le montre la figure 53.

On dirige la flamme de façon qu'elle touche le creuset au-dessus du niveau du liquide ; cependant l'emploi du bain-marie est plus convenable.

S'il faut évaporer le liquide à siccité, comme cela arrive souvent, on fait toujours l'évaporation au bain-marie, quand c'est possible. Cepen-

dant si la nature de la substance dissoute empêchait de prendre ce moyen, on arriverait à son but en chauffant le contenu de la capsule par le haut, en plaçant celle-ci dans une étuve dont on chaufferait la paroi supérieure soit par une flamme convenablement dirigée, soit par de l'eau ou du sable chaud.

Lorsqu'on doit chauffer la capsule par le fond, il faut pouvoir faire agir la chaleur bien uniformément et pouvoir la modérer à volonté. On y réussit très bien en chauffant dans un bain d'air : on prend une capsule en tôle dans laquelle on soutient la capsule ou le creuset de platine au moyen

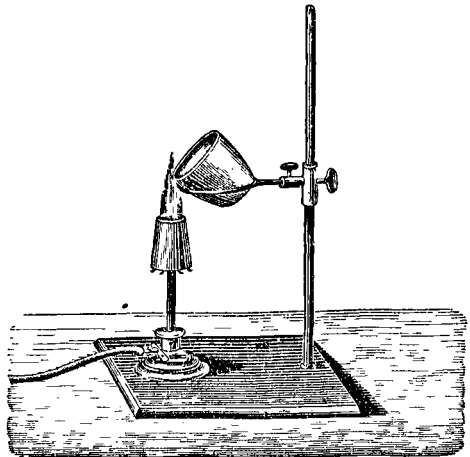


Fig. 53

d'un triangle en fil de fer et de façon que le vase soit à environ 1 centimètre ou $1/2$ centimètre de la paroi en tôle. On peut ainsi faire usage de l'appareil de la figure 49 (bien qu'avec le temps cet usage le détériore). Si l'on veut chauffer à la lampe nue, il faut placer la capsule assez haut au-dessus de la flamme, et mieux la poser en outre sur une toile métallique, qui distribue plus également la chaleur. — Je ne recommande pas l'emploi du bain de sable, car avec lui on ne peut pas assez promptement modérer la chaleur.

Quel que soit le procédé dont on fera usage, aussitôt que le résidu commencera à s'épaissir, il ne faut plus perdre la capsule des yeux ; car il faut empêcher les soubresauts en modérant la chaleur et en écrasant constamment avec une baguette en verre ou un fil en platine les croûtes solides qui se forment dans la masse.

Si une dissolution saline a la propriété *en s'évaporant de grimper le long des parois du vase* et de passer ensuite par-dessus, ce qui naturellement occasionne des pertes, il sera bon de chauffer par la partie supérieure, comme nous l'avons dit plus haut. Les parois seront alors assez chaudes pour qu'à mesure que le liquide y montera, il s'évapore en abandonnant le sel dissous. — En évaporant à la manière ordinaire, on peut en général jusqu'à un certain point éviter encore cet inconvénient en recouvrant le bord et une partie de la paroi supérieure interne de la capsule avec une mince couche de suif, que l'on applique en frottant tout simplement avec le doigt gras ; par là on diminue l'adhésion entre le liquide et le vase.

Si pendant l'évaporation il se dégage du liquide des bulles de gaz, il faut faire bien attention que cela n'occasionne pas de pertes. Pour plus de sûreté, on opérera dans un ballon à col incliné ou dans un vase à précipité, que l'on fermera avec un large verre de montre tant que le dégagement gazeux continuera, et on lavera le verre de montre avec la fiole à jet, en recueillant l'eau de lavage dans le vase. — S'il faut opérer dans une capsule, on la choisira suffisamment grande et on chauffera très modérément au commencement et jusqu'à ce que la plus grande partie du gaz soit chassée.

S'il faut faire l'évaporation *à l'abri de l'air*, on place le liquide sous la cloche de la machine pneumatique, à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique, et l'on fait le vide ; ou bien on le met dans une cornue tubulée, dans laquelle on fait arriver un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique au moyen d'un tube passant par la tubulure et ne descendant pas tout à fait jusqu'à la surface du liquide.

La nature de la substance formant le vase dans lequel on fait l'évaporation a une plus grande influence qu'on ne le croit généralement. Beaucoup de phénomènes tout à fait étrangers à l'analyse peuvent être la conséquence de l'altération du liquide par la substance même du vase, et il ne faut souvent attribuer qu'à cette cause beaucoup d'erreurs grossières.

J'ai soumis cette question, à cause de son importance, à de nombreux essais faits avec le plus grand soin (V. Appendice de 1 à 4). Dans ces derniers temps A. Emmerling (*) a repris la question avec plus de détails encore et est arrivé aux résultats suivants, parfaitement d'accord avec les miens.

(*) *Ann. d. Chem. u. Ph.*, CL, 257. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 454.

L'eau distillée, maintenue longtemps en ébullition dans du verre (dans des ballons en verre de Bohême), lui enlève des traces de matières très appréciables à la balance. Cela vient de ce qu'il se forme des silicates solubles. C'est surtout la potasse ou la soude, avec de la chaux et la quantité correspondante de silice, qui entre en dissolution. Le verre se dissout en bien plus grande proportion lorsque l'eau renferme un peu d'alcali caustique ou carbonaté; la dissolution bouillante de sel ammoniac attaque aussi fortement le verre: les acides étendus bouillants, excepté naturellement l'acide fluorhydrique (l'acide hydrofluosilicique), ont moins d'action que l'eau pure. La porcelaine (les capsules de Berlin) est moins attaquée par l'eau que le verre, mais cependant la quantité de matière enlevée n'en est pas moins encore très appréciable. La dissolution de sel ammoniac agit aussi fortement sur la porcelaine que sur le verre, et enfin les acides étendus attaquent peu la porcelaine, mais plus cependant que le verre. On voit d'après cela que pour des analyses très exactes il faudra faire les évaporations dans des vases en platine ou en argent. Les premiers pourront servir dans tous les cas où les liquides ne renfermeront pas de chlore, de brome ou d'iode libre, ou quand ces substances ne devront pas être mises en liberté pendant l'opération même. On pourra aussi évaporer dans des vases en platine les liquides contenant des alcalis caustiques, mais il n'y faudra pas faire fondre les résidus. Les capsules en argent ne pourront pas servir pour les liqueurs acides, ou pour celles qui renfermeraient des sulfures alcalins, mais elles seront très convenables pour les dissolutions des alcalis caustiques ou carbonatés.

Si l'on est obligé d'employer des vases en porcelaine ou en verre (par exemple: pour évaporer de grandes quantités de liquides), en général il vaut mieux prendre des capsules en porcelaine: s'il s'agit de liquides alcalins, les vases en verre ne conviennent nullement, surtout pour des analyses exactes.

§ 42.

Il reste à dire quelques mots sur la manière de peser le résidu de l'évaporation. Nous ne nous occuperons ici que des résidus solubles dans l'eau; il sera question de ceux qu'on obtient par filtration, quand nous nous occuperons de la précipitation. La pesée se fait généralement dans le vase même où l'évaporation s'est achevée. Ce qu'il y a de meilleur, c'est une capsule en platine de 4 à 8 centimètres de diamètre fermée avec un léger couvercle, ou un grand creuset en platine, parce que ces vases à égalité de contenance sont plus légers que ceux en porcelaine.

Le plus souvent la quantité de liquide est tellement grande qu'il serait trop long de l'évaporer peu à peu dans une même capsule. Dans ce cas, on concentre la liqueur dans un grand vase et on achève l'évaporation dans le plus petit, qui servira pour la pesée. Pour transvaser, on graisse légèrement le bec de la capsule avec du suif, et l'on fait couler le liquide le long d'une baguette en verre (fig. 54).

A la fin on lave avec soin la capsule avec la fiole à jet, jusqu'à ce qu'un

peu de la dernière eau de lavage évaporée sur une feuille de platine ne laisse pas de résidu.

Maintenant lorsque le sel est dans la capsule dans laquelle il sera pesé, et que l'évaporation aura été poussée aussi loin que cela est possible au bain-marie, il faut distinguer si le sel doit ou non être chauffé au rouge. Dans

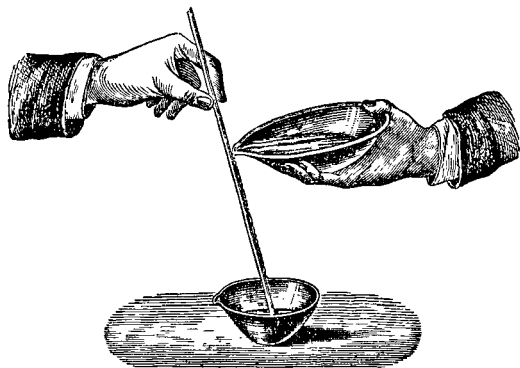


Fig 51.

le premier cas, on couvre la capsule avec son couvercle en mince feuille de platine, ou à son défaut avec une mince lame de verre et l'on chauffe doucement, bien haut au-dessus de la flamme, jusqu'à ce qu'on ait chassé toute l'eau qui se trouve encore dans la substance ; ensuite on chauffe plus fort jusqu'au rouge (il est évident qu'alors il faudrait ôter la lame de verre). Après le refroidissement sous le dessiccateur (§ 27), on pèse la capsule avec son contenu en la laissant couverte. Si les substances contiennent, comme le sel marin, de l'eau de décrépitation, il est bon, après les avoir enlevées du bain-marie et avant de les porter au rouge, de les chauffer un peu au-dessus de 100° dans un bain d'air ou de sable ou sur un poêle ordinaire.

Si le résidu ne doit pas être chauffé au rouge, par exemple si c'est une substance organique ou un sel ammoniacal, etc., on le séchera dans la petite capsule à une température convenable. Dans beaucoup de cas, celle du bain-marie suffit, par exemple pour le sel ammoniac ; d'autres fois, il faudra faire usage du bain d'huile ou d'air. Dans tous les cas, la dessiccation doit être poussée jusqu'à ce qu'il y ait accord parfait dans les deux dernières pesées entre lesquelles on mettra un intervalle d'un quart d'heure et même une demi-heure, pendant lequel on replace la substance dans l'étuve. Il faut absolument couvrir la petite capsule pendant les pesées.

Comme les sels obtenus par évaporation, desséchés ou calcinés, ont fréquemment une tendance à absorber l'humidité, ou trouve le poids de la première pesée un peu trop fort, parce que cette pesée demande toujours plus de temps. Pour corriger cette erreur, on chauffe de nouveau la capsule après la pesée, on laisse refroidir sous le dessiccateur, on place les poids de la première pesée sur la balance, on met la capsule sur l'autre plateau, et on achève la pesée le plus rapidement possible.

Si l'on a, comme cela arrive fréquemment, un liquide qui ne renferme qu'un peu de sel de potasse ou de soude à peser, mélangé à une quantité proportionnellement considérable d'un sel ammoniacal, introduit pendant l'analyse, je préfère le moyen suivant à celui indiqué plus haut. Dans une grande capsule et au bain-marie on évapore la masse saline, on l'amène à siccité en la portant à une température supérieure à 100°, puis avec une petite spatule en platine, on la fait passer dans une petite capsule en verre, que l'on place sous la cloche d'un dessiccateur. On fait passer le reste du sel avec un peu d'eau et la fiole à jet de la grande capsule dans la petite qui servira à faire la pesée, ou dans un autre creuset et l'on évapore à siccité. Alors dans ce dernier vase on jette par portion ou tout d'une fois le contenu de la capsule en verre, on chasse le sel ammoniacal en chauffant au rouge et on pèse le résidu de sels fixes. S'il restait quelque chose dans la capsule en verre, on l'enlèverait facilement avec un peu de sel ammoniac en poudre, ou de tout autre sel ammoniacal, qu'on ferait tomber également dans le vase destiné à la pesée ; mais si l'on voulait employer de l'eau et mouiller la masse saline, on aurait du mal à éviter les pertes.

§ 43.

b. PRÉCIPITATION.

La précipitation est une opération que l'on pratique dans les analyses quantitatives bien plus fréquemment encore que l'évaporation, car non seulement elle sert à donner aux substances une forme qui permet de les peser, mais elle sert surtout à les séparer les unes des autres. Dans tous les dosages par précipitation on n'a qu'un but, c'est de séparer du liquide le précipité qui y est insoluble. Toutes choses égales d'ailleurs, les résultats seront d'autant plus exacts que la substance sera réellement plus insoluble, et qu'à égalité de solubilité on perdra moins de précipité, perte qui sera d'autant moindre qu'on emploiera moins du dissolvant.

Il résulte premièrement de là que, lorsqu'on n'est pas arrêté dans son choix par des circonstances particulières, il faut précipiter le corps sous la forme la plus insoluble ; ainsi pour la baryte on l'amènera plutôt à l'état de sulfate qu'à celui de carbonate. Secondement, quand il faudra produire un précipité qui ne sera pas complètement insoluble dans le liquide employé, il faudra autant que possible se débarrasser de celui-ci par évaporation : c'est ainsi qu'on concentrera une dissolution de strontiane, avant de la précipiter par l'acide sulfurique. Troisièmement, s'il s'agit d'un précipité un peu soluble dans le liquide où il se formera, mais insoluble dans un autre qu'on pourrait obtenir en ajoutant quelque chose au premier, il faut toujours avoir soin d'opérer ce changement : par exemple, on changera l'eau en esprit-de-vin par l'addition d'un peu d'alcool, pour obtenir la précipitation complète du chlorure double de platine et d'ammoniaque, du chlorure de plomb, du sulfate de chaux, etc. : on ajoutera de l'ammoniaque à l'eau pour y rendre insoluble le phosphate ammoniaco-magnésien.

Pour faire les précipités, on se sert de vases à précipités (gobelets à fond plat, en verre mince et à bord renversé). Si cependant il faut opérer à la

température de l'ébullition, ou faire bouillir pendant quelque temps le précipité avec le liquide, on se sert de ballons ou de capsules, en faisant bien attention à la nature du vase, comme pour l'évaporation.

Suivant la constitution physique du précipité formé, on le séparera du liquide dans lequel il est en suspension, soit par décantation, soit par filtration, ou par décantation et filtration à la fois.

Toutefois, avant de faire cette séparation, il faut s'assurer que l'on a ajouté la quantité suffisante du réactif précipitant et que le précipité est bien complètement formé. — Pour la dernière circonstance, il faut connaître parfaitement ses propriétés, et nous renvoyons à ce sujet au troisième chapitre. — Pour savoir s'il y a assez du précipitant, il suffit en général d'en ajouter avec précaution une nouvelle quantité au liquide clair et de voir si cela produit un trouble. Cependant cet essai pourrait induire en erreur, si le précipité ne se forme pas de suite, comme par exemple avec le phospho-molybdate d'ammoniaque. Dans ce cas on décante et l'on prend avec une pipette un peu du liquide clair; on y ajoute du réactif, on chauffe s'il le faut, et l'on regarde si au bout d'un temps assez long, il s'est formé ou non un nouveau précipité.

Généralement on ne sépare pas de suite les précipités des liquides, mais seulement après un repos de plusieurs heures; c'est surtout le cas avec ceux qui sont cristallins, pulvérulents ou gélatineux: tandis que les précipités caillibottés ou floconneux, surtout quand ils sont formés à l'ébullition, peuvent être immédiatement séparés par filtration. Toutefois on ne peut guère donner ici de règles générales.

§ 44.

α. PRÉCIPITATION SUIVIE D'UNE DÉCANTATION.

Si le précipité se dépose assez bien dans le liquide pour que celui-ci, parfaitement clair, puisse être transvasé, enlevé avec un siphon ou avec une pipette et cela en un temps guère plus long que celui qu'il faudrait pour faire les lavages, on opérera par décantation pour séparer et laver le précipité: par exemple avec le chlorure d'argent, le mercure métallique, etc.

Si l'on veut en employant quelques précautions que cette méthode de séparation donne de bons résultats, il y a certaines règles à observer pour que le précipité se dépose complètement et promptement. On peut dire comme condition principale qu'il faut chauffer le précipité avec le liquide dans lequel il s'est formé: mais parfois cela ne suffit pas; il faut souvent agiter le tout, comme avec le chlorure d'argent, ou ajouter quelque réactif particulier, comme de l'acide chlorhydrique dans les précipitations de mercure, etc. Nous reviendrons sur ce sujet dans le quatrième chapitre, en même temps que nous indiquerons les vases les plus convenables à employer pour les différentes substances.

Quand avec des quantités plusieurs fois renouvelées du liquide convenable on a suffisamment lavé le précipité, pour qu'on ne trouve plus dans les dernières portions du liquide décanté la moindre trace de substance dissoute, on fait passer le précipité, s'il n'y est pas déjà, dans un creuset ou une capsule convenable, on enlève le liquide autant que possible, et l'on dessèche ou l'on calcine le résidu selon sa nature. — Comme on emploie ici pour laver des

quantités d'eau beaucoup plus grandes que lorsqu'on opère sur un filtre, on comprend que les résultats ne seront exacts qu'autant que les précipités seront complètement insolubles. On ne se servirait pas non plus de cette méthode, si l'on devait doser d'autres substances dans le liquide décanté.

Pour être certain que les eaux de lavage ne renferment aucune portion du précipité, il est bon de les laisser reposer de 12 à 24 heures, et de ne les jeter qu'autant qu'elles n'auraient laissé aucun dépôt au fond du vase. S'il y en avait un, il faudrait en déterminer le poids en le séparant du liquide par décantation ou par filtration.

β. PRÉCIPITATION SUIVIE DE FILTRATION.

Lorsqu'on ne peut pas opérer par décantation, ce qui est le cas le plus fréquent, on sépare les précipités par filtration, autant toutefois qu'on peut espérer de les purifier des matières qui y restent adhérentes par de simples lavages sur le filtre. — Si cela n'était pas, surtout avec les précipités gélatineux, comme par exemple l'hydrate d'alumine, on combine la filtration avec la décantation (§ 48). La filtration peut se faire à la manière ordinaire. c'est-à-dire, sans forcer par succion le liquide à traverser le filtre, ou bien par succion, ce qui accélère l'opération. Nous examinerons successivement ces deux procédés.

§ 45.

aa. Filtration sans succion du liquide

αα. *Appareils pour filtrer.* — La filtration, à quelques rares exceptions près, se fait toujours à travers du papier dans les analyses quantitatives.

On choisit toujours des filtres ronds, unis, rarement à plis. La nature du papier est importante ; il doit, pour être bon, remplir trois conditions : premièrement retenir les précipités les plus fins, deuxièmement filtrer promptement, troisièmement contenir le moins de principes minéraux possible et surtout être exempt de ceux qui sont solubles dans les liquides alcalins ou acides.

Il est très difficile de se procurer du papier à filtre parfait. Le meilleur est le papier de Suède, portant la marque de *J. H. Munktell*, mais il est d'un prix assez élevé. Encore il ne satisfait qu'aux deux premières conditions ; pour les travaux délicats il est insuffisant, car il laisse environ 0,5 pour 100 de cendres (*) et il cède aux acides des quantités appréciables de fer, de chaux et de magnésie. Il est donc indispensable, pour les analyses exactes, de le laver d'abord avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis d'enlever toute trace d'acide avec de l'eau et enfin de le dessécher. — Nous avons indiqué dans le volume de l'analyse qualitative (4^e édition française, page 8) la manière de préparer des provisions de filtres lavés, c'est donc inutile d'y revenir (**). Si l'on ne voulait en purifier que quelques-uns, on

(*) D'après les analyses de *Plantamour*, les cendres du papier à filtre suédois renferment sur 100 parties : 63,23 acide silicique, 12,33 chaux, 6,21 magnésie, 2,94 alumine 13,92 oxyde de fer.

(**) On trouve maintenant dans le commerce des papiers lavés à l'acide chlorhydrique et à l'acide fluorhydrique, ne laissant que des quantités insignifiantes de cendres.

les placerait l'un dans l'autre dans un entonnoir, comme pour filtrer, on les humecterait en y versant goutte à goutte un mélange de 1 partie d'acide chlorhydrique pur et 2 parties d'eau, on laisserait 10 minutes, on laverait à plusieurs reprises avec de l'eau, surtout chaude, jusqu'à ce que toute trace de réaction acide ait disparu, et on mettrait tout à sécher, filtres et entonnoir. — Il faut rejeter le papier qui contient du plomb : il est facile à reconnaître parce qu'il noircit par l'acide sulfhydrique.

Il est bon d'avoir d'avance des filtres de diverses grandeurs découpés d'après des morceaux circulaires de carton ou de fer-blanc, ou plus facile

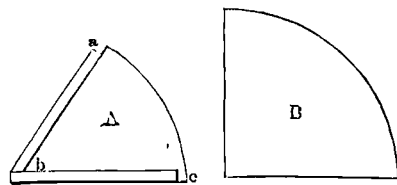


Fig. 55.

ment au moyen des patrons de *Mohr* (fig. 55), faits en fer-blanc et de différentes grandeurs. On plie le papier d'abord deux fois de façon que les bords soient à angle droit, on l'introduit dans le patron A, on le recouvre de la feuille de fer-blanc B, dont les bords sont un peu plus courts que

ceux de la face du fond A et on coupe avec des ciseaux le papier qui débordé. Les filtres ainsi faits sont parfaitement circulaires et tout à fait identiques.

On fait des filtres et par suite des patrons dont les rayons sont de 5, — 4, — 5, — 6, — 7 et 8 centimètres et pour l'usage on les choisit de façon que le précipité ne les remplisse pas tout à fait à moitié après l'écoulement complet du liquide.

Quant aux entonnoirs, qui seront en verre, il faut pour les analyses quantitatives que les arêtes fassent entre elles un angle de 60° et qu'il n'y ait pas de renflements.

Les bords du filtre ne devront pas dépasser ceux de l'entonnoir, mais rester de une ou deux lignes au-dessous : on applique exactement le filtre contre les parois internes, de façon que le papier soit bien partout en contact avec le verre et on l'humecte avec de l'eau, qu'on laisse égoutter plutôt que de la vider.

On place les entonnoirs sur un support qui ne permette pas de les changer de place. Les formes des supports des figures 56 et 57 nous semblent les plus simples et les plus commodes.

Le support de la figure 56 convient surtout pour les gros entonnoirs, aussi doit-il être un peu plus massif que celui de la figure 57, destiné aux plus petits.

Les supports sont en bon bois. Le bras qui porte les entonnoirs doit pouvoir se déplacer facilement et se fixer solidement à l'aide d'une vis de pression. Les trous doivent être légèrement coniques. Il faut pouvoir les porter çà et là sans rien déranger.

66. *Règles pour filtrer.* — Il y a plusieurs observations à faire sur la manière de filtrer les précipités. — S'ils sont cailloteux, floconneux, gélatineux ou cristallins, on n'a pas à craindre que le liquide passe trouble. — Pour ceux qui sont fins et pulvérulents, il est nécessaire

et au moins avantageux de les laisser déposer, de filtrer d'abord le liquide surnageant et de ne jeter qu'ensuite le précipité sur le filtre. Si rien ne s'y oppose, il vaut mieux filtrer à chaud qu'après refroidissement : les liquides

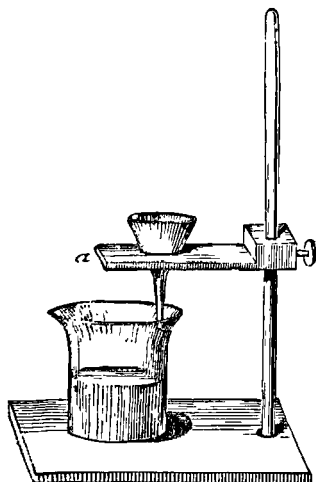


Fig. 56.

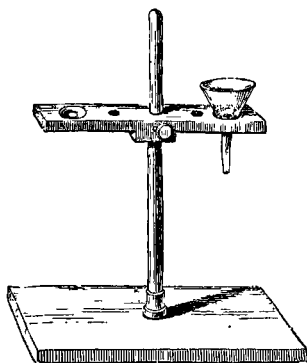


Fig. 57.

chauds filtrent plus rapidement que les liquides froids. — On évite souvent le grave inconvénient de voir le précipité passer à travers le filtre, en changeant la nature du liquide : ainsi le sulfate de baryte avec de l'eau passe souvent à travers le filtre, mais bien plus difficilement si l'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique ou de sel ammoniac. Si pendant l'opération il arrive que le précipité remplisse plus de la moitié du filtre, on prendra un second filtre, car si le premier était trop plein le lavage ne serait pas suffisant.

Il ne faudra jamais verser le liquide directement, mais toujours au moyen d'une baguette en verre (fig. 54), et ne pas oublier de couvrir d'une légère couche de suif le bord du vase par lequel on verse. On coule le suif dans un tube de verre fermé par un bout avec un bouchon et, à mesure qu'on en a besoin, on le pousse avec une petite baguette. On peut aussi facilement graisser le bord du vase avec le doigt enduit légèrement de suif. — S'il faut filtrer le liquide sans déranger le précipité, il ne faut pas laisser la baguette en verre dans le vase où se trouve le liquide à filtrer. On la retire donc avant la filtration, on la pose dans un verre à réactif, que l'on nettoie ensuite avec l'eau destinée au lavage.

On verse toujours le liquide laveur contre les parois du filtre, jamais dans son milieu, et on ne le lance jamais en jet, ce qui occasionnerait certainement des pertes. — Le liquide qui passe est reçu, suivant l'usage qu'on en veut faire, dans des ballons, des vases à précipités ou des capsules. Il faut

faire bien attention qu'il tombe goutte à goutte sur le côté des vases et jamais au milieu du liquide, car cela ferait sauter des gouttes hors du vase. On fera d'ordinaire reposer le bec de l'entonnoir contre la partie supérieure de la paroi interne du récipient, comme l'indique la figure 56.

Si l'on travaille dans un local sans poussière, il est tout à fait inutile de couvrir l'entonnoir et le vase recevant le liquide, mais cependant il vaut mieux les couvrir. On se sert à cet effet de disques en verre à vitres, dans lesquels on pratique une échancrure latérale pour laisser passer le tube de l'entonnoir : ceux qui sont perforés dans le milieu ne remplissent pas le même but.

Lorsque le précipité et le liquide ont été jetés sur le filtre et que le vase qui les contenait a été lavé plusieurs fois avec de l'eau, il arrive fréquemment que de petites quantités du précipité restent adhérentes aux parois, et ne peuvent pas être détachées avec la baguette en verre. Quand on a opéré dans un vase à précipités ou une capsule, il est presque toujours facile d'enlever ces parcelles de matière avec une plume dont on a coupé presque toutes les barbes. Les restes d'un précipité lourd sont facilement chassés d'un ballon, en renversant celui-ci au-dessus de l'entonnoir et en y injectant un filet d'eau. Pour cela on fait usage de la fiole à jet de la figure 60, seulement la partie extérieure du tube qui plonge dans l'eau se relève vers le haut au lieu d'être dirigée vers le bas, comme cela est dessiné. — Si les moyens mécaniques ne peuvent pas détacher un précipité, on le redissout dans un réactif convenable, et on le reprécipite de la dissolution. Il faut évidemment éviter cet inconvénient quand il s'agira de corps pour lesquels on ne connaît pas de dissolvant, comme par exemple le sulfate de baryte.

§ 46.

γγ. *Lavage des précipités.* — Une fois tout le précipité rassemblé sur le filtre, il faut avoir soin de le bien laver.

Le lavage se fait avec les fioles à jet, semblables à celles des figures 58, 59 et 60. Dans la disposition de la figure 60, on voit que l'intercalation du tube *a* permet de diriger le jet soit en haut, soit en bas. — L'appareil de la figure 61 pourra également être d'un très bon usage, sa construction ne demande pas d'explications. La pointe *a* est étirée et un peu aplatie. En inclinant le ballon, on fait couler naturellement un jet continu.

Si le précipité doit être lavé avec de l'eau, on se servira plutôt d'eau chaude si rien ne s'y oppose : le travail sera par là considérablement abrégé. — Pour laver avec de l'eau bouillante, la fiole à jet de la figure 59 est tout particulièrement convenable. Pour pouvoir la prendre à la main on y fixe une poignée en bois avec du fil de laiton, ou bien on enveloppe le col avec de la ficelle.

Il est de règle de ne jamais verser l'eau de lavage avant que tout le liquide qui est sur le filtre soit écoulé. En renversant de l'eau, il faut bien laver les bords supérieurs du filtre et éviter qu'il se forme dans la masse du précipité des crevasses ou de petits canaux par lesquels passe l'eau de lavage sans pénétrer dans toute la masse. Si cela arrivait et si par le filet d'eau

on ne pouvait étaler convenablement le précipité, on le remuerait avec précaution au moyen d'une petite spatule en verre ou en platine.

Le lavage est terminé quand on a enlevé toutes les substances solubles. En mettant tous ses soins à l'effectuer complètement, on évite un des

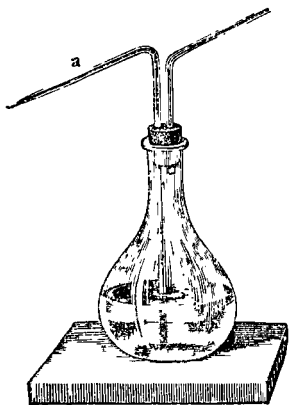


Fig. 58.

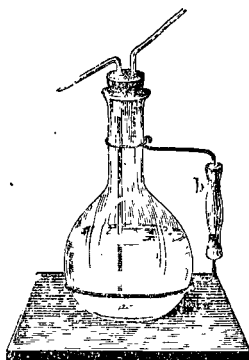


Fig. 59.

écueils dans lesquels tombent le plus fréquemment ceux qui débutent dans la science. — Pour s'assurer que tout est fini, il suffit en général de re-

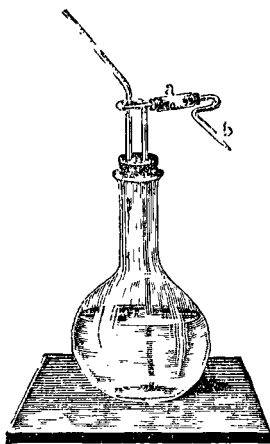


Fig. 60.

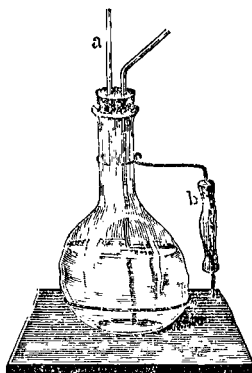


Fig. 61.

cueillir une goutte de la dernière eau de lavage sur une feuille de platine, de l'évaporer lentement et de regarder s'il y a ou non un résidu. Si toutefois

les précipités ne sont pas complètement insolubles dans l'eau, comme par exemple le sulfate de strontiane, il faut avoir recours à des moyens que nous donnerons plus bas. Il ne faut jamais s'en rapporter à l'idée que l'on peut avoir que le lavage doit être terminé : un essai seul en donne la certitude.

Autrefois pour des lavages qui devaient durer longtemps, on se servait de flacons laveurs. On les abandonne maintenant pour les travaux analytiques, parce qu'ils favorisent la formation des petits canaux dans le précipité ; il faut en outre employer une grande quantité d'eau de lavage et enfin on ne peut pas prendre d'eau chaude. Pour les précipités difficiles à laver, il vaut mieux opérer comme il est dit au § 48.

§ 47.

bb. Filtration avec succion du liquide.

Comme dans les opérations analytiques la filtration revient à chaque instant et demande beaucoup de temps, on s'était efforcé depuis longtemps déjà de l'accélérer en faisant passer le liquide par succion à travers le papier. *Bunsen* (*), dans ces derniers temps, s'est occupé avec sa sagacité bien connue de cette question pratique. — Le grand inconvénient à redouter dans la succion, c'est la rupture du filtre : pour l'éviter, il faut que jusqu'à sa pointe le filtre soit appliqué exactement contre les parois de l'entonnoir. On choisit ce dernier avec des parois intérieures de 60°, à surface bien nette, sans aspérités, sans courbures : à l'intérieur on met un second entonnoir en platine, petit, fort mince, qui s'applique bien contre le verre et enfin on place en dedans le filtre en papier, de telle sorte que, lorsqu'il sera mouillé, il adhère partout sans bulles d'air, aux parois qui l'enveloppent.

Voici comment *Bunsen* conseille de faire le petit entonnoir en platine. On choisit un entonnoir en verre bien régulier : on y fixe, avec quelques gouttes de cire à cacheter sous le bord supérieur, un filtre en papier écolier qui s'applique bien exactement contre les parois : on imbibe le papier d'huile et on remplit le filtre d'une bouillie de gypse, dans laquelle on fiche une petite poignée avant la solidification complète. Au bout de quelques heures, on peut retirer le cône de plâtre entouré de papier huilé et ayant exactement la forme de l'entonnoir. On le plonge avec son enveloppe extérieure de papier huilé dans une autre bouillie de gypse, remplissant un creuset de 4 ou 5 centimètres de haut : après le durcissement, on le retire en enlevant avec soin le papier qui pourrait rester adhérent à l'un des deux moules. On a ainsi un cône massif et un cône creux, rentrant parfaitement l'un dans l'autre et offrant la même inclinaison d'arêtes que l'entonnoir. Pour faire maintenant celui en platine, on coupe une feuille de platine comme cela est représenté en grandeur naturelle dans la figure 62 : on

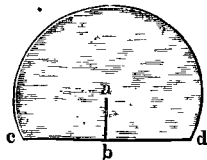


Fig. 62.

choisit une feuille dont 1 centimètre carré pèse environ 0,154 gram. Avec un ciseau on fait une fente *ab* menée perpendiculairement du centre sur la corde *cd*. On chauffe au rouge à la lampe pour recuire et rendre le métal

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXLVII, 269. — *Zeitsch. f. analyt. Chem.*, VIII, 174.

mou, puis, plaçant la pointe du cône massif au centre *a* et la surface tangente à la feuille de platine à peu près suivant *ad*, on relève sur le cône la languette *abd*, et l'on achève d'envelopper la surface conique avec la feuille de platine, en serrant autant que possible. On achève de donner la forme exacte en chauffant au rouge et travaillant à la main, et aussi en serrant fortement le métal entre les deux surfaces coniques en plâtre.

L'entonnoir en platine qui n'offre pas à sa pointe d'ouverture laissant passer la lumière est assez solide pour qu'on puisse l'employer immédiatement, sans qu'il y ait besoin d'aucune soudure.

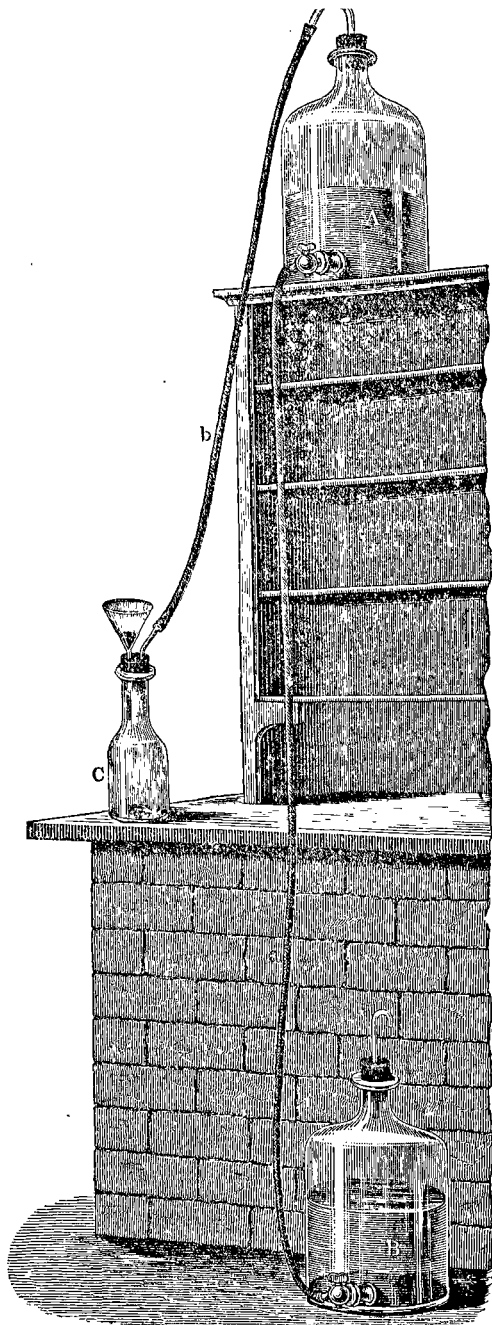
L'entonnoir en verre, contenant le petit entonnoir en platine et le filtre en papier, est introduit par sa pointe dans un des deux trous d'un bouchon en caoutchouc, de façon que le tube *dépasse de 5 à 8 centimètres*. Dans l'autre trou on fait passer un tube en verre court, courbé à angle droit et qui *débouche juste au niveau de la face inférieure du bouchon*. On ferme hermétiquement un ballon à fond plat avec le bouchon et si l'on aspire par le tube, le liquide qu'on aura versé sur le filtre passera rapidement à travers le papier, et d'autant plus vite que la différence de pression sera plus grande. — Si l'on ~~voulait~~ filtrer avec une grande différence de pression, une fiole ordinaire ne suffirait pas, parce qu'elle pourrait céder à l'excès de pression extérieure et se briser avec explosion : on prend dans ce cas un flacon à fortes parois. Il est bon aussi de le placer dans un vase en métal (voy. fig. 64) de forme conique ; celui-ci peut recevoir des fioles de diverses grandeurs, que l'on cale avec trois bandes de drap ou mieux de caoutchouc.

Pour produire la succion on peut se servir de tout aspirateur donnant une différence de pression d'environ un quart d'atmosphère. On peut aussi disposer le système bien simple représenté dans la figure 63. Le tube *b* en caoutchouc épais réunit la fiole *C* au flacon *A*, tandis que *A* et *B* sont reliés aussi par un semblable tube. On voit de suite qu'en ouvrant les robinets de *A* et de *B*, l'eau de *A* coule en *B* et produit dans le flacon supérieur une diminution de pression qui appelle l'air extérieur dans *C* à travers le filtre. La différence de pression est d'autant plus grande, que la différence des niveaux en *A* et *B* est elle-même plus grande. Les deux flacons, dont la capacité variera de 2 à 4 litres, doivent avoir des goulots de même diamètre, afin qu'on puisse les changer mutuellement, lorsque celui d'en haut sera vide et celui d'en bas plein.

Mais ce qu'il y a de plus commode est sans contredit la pompe aérohydraulique, connue depuis longtemps, mais à laquelle *Bunsen* vient de donner une disposition qui la rend un instrument parfait. Elle est représentée dans la figure 64, reliée à un ballon à filtre. En ouvrant le robinet à pince *a*, l'eau du conduit *w* arrive dans le tube large en verre *c* et s'écoule par le tube de plomb *d* de 8 millimètres de diamètre. Celui-ci se rend dans un trou profond de 12 mètres creusé dans la cour du laboratoire à une distance de 10 à 15 mètres (*). Le tube *c* soudé dans la partie supérieure de *c* descend

(*) Si la pompe aérohydraulique est placée dans un étage supérieur, il suffit de conduire le tube de plomb presque au fond d'un vase placé dans la cave et qui porte un peu au-dessous de la moitié de sa hauteur un tube latéral, que l'on fait communiquer à l'aide d'un tube de plomb avec un canal plus profond. Toute cette disposition est remplacée avantageusement par la trompe d'*Alvergniat*.

Fig. 63.



jusqu'au fond de ce dernier et a en bas une étroite ouverture. Ce tube *e*, après s'être recourbé en une seconde branche, porte latéralement un ajutage communiquant avec un manomètre à mercure et est réuni en *g* à une cavité *h*, qu'on fait communiquer par un tube en caoutchouc avec le flacon portant l'entonnoir. Le vase *h* a pour but de recueillir la vapeur d'eau condensée

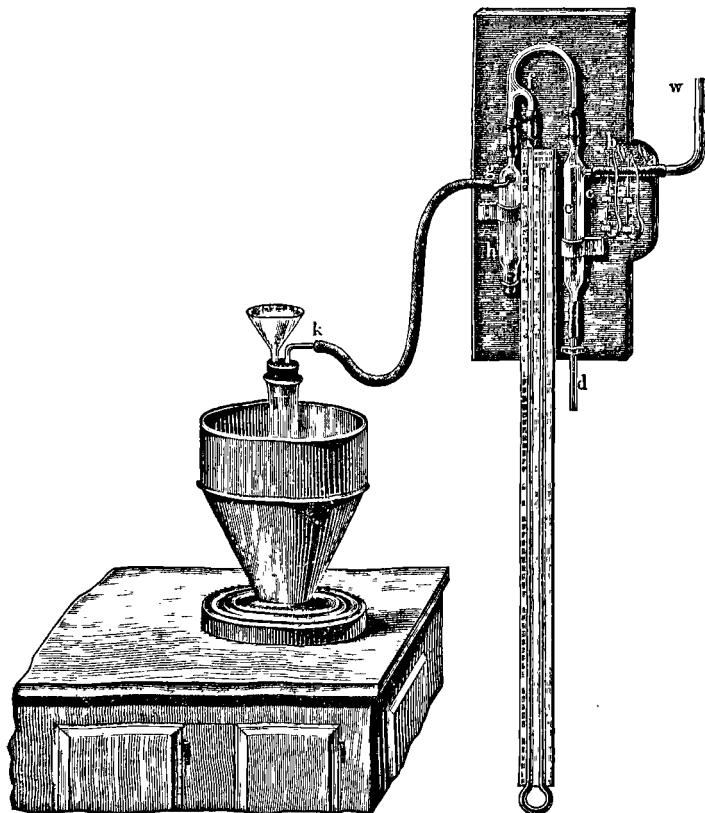


Fig. 64.

quand on fait les lavages à l'eau chaude. Toutes les parties sont réunies par des tubes de caoutchouc à parois épaisses et ayant 2 à 3 millimètres de diamètre. Tout le système est fixé à vis sur une planche attachée au mur, de telle sorte qu'entre deux liens de caoutchouc il n'y ait qu'une vis pour empêcher que par le jeu du bois la tension des tubes les fasse casser.

Quand on ouvre le robinet *a*, la colonne d'eau qui s'écoule par *d* ayant plus de 10 mètres de haut, aspire l'air par le tube *e* entouré d'eau de tous côtés, et cet air est entraîné sous forme de bulles par la veine liquide. En donnant

à l'eau qui arrive sa plus grande vitesse, on ne parvient pas cependant à produire une diminution de pression considérable, même avec une colonne d'eau de 13 à 14 mètres, parce que le frottement de l'eau contre les parois du tube, croissant rapidement avec la vitesse, produit le même effet qu'une contre-pression. C'est pour cela qu'on a disposé un second robinet *b* avec lequel on règle une fois pour toutes l'écoulement de l'eau, de façon qu'en ouvrant en plein le robinet *a* on ait le maximum d'effet.

Après avoir réuni le flacon *i* au tube en caoutchouc *k*, on verse d'abord sur le filtre le liquide clair qui est au-dessus du précipité, puis ensuite on y jette ce dernier. Le liquide coule d'abord en filet continu, puis ensuite en gouttes qui se suivent rapidement. On peut remplir le filtre presque jusqu'au bord, et c'est même préférable. La pression applique le précipité en couche mince contre le papier, et de cette façon on évite les projections. Lorsque tout le liquide a passé, le précipité est tellement serré contre le filtre, que l'eau qu'on versera avec précaution ne le délaye plus. Pour laver on remplit avec de l'eau que l'on verse avec précaution jusqu'à 1 centimètre au-dessous du bord du filtre : on ne se sert pas de fiole à jet, mais d'un flacon ordinaire. Le lavage terminé, ce qui arrive après avoir renouvelé l'eau de une à quatre fois, suivant la quantité de matière, on laisse parfaitement égoutter : le filtre est à moitié sec, de telle sorte que souvent, sans dessécher davantage, on peut le mettre avec son contenu dans le creuset et le calciner (voy. § 52). Il est inutile de faire remarquer combien la filtration se trouve abrégée par ce procédé. En outre, comme sous cette pression les précipités

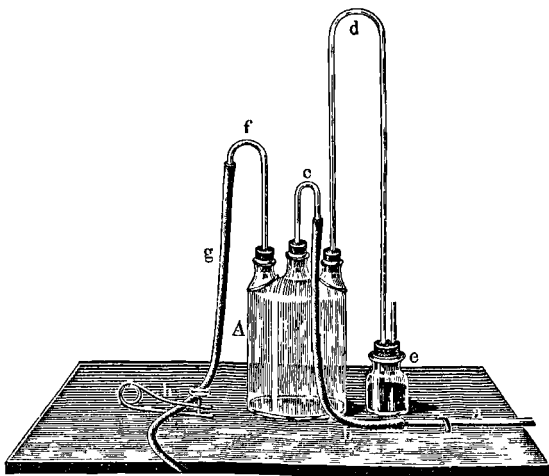


Fig. 65.

occupent moins de place, on peut prendre de plus petits filtres et on peut aussi laver complètement et avec des quantités relativement faibles de liquide

des précipités, qui de la façon ordinaire ne se laveraient que difficilement. Enfin à cet état de demi-sécheresse, les précipités se laissent très facilement et complètement séparer du filtre, sans emporter des fibres du papier.

Dans ce qui précède nous avons décrit la pompe complète, telle qu'elle peut servir non seulement pour filtrer, mais pour d'autres usages (aspirer l'air sous un dessiccateur, etc.). Nous ajouterons que s'il ne s'agit que de filtrer et de faire passer un courant d'air dans un appareil à dessécher (§ 28), une hauteur de chute de 4 à 5 mètres est suffisante. On peut alors la monter au rez-de-chaussée et sans trou de sonde; il suffit de fixer la pompe au haut de la muraille. Il faut simplement s'arranger pour pouvoir ouvrir ou fermer d'en bas le robinet d'écoulement. On réunit le tube aspirateur de la pompe avec un tuyau de plomb qu'on fixe solidement sur la table, comme l'indique la figure 65.

a est le tube en plomb relié à la pompe, que le tube en caoutchouc *b* unit au flacon *A*; *d* est un tube en verre assez long, qui plongeant en *e* dans du mercure, sert de manomètre. Le tube en verre *f* communique avec le tube en caoutchouc *g*, que la pince *h* fixée sur la table permet d'ouvrir

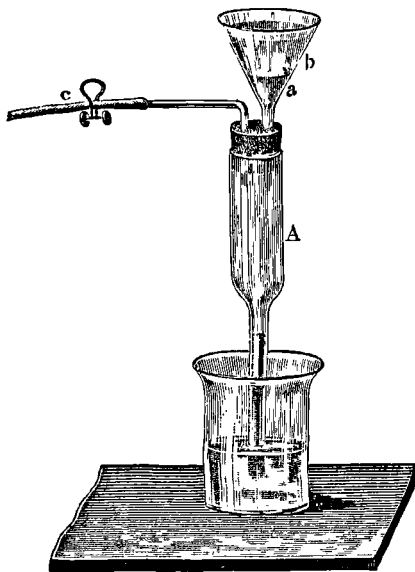


Fig. 66.



Fig. 67.

ou de fermer. En vissant ce tube *g* avec le ballon à entonnoir, mettant la pompe en activité et ouvrant *h*, la filtration commence.

On peut encore produire sans pompe et sans flacon d'aspiration une succion suffisante pour filtrer. Les figures 66 et 67 représentent deux dispositions d'appareils qui peuvent être utiles. Le système de la figure 66 a été

indiqué par *Weil*. En aspirant en *c*, on fait monter le liquide dans *A* à la hauteur qu'on voudra, et l'on détermine alors une filtration par succion. Pour renforcer le filtre, on place d'abord dans l'entonnoir le petit filtre *a*, puis en dedans le filtre principal *b*. Il faut appliquer les filtres bien exactement l'un sur l'autre, sans plis.

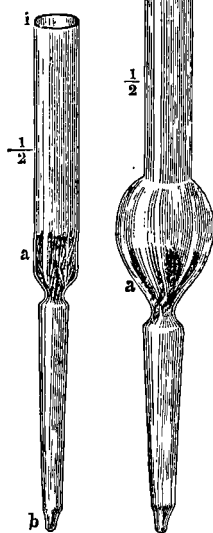


Fig. 68.

Fig. 69.

La figure 68 représente un tube que j'ai souvent employé pour peser de petites quantités de sulfure d'antimoine. Il y a en *a* de longs filaments d'asbeste. Après avoir disposé le tube, on lave avec de l'eau pour enlever les parties les plus fines d'amiante, puis on place le tube verticalement, on aspire en *b*; on chauffe un peu vers la fin pour dessécher complètement le tout. Après avoir pesé, on fixe l'extrémité *b* dans le ballon à filtrer, on place en *i* un petit entonnoir, on aspire faiblement et on verse avec précaution le liquide à filtrer.

La figure 69 montre un filtre à verre pilé ou à sable, construit dans le même but par *W. Gibbs* et *Taylor*. Le tube renferme en *a*, de bas en haut, d'abord des éclats de verre, puis des morceaux plus petits et enfin de la poudre fine.

§ 48.

γ. PRÉCIPITATION SUIVIE D'UNE DÉCANTATION ET D'UNE FILTRATION.

Si l'on a affaire à un précipité qui, soit par sa nature gélatineuse, soit parce qu'il retient fortement les sels qui y sont mélangés, ne peut être lavé sur un filtre qu'incomplètement ou avec peine, on le laisse se déposer autant que possible, on jette le liquide presque clair sur le filtre, on remue le précipité avec le liquide destiné au lavage, on chauffe à l'ébullition si cela est possible, on laisse de nouveau déposer, on rejette sur le filtre, et on continue jusqu'à ce que le lavage soit achevé; on met ensuite le précipité sur le filtre, on le lave avec la fiole à jet (voy. 46). Cette méthode devrait être em-

ployée plus fréquemment qu'on n'en a l'habitude, car il n'y a que ce moyen d'obtenir des précipités bien purs.

Si un précipité lavé par décantation ne doit pas être pesé, mais de nouveau dissous, on achève le lavage complet par décantation et on ne le jette pas sur le filtre. On verse sur celui-ci le dissolvant goutte à goutte et on reçoit le liquide qui passe dans le vase contenant la presque totalité du précipité.

On reconnaîtra facilement la fin de l'opération en cherchant dans un peu de l'eau de lavage une des substances contenues dans la dissolution primitive (par exemple : de l'acide chlorhydrique avec une dissolution d'argent); toutefois ce moyen n'est pas toujours applicable. Dans ce dernier cas, et en général quand on procède par décantation, il vaut mieux opérer comme l'indique *Bunsen*, en continuant le lavage jusqu'à ce qu'on ait étendu à 10 000 fois son volume le liquide restant dans le vase à précipité après la première décantation. Pour cela, après avoir versé le premier liquide, on marque sur une bande de papier collée sur le vase le niveau du liquide restant avec le précipité. On remplit le vase cylindrique complètement d'eau (bouillante si on le peut), on mesure la hauteur totale du liquide qu'on divise par la première hauteur. Aussi souvent que l'on décante, on recommence cette opération et on multiplie chaque fois le produit précédent par le quotient obtenu, jusqu'à ce qu'on arrive au nombre de 10 000; tout est alors terminé.

§ 49.

Traitement ultérieur des précipités.

Avant de peser les précipités, il faut les amener à une forme parfaitement connue quant à sa composition. On y parvient, soit en les calcinant, soit en les desséchant; le dernier moyen est plus imparfait que le premier et donne des résultats moins certains, aussi ne l'applique-t-on qu'aux précipités qui ne peuvent être chauffés au rouge sans se volatiliser partiellement, ou dont le résidu de la calcination n'a jamais une composition identique; ainsi on ne traitera que par dessiccation le sulfure de mercure, le sulfure d'arsenic et d'autres sulfures, ainsi que le cyanure de mercure, le chlorure double de platine et de potassium, etc. Si l'on a le choix entre la calcination et la dessiccation simple, comme par exemple avec le sulfate de baryte, le sulfate de plomb et beaucoup d'autres, il faut toujours préférer la première.

§ 50.

aa. DESSICCATION DES PRÉCIPITÉS.

Lorsqu'un précipité a été ramassé sur un filtre, lavé et séché, il en reste toujours des parcelles tellement adhérentes au papier, qu'il est impossible de les enlever. Il faut donc dans tous les dosages exacts faire sécher le filtre en même temps que le précipité et le peser avec lui. Fréquemment on rassemble le précipité à sécher dans deux filtres identiques, placés l'un dans l'autre; après la dessiccation, on enlève le filtre extérieur que l'on place

dans le plateau opposé de la balance pour faire contrepoids à celui qui renferme le précipité. On suppose dans ce cas que les filtres égaux sont également lourds, ce que l'on ne saurait admettre dans des analyses rigoureuses, car l'expérience prouve que deux filtres, d'égaux dimensions et même fort petits, peuvent offrir des différences de 20, 30 milligrammes et même plus dans leur poids. Pour avoir des résultats plus exacts, il faut avant la filtration sécher et peser le filtre dans lequel on rassemblera le précipité. Bien entendu qu'il faudra le chauffer à la même température que celle à laquelle on le soumettra avec le précipité. En outre le papier ne doit ren-

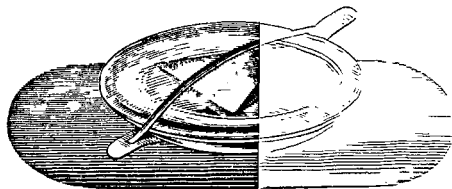


Fig. 70.

fermer aucune substance que les liquides employés pourraient dissoudre.

La dessiccation se fera, suivant la température, au bain-marie, au bain d'air, ou au bain d'huile. Pour la pesée, on renfermera le corps entre deux verres de montre serrés par une



Fig. 71.

pince (fig. 70), ou dans deux tubes rentrant l'un dans l'autre (fig. 71), ou dans un creuset de platine, en un mot dans un vase fermé. Si l'on juge la dessiccation complète, on place le filtre entre les verres de montre ou dans le creuset, chauffés d'avance, on laisse refroidir sous une cloche à côté de l'acide sulfurique, on pèse, on replace dans l'étuve le verre de montre ou le creuset ouvert cette fois et contenant le filtre, et on pèse de nouveau après refroidissement.

Si les deux pesées sont identiques, c'est que le filtre est bien sec. On n'a qu'à noter le poids des verres de montre reliés par la pince ou des tubes, ou du creuset et du filtre sec.

Après le lavage du précipité, on laisse bien égoutter l'eau, on enlève le filtre et son contenu de dedans l'entonnoir, on le pose de côté sur du papier buvard, on laisse sécher dans un endroit un peu chaud à l'abri de la poussière, on le place dans un des deux verres de montre préalablement pesés, ou dans le plus étroit des deux tubes, ou dans le creuset de platine, et on dessèche au bain-marie, au bain d'air ou d'huile.

Si l'on juge la dessiccation complète, on place le second verre de montre avec la pince ou le couvercle du creuset, on laisse refroidir sous le dessiccateur et l'on pèse. On replace le filtre et le précipité dans l'étuve, et l'on ne regarde l'opération comme achevée que quand les deux pesées sont tout à fait d'accord ou ne diffèrent que de quelques déci-milligrammes. — En retranchant du dernier poids total le poids trouvé plus haut pour les récipients, on aura celui du précipité sec.

Si le précipité remplit complètement le filtre, s'il contient trop d'eau ou si le papier est tellement mince qu'il y ait à craindre qu'en enlevant le filtre de l'entonnoir il ne se déchire, on laisse le filtre dans l'entonnoir jusqu'à dessiccation presque complète, en plaçant celui-ci, enveloppé de papier à

filtre, dans un vase à précipité sans fond (*fig. 72*) ou tout autre, et en le posant sur l'appareil à vapeur, le bain de sable ou le poêle. On pourra faire usage, pour soutenir l'entonnoir, de cônes en fer-blanc ouverts aux deux

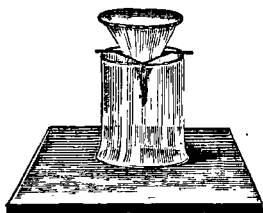


Fig. 72.

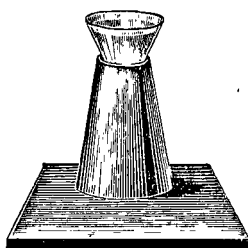


Fig. 73.

bouts (*fig. 73*). Je donne aux plus-petits 10 centimètres de haut et 12 centimètres aux plus grands. Le diamètre inférieur a de 7 à 8 centimètres et le diamètre supérieur de 4 à 6.

§ 51.

bb. CALCINATION DES PRÉCIPITÉS.

Pour peser un précipité après calcination, on avait l'habitude de le dessécher d'abord avec le filtre, de le jeter ensuite dans un creuset, d'enlever autant que possible tout ce qui était adhérent au papier et de calciner le précipité ainsi séparé du filtre. De cette façon on avait toujours une perte provenant des parcelles restant adhérentes au papier. L'expérience a montré que les résultats étaient plus exacts en laissant brûler le filtre pendant la calcination et en tenant compte dans les calculs du poids de ses cendres.

Lorsqu'en suivant le conseil donné au § 45. *αα*, on fait usage de filtres ayant la même grandeur, il n'est besoin de déterminer qu'une seule fois pour toutes la quantité de cendres pour chaque grandeur de filtre, à condition bien entendu qu'on emploiera le même papier; seulement il faudra faire des pesées séparées pour les filtres ordinaires et pour ceux qui auront été lavés à l'acide chlorhydrique et à l'eau. En moyenne, le papier non lavé laisse à peu près deux fois plus de cendres. Pour faire cette mesure, on prend dix filtres (ou un poids égal de découpures du même papier), on les fait brûler dans un creuset en platine incliné ou une capsule en platine, on calcine jusqu'à ce que toute trace de charbon ait disparu, on pèse les cendres, et en divisant le poids total par 10 on obtient avec une exactitude suffisante la quantité de cendres que donne un filtre en moyenne.

Dans l'opération de la calcination il y a certaines précautions qu'il ne faut pas négliger :

- 1° Il faut éviter toute perte;
- 2° Il faut que les précipités, après calcination, soient bien réellement de la composition qu'on leur suppose dans le calcul;
- 3° Le filtre doit être complètement brûlé;

4° Il faut éviter que le creuset soit attaqué.

Suivant les circonstances dont nous parlerons plus bas, on choisira une des deux méthodes que je regarde comme les plus simples et les meilleures de toutes celles que l'on emploie. — Toutefois, quelque moyen que l'on prenne, il faut toujours que la calcination soit précédée d'une dessiccation complète ; car si l'on chauffe au rouge des précipités humides, surtout ceux qui à l'état sec sont légers et floconneux, comme l'acide silicique, il y a presque toujours une perte produite par les parcelles qu'entraîne la vapeur d'eau, qui se dégage tumultueusement. La dessiccation préliminaire est aussi indispensable pour ceux qui, comme l'alumine, l'hydrate de peroxyde de fer, etc., forment des morceaux agglomérés et tenaces : quand ils sont encore humides à l'intérieur, il arrive souvent que pendant la calcination ils sont violemment projetés hors du vase. — Pour faire cette dessiccation préalable, on laisse le filtre dans l'entonnoir que l'on supporte comme cela est indiqué dans les figures 72 et 73 et que l'on place sur un bain de sable, un bain-marie, un poêle ou tout autre appareil convenable de chauffage. — Ces règles peuvent subir des exceptions ; ainsi *Bunsen* a fait remarquer qu'au moyen de la pompe aérohydrique, surtout avec une aspiration suffisante, on pouvait, après avoir filtré et lavé, calciner immédiatement le précipité sans autre traitement, surtout quand on peut le faire avec le filtre.

Quant au degré de température auquel il faut chauffer et à la durée de la calcination, cela dépend de la nature du précipité : si l'on ne connaît pas ses propriétés et la manière dont il se comporte au rouge, ou si l'on n'en tient pas compte, on s'expose à commettre des fautes pour avoir chauffé trop ou trop peu, pendant trop ou trop peu de temps. En général il suffit d'une calcination modérée pendant environ cinq minutes ; il y a toutefois des exceptions que nous indiquerons en leur lieu et place.

Si l'on a le choix entre les creusets de porcelaine et ceux de platine, on donnera toujours la préférence aux derniers, parce qu'à égalité de contenance leur poids est moindre ; en outre ils ne sont pas fragiles et peuvent plus facilement être portés au rouge. On ne prendra pas un creuset trop petit, pour éviter les chances de pertes. La plupart du temps il suffit qu'il ait 4 centimètres de hauteur et 3,5 de diamètre. — Il est inutile de recommander qu'il soit parfaitement propre au dedans comme au dehors. Il faut prendre l'habitude de nettoyer et de polir le creuset chaque fois qu'on s'en est servi ; on le fait en le frottant avec du sable de mer humide, dont les grains arrondis ne peuvent pas rayer le métal. Ce moyen indiqué par *Berzélius*, rappelé dernièrement par *Erdmann*, me paraît très convenable : on atteint le but en quelques minutes. Le creuset est toujours brillant et on le conserve plus longtemps : on frotte tout simplement avec les doigts. Ce nettoyage est d'autant plus nécessaire que lorsqu'on fait usage de la lampe à gaz, le creuset à une haute température se couvre bientôt d'une pellicule grisâtre, occasionnée par un ramollissement superficiel dans la structure du platine, mais que le frottement avec le sable de mer fait facilement disparaître, sans que le poids du creuset change d'une quantité appréciable (*Erdmann*). S'il y avait des taches qu'on n'enlèverait qu'en frottant longtemps et fortement avec le sable, il faut faire fondre dans le creuset un

peu de sulfate acide de potasse qu'on étalera fondu sur toutes les parois ; puis après le refroidissement, on le fera bouillir avec de l'eau. S'il est fortement sali au dehors, on pourra le placer dans un creuset plus grand, remplir l'intervalle avec du sulfate acide de potasse, et chauffer jusqu'à la fusion du sel : ou bien on le placera sur un triangle en platine, on le portera au rouge et on le roulera dans du bisulfate de potasse en poudre. Au lieu de ce dernier sel on pourrait prendre du borax. On n'oubliera pas ensuite de frotter avec du sable de mer.

Une fois le creuset propre, on le place sur un triangle en fil de platine (fig. 74) également bien propre ; on fait rougir, on laisse refroidir sous le dessiccateur et on pèse. Cela n'est pas tout à fait nécessaire : mais cependant il est bon d'opérer ainsi, pour que la pesée du creuset vide se fasse dans les mêmes conditions que celle du creuset plein. On peut, il est vrai, peser le creuset *après* la calcination ; cependant il est bien préférable de le faire *avant*. — Si l'on n'a pas de triangle en fil de platine, on peut en prendre un en fil de fer en prenant la précaution d'envelopper de fil fin de platine, ou d'une feuille mince du même métal la partie du triangle qui doit toucher les parois du creuset. On peut enfin se servir de bouts de tuyau de pipe dans lesquels on fait passer les fils de fer.

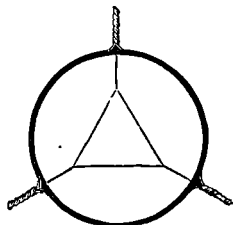


Fig. 74.

On chauffe avec la lampe à alcool de *Berzélius* ou avec la lampe à gaz ; on peut aussi se servir d'un moufle chauffé au rouge. — Si l'on se sert de la lampe à gaz de *Bunsen*, on place toujours la petite assiette en porcelaine sur son support à six branches (fig. 46). — Si l'on opère la calcination avec des lampes, il faut se rappeler que les oxydes réductibles peuvent être réduits, même dans les creusets couverts, s'ils sont en contact avec des carbures d'hydrogène non brûlés. Cela peut arriver facilement avec les lampes. On l'évitera en ne prenant pas des flammes trop longues, en plaçant le creuset incliné dans la partie supérieure de la flamme et en le chauffant en dessous.

Nous allons décrire maintenant les méthodes particulières de calcination.

§ 52.

Première méthode (Calcination du précipité avec le filtre).

On pourra l'employer toutes les fois qu'on ne craindra pas que le charbon provenant de la calcination du filtre agisse comme réducteur sur le précipité.

Lorsque le filtre a été complètement desséché dans l'entonnoir, on rabat les bords vers l'intérieur, de façon que le précipité se trouve enfermé comme dans un petit sac ; on le retire du filtre, on le dépose dans le creuset que l'on couvre, et l'on chauffe sur la lampe à gaz ou la lampe à alcool à double courant d'air, de façon que le filtre se carbonise lentement. On enlève ensuite le couvercle (que l'on pose dans l'intervalle sur une capsule ou un creuset en porcelaine), on incline le creuset, on chauffe plus fortement jus-

qu'à ce que le filtre soit complètement incinéré, on couvre de nouveau, on calcine encore quelque temps, comme il est nécessaire, on laisse refroidir un peu, de façon que le creuset soit encore chaud, mais ne soit plus rouge : on le prend avec une pince en laiton (*) ou en fer (fig. 75 et fig. 76), on le place sous le dessiccateur. on laisse refroidir et l'on porte dans la balance.

Si le charbon du filtre brûle trop lentement, on porte, à l'aide d'un fil de platine épais et bien poli, les parties non brûlées là où la chaleur est la plus

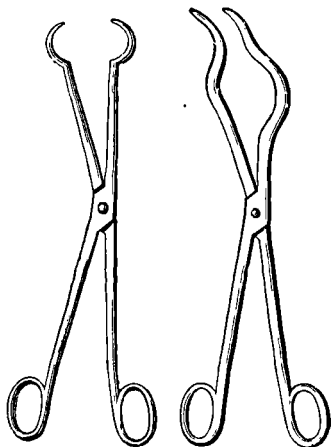


Fig. 75.

Fig. 76.

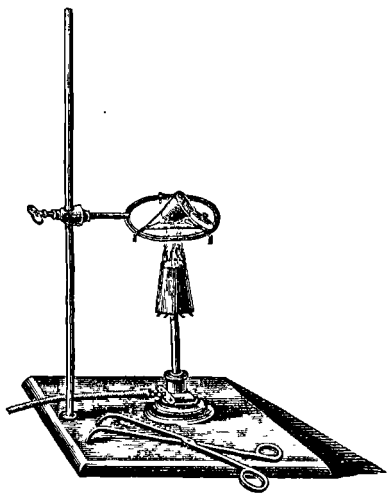


Fig. 77.

forte et l'accès de l'air plus facile. — Pour augmenter le courant d'air, on peut placer le couvercle devant le creuset, comme on le voit dans la figure 77. — Si des parcelles de charbon résistent opiniâtrément à la combustion, on met dans le creuset un petit morceau d'azotate d'ammoniaque fondu et sec, on chauffe d'abord doucement après avoir couvert, et peu à peu on élève la température; cependant il vaut mieux en général ne pas agir ainsi, car cela pourrait occasionner des pertes. — Si l'on peut facilement séparer du filtre la masse du précipité, il vaut mieux souvent le jeter dans le creuset, plier le filtre avec les parcelles adhérentes, le poser dans le creuset avec le précipité et achever l'opération comme plus haut.

Ainsi que nous l'avons déjà dit, on peut, d'après les nouvelles expériences de *Bunsen* (**), calciner de suite les précipités bien égouttés par succion et par conséquent assez peu humides, pourvu toutefois qu'on n'ait pas à craindre la réduction de la substance par le charbon du filtre. On opère ainsi :

(*) Si l'on saisit le creuset encore rouge avec la pince en laiton, celle-ci forme facilement des taches noires sur le platine.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXLVIII, 285, et *Zeitschr. f. anal. Chem.*, VIII, 186. *Mitscherlich* avait déjà calciné les précipités d'alumine encore humides. (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, L, 67.)

on applique la moitié du filtre qui ne touche pas le précipité sur ce dernier et on plie le tout de façon que la substance soit en contact avec quatre à six couches de papier : on le place dans le creuset incliné au-dessus de la lampe, avec le doigt on le serre un peu contre les parois du creuset, on place le couvercle contre le bord (*fig. 77*) et on commence à chauffer là où le couvercle touche le bord du creuset ouvert. On règle la flamme de façon que la carbonisation du papier se fasse lentement, sans flamme ni fumée abondante. Si la carbonisation ne se fait plus d'une façon sensible, on recule un peu la flamme du côté du fond du creuset. Quand au bout de quelque temps le précipité n'est plus entouré que d'une enveloppe carbonneuse ayant la forme du filtre plié, on porte au rouge vif toute la partie du creuset ouvert occupée par le précipité, jusqu'à ce que l'enveloppe soit complètement brûlée et ait l'aspect de cendre blanche. S'il y avait encore quelques places un peu foncées en couleur, on chaufferait quelques instants au soufflet à gaz.

§ 53.

Seconde méthode (Calcinations séparées du précipité et du filtre).

On emploie cette méthode lorsqu'on craint que le charbon du filtre réduise le précipité; on l'applique encore lorsque le précipité, après sa calcination, doit être soumis à des traitements ultérieurs que les cendres du filtre pourraient gêner. On peut enfin la substituer au procédé précédent toutes les fois que le précipité se laissera facilement et complètement séparer du filtre.

On place le creuset sur une feuille de papier glacé, on retire de l'entonnoir le filtre bien desséché contenant le précipité; on le presse légèrement contre la feuille de papier pour détacher le précipité du filtre et on jette le contenu dans le creuset. On détache les parties qui resteraient adhérentes en pressant de nouveau ou en frottant légèrement les deux faces du filtre plié en deux, et on remet de nouveau dans le creuset ce qui se détache.

Au-dessus de la feuille de papier glacé, on coupe le filtre en 8 ou 10 morceaux avec des ciseaux bien propres, on chauffe le couvercle du creuset au rouge et on y place les morceaux du filtre les uns après les autres, en se servant d'une petite pince. Enfin on maintient la température rouge jusqu'à la combustion complète des dernières traces de charbon. — Si le couvercle est grand et le filtre petit, on ne coupe pas ce dernier, on le plie et on le brûle tel quel sur le couvercle : on place celui-ci sur un creuset de porcelaine et on le recouvre avec un verre. Enfin on procède à la calcination du précipité qui est dans le creuset, en prenant un autre couvercle si c'est nécessaire : vers la fin, on pose le couvercle contenant les cendres du filtre, on porte sous le dessiccateur et on pèse après refroidissement complet.

Avec les précipités qui ne sont pas complètement insolubles dans l'eau de lavage, comme par exemple le phosphate ammoniaco-magnésien, le filtre est imprégné d'une solution saline, il est vrai très étendue, qui est cause cependant que l'incinération complète n'a lieu souvent qu'au bout d'un

temps fort long. On peut l'accélérer en appuyant avec un fil de platine ou une petite spatule les parties charbonneuses contre la paroi rouge du couvercle. Du reste il faut, pour cette opération, une certaine dose de patience.

Si le précipité est de nature telle que par sa réduction il ne donne pas de corps pouvant se combiner au platine, on peut procéder à l'incinération de la façon suivante indiquée par *Bunsen*. On place le filtre ouvert sur la feuille de papier glacé, on le plie de façon qu'il offre au milieu une sorte de petite boîte carrée, qu'on pourra fermer avec des bords relevés; on y place la poussière du précipité tombée sur la feuille glacée, on ferme l'enveloppe, on roule le papier sur lui-même et on l'entoure en spirale avec l'extrémité d'un long fil de platine. On allume cette petite cartouche de papier et, pendant la combustion, on la tient au-dessus du creuset en platine renfermant le précipité et placé sur une assiette en porcelaine afin de recueillir les parcelles de précipité ou de cendres qui pourraient tomber. De cette façon la combustion du filtre est rapide et complète, surtout si l'on a soin de le placer de temps en temps dans la flamme de la lampe ou tout simplement à côté. Lorsqu'elle est terminée, il suffit de donner une légère secousse au fil de platine pour faire tomber dans le creuset les cendres et les traces du précipité qui y sont restées mélangées. On couvre alors le creuset et on termine l'opération comme au § 52. Si l'on ne devait pas mêler les cendres avec le précipité, on ne les jetterait pas dans le creuset, mais dans la concavité de son couvercle; dans ce cas, il vaut mieux calciner d'abord la plus grande partie du précipité contenue dans le creuset. Ce procédé de combustion du filtre, indiqué par *Bunsen*, est bien préférable à la manière dont on opérât autrefois, et qui consistait à couper en petits morceaux le filtre, autant que possible débarrassé du précipité, et à brûler ces fragments sur le couvercle du creuset; si cela était nécessaire, on favoriserait l'opération en appuyant les parcelles carbonisées contre la surface incandescente du platine à l'aide d'un fil du même métal. Si l'on employait ce moyen d'incinération avec certains précipités comme le chlorure d'argent, le carbonate de plomb, etc., on aurait des pertes, parce qu'un peu d'argent métallique, ou de plomb s'allie au platine et est perdu pour l'analyse.

La combustion du filtre, de quelque façon qu'on la pratique, doit toujours être faite à l'abri des courants d'air.

Si le précipité qu'il faut peser est de nature telle que par la calcination ses propriétés, par exemple sa solubilité, soient notablement modifiées, et si, après la pesée, il doit être en partie ramené à l'état antérieur à la calcination, on peut réunir les deux opérations, calcination et dessiccation simple de la manière suivante: on réunit le précipité sur un filtre séché à 100°, on le dessèche à 100° et on pèse (§ 50); on jette dans un creuset pesé une partie quelconque du précipité, dont on détermine d'abord la quantité, puis ensuite on évalue la perte du poids par la calcination, et on calcule cette perte pour la totalité du précipité.

§ 51.

5. ANALYSE VOLUMÉTRIQUE.

Nous avons fait connaître dans l'introduction le principe sur lequel reposent les analyses volumétriques; nous avons vu là comment, avec une dissolution de permanganate de potasse, on peut trouver la quantité de protoxyde de fer contenu dans un liquide, si l'on a préalablement titré le manganate en le faisant agir sur un poids connu de protoxyde de fer.

Pour rendre la chose plus claire, prenons encore ici quelques exemples.

Supposons qu'on ait préparé une dissolution de sel marin d'une concentration telle, que 100 centimètres cubes de cette solution précipitent juste à l'état de chlorure 1 gramme d'argent pur dissous dans l'acide azotique; elle pourra permettre de trouver la proportion d'argent contenu dans un composé argentifère. Pesons, par exemple, 1 gramme d'un alliage d'argent et de cuivre de composition inconnue, dissolvons-le avec soin dans de l'acide azotique et ajoutons goutte à goutte la solution de sel jusqu'à ce que tout l'argent soit précipité, par conséquent jusqu'à ce qu'une nouvelle goutte ne produise plus de précipité; il est clair que le volume de dissolution saline employé fera connaître le poids d'argent. S'il a fallu 80 centimètres cubes, l'alliage contient 80 pour 100 d'argent pur, car 100 centimètres cubes correspondant à 1 gramme, c'est-à-dire à 100 pour 100, 1 centimètre cube représente 1 pour 100.

On sait que l'iode et l'acide sulfhydrique ne peuvent se trouver en présence sans réagir aussitôt l'un sur l'autre et donner du soufre et de l'acide iodhydrique ($I + SH = HI + S$). L'acide iodhydrique n'a pas d'action sur l'empois d'amidon, tandis que la moindre trace d'iode le colore en bleu.

Préparons donc, au moyen de l'iodure de potassium, une dissolution d'iode telle que 100 centimètres cubes renferment $0^r,7465$ d'iode; elle pourra décomposer exactement $0^r,1$ d'acide sulfhydrique, car $17 : 126,88 = 0,1 : 0,7575$.

Prenons maintenant un liquide contenant une quantité inconnue d'acide sulfhydrique; ajoutons un peu d'empois d'amidon, versons-y goutte à goutte de la dissolution d'iode; tout d'abord il ne se produira pas de coloration, tant qu'il y aura de l'acide sulfhydrique non décomposé en présence de l'iode, mais bientôt et tout à coup la couleur bleue de l'iodure d'amidon apparaîtra. Nous savons alors que tout l'acide sulfhydrique est décomposé, et nous en déduirons facilement la quantité du nombre de centimètres cubes de la liqueur d'iode employés: car 100 centimètres cubes correspondant à $0^r,1$ d'acide sulfhydrique, 50 centimètres cubes, par exemple, en indiqueront $0^r,05$.

Ce liquide dont on connaît la force chimique, la valeur analytique, s'appelle un liquide *titré*, du mot titre employé pour indiquer la richesse des monnaies en métal précieux.

La préparation des liqueurs titrées peut se faire de deux manières:

a. — On pèse une certaine quantité de substance et on la dissout de façon à avoir un volume déterminé de liquide;

b. — On prépare une dissolution de concentration quelconque, mais

convenable cependant pour le but qu'on se propose, et on détermine le titre en la faisant réagir plusieurs fois sur des poids connus des corps qu'elle servira plus tard à doser.

Dans le premier mode de préparation, on donne à la liqueur un titre déterminé et fixé une fois pour toutes et en général on le choisit tel, qu'un litre renferme autant de grammes de la substance qu'il y a d'unités dans son poids équivalent, en supposant $H = 1$. On peut aussi réaliser ces conditions en employant la seconde préparation : on fera la dissolution un peu plus concentrée qu'il ne le faudrait, on en prendra exactement la valeur et on l'étendra ensuite convenablement. Mais il n'y a guère que pour les opérations techniques, là où l'on évite les calculs autant que possible, qu'il est bon d'avoir des liqueurs d'un titre déterminé. — Les liqueurs qui renferment par litre un équivalent d'une substance évalué en grammes se nomment des liqueurs *normales*, — celles qui ne contiennent que $1/10$ d'équivalent sont dites *normales décimes*.

On voit facilement que dans les analyses volumétriques la fixation du titre des liqueurs est une opération extrêmement importante, car s'il est faux, toutes les analyses faites avec ce liquide seront entachées d'erreur. — Pour les recherches scientifiques et exactes, que l'on fasse usage de liqueurs préparées de la première manière, ou de celles qu'on aura amenées à un titre déterminé en les étendant, il sera bon, quand on le pourra, de les contrôler en les faisant agir sur des poids exactement pesés de la substance pour laquelle on les emploiera. Dans ce qui précède je n'ai pas fait de différence entre un liquide de composition déterminée et un liquide dont la valeur de l'action chimique est déterminée. Si l'on admet que ces deux expressions ont la même signification, c'est que l'on suppose qu'un liquide produit toujours un effet chimique correspondant exactement à la quantité de la substance qu'il tient en dissolution, que par exemple une solution de sel marin contenant 1 équivalent de chlorure de sodium précipite juste un équivalent d'argent à l'état de chlorure. Cette supposition n'est pas toujours rigoureusement vraie, comme le montreront les précipitations dont on parlera au § 115. b. 5. Dans de pareils cas il ne suffit donc pas de conseiller, mais il faut enjoindre expressément de fixer rigoureusement par des expériences exactes la valeur chimique des liquides, quand bien même on connaît parfaitement la quantité de substance active qu'ils renferment, sans quoi on n'aurait qu'une valeur approchée de leur action chimique analytique.

Si un liquide titré peut se conserver sans altération, ce sera un grand avantage, parce qu'il ne faudra pas en reprendre le titre avant chaque analyse.

Le phénomène visible qui indique la fin de l'opération, en un mot, la *réaction finale* consiste tantôt en un *changement de couleur*, comme cela arrive dans l'action du permanganate de potasse sur le protoxyde de fer, ou de l'iode sur l'acide sulfhydrique additionné d'empois d'amidon. Tantôt c'est un *précipité qui cesse de se former* par une nouvelle addition du réactif titré, comme dans la précipitation de l'argent par la solution du sel marin ; — tantôt au contraire c'est un *précipité qui commence à se former* juste à la fin de l'opération, comme lorsqu'on verse une dissolution titrée d'argent

dans une dissolution d'acide prussique additionnée de potasse : — tantôt c'est un *changement dans l'action du liquide essayé sur un réactif particulier*, comme lorsqu'on verse goutte à goutte une dissolution d'arsénite de soude dans une dissolution de chlorure de chaux, jusqu'à ce que celle-ci ne bleuisse plus un papier imprégné d'empois et d'iodure de potassium, etc.

Plus la réaction finale est sensible, plus elle se produit facilement, sûrement et promptement, plus elle est convenable pour servir de base à une méthode analytique par les liqueurs titrées. Quelquefois, pour rendre l'analyse plus sensible, outre la liqueur d'essai normale, on en prépare une autre dix fois plus étendue, dont on se sert pour achever l'opération commencée avec la liqueur ordinaire.

Une bonne réaction finale ne suffit pas cependant pour établir une bonne méthode volumétrique : on peut même plutôt dire que la première condition, c'est que la décomposition, sur laquelle est basée l'analyse, soit bien toujours identique à elle-même, au moins dans certaines conditions données et connues. Si cela n'a pas lieu, si la réaction dépend du degré de concentration, du plus ou moins d'acide libre, de l'action plus rapide ou plus lente du liquide titré, si le précipité formé a une composition différente au commencement de l'opération de ce qu'elle sera vers le milieu ou à la fin, la réaction qu'on aura prise pour base de la méthode est trompeuse, et les résultats ne seront pas exacts.

Lorsqu'on commença à s'occuper des analyses volumétriques, beaucoup de chimistes crurent que toute réaction finale, sans en avoir fait une étude approfondie, pouvait servir de base à une nouvelle méthode volumétrique, et il y avait là en effet quelque chose de séduisant. C'est ainsi que nous en sommes arrivés à avoir une surabondance de matériaux proposés pour établir des procédés par les liqueurs titrées. — Dans la partie de cet ouvrage où je traiterai des spécialités, j'aurai soin de ne choisir que des méthodes réellement bonnes.

CHAPITRE II

DES RÉACTIFS

§ 55.

Pour ce qui est des réactifs en général je renverrai au chapitre traitant du même sujet dans le *Traité d'analyse qualitative*. Ici nous ne nous occuperons que des substances chimiques employées essentiellement au dosage et à la séparation des corps, en indiquant leur préparation, leurs essais et leurs usages principaux. Comme il y a beaucoup de ces réactifs employés dans l'analyse qualitative et que dès lors nous en avons déjà parlé, nous nous bornerons, pour ceux-là, à n'en donner que le nom.

Nous classerons les réactifs servant à l'analyse quantitative de la manière suivante :

- A. — Réactifs pour les analyses en poids par la voie humide.
- B. — Réactifs pour les analyses en poids par la voie sèche.
- C. — Réactifs pour les analyses volumétriques.
- D. — Réactifs pour les analyses organiques élémentaires.

La préparation des liqueurs titrées pour les méthodes volumétriques, celle des réactifs employés seulement dans des cas tout particuliers et celle des boules d'absorption pour les analyses des gaz seront indiquées là où il sera question de leurs usages.

A. — RÉACTIFS POUR LES ANALYSES EN POIDS PAR LA VOIE HUMIDE.

I — DISSOLVANTS SIMPLES

§ 56.

1. Eau distillée. (V. Anal. qualit.)

Elle doit être pure. L'eau distillée dans des vases en verre ne peut pas être employée à certains usages, par exemple, s'il s'agit de déterminer la solubilité d'une substance peu soluble : parce que, évaporée dans une capsule en platine, elle laisse un léger résidu (voir docum. n° 5). Dans certains cas, l'eau doit être débarrassée par l'ébullition de l'air et de l'acide carbonique qu'elle tient en dissolution.

2. Alcool. (V. Anal. qualit.)

Il faut avoir de l'alcool absolu aussi bien que de l'alcool hydraté à différents degrés de concentration.

3. Éther.

On peut employer tel quel l'éther officinal. Comme dissolvant, ses usages sont fort restreints. Le plus souvent on l'ajoute à l'alcool pour diminuer le pouvoir dissolvant de ce dernier sur certaines substances (par exemple : sur le chlorure double de platine et d'ammoniaque).

4. Sulfure de carbone.

On purifie celui du commerce en l'agitant avec du mercure, ce qui enlève l'odeur désagréable du sulfure impur, et on rectifie au bain-marie. Il faut éviter les caoutchoucs dans cette opération.

Il sert surtout pour enlever l'iode libre dans les solutions aqueuses et pour débarrasser les sulfures du soufre mélangé.

II — ACIDES ET HALOÏDES

a. OXACIDES.

§ 57.

1. Acide sulfurique.

Il faut avoir :

- α. De l'acide concentré du commerce, de l'acide anglais ;

6. De l'acide concentré pur ;

γ. De l'acide étendu.

Voyez pour chacun l'*Analyse qualitative*.

2. Acide azotique.

Il faut :

α. De l'acide azotique pur de densité 1,2. (V. *Anal. qualit.*)

6. De l'acide azotique concentré contenant de l'acide hypoazotique (acide rouge fumant).

PRÉPARATION. — On mélange 1000 gram. de nitrate de potasse pur avec 15 gram. de fécule, sans se donner la peine de broyer les grumeaux ; on introduit le tout dans une grande cornue avec 500 gram. d'acide sulfurique anglais et 500 gram. d'acide sulfurique fumant. On place la cornue sur une toile métallique et l'on chauffe, ou bien on fait usage d'un bain de sable. La distillation commence sans qu'il soit besoin de chauffer. Si le salpêtre renferme un peu de chlorure, on ne recueille pas les premiers produits. Si la distillation se ralentit, on chauffe légèrement et on ne conduit pas l'opération trop rapidement. On termine lorsqu'en chauffant modérément il ne passe plus d'acide dans le récipient. Comme on ne peut empêcher un peu d'acide hypoazotique de s'échapper, on fera bien d'opérer sous un hangar ou sous une bonne cheminée d'appel.

ESSAIS. — L'acide azotique rouge fumant doit être aussi concentré que possible et exempt complètement d'acide sulfurique. Pour être bien certain de l'absence de ce dernier, on évapore presque complètement quelques centimètres cubes de l'acide dans une petite capsule en porcelaine, on étend le résidu d'eau, on y verse un peu d'une dissolution de chlorure de baryum et l'on observe s'il ne se forme pas de précipité, même au bout d'un temps assez long.

USAGES. — C'est un agent puissant d'oxydation et de dissolution, surtout pour transformer le soufre et les sulfures métalliques en acide sulfurique et en sulfate.

3. **Acide acétique.** (V. *Anal. qualit.*)

4. **Acide tartrique.** (V. *Anal. qualit.*)

b. HYDRACIDES ET HALOGÈNES.

§ 58.

1. Acide chlorhydrique.

Il faut :

α. De l'acide pur de densité 1,12 (voy. *Anal. qualit.*) (*).

6. De l'acide pur fumant de densité 1,18 environ.

PRÉPARATION. — On prépare ce dernier comme nous l'avons indiqué dans l'*Analyse qualitative*, seulement à 4 parties de sel on n'ajoute pas 6, mais

(*) Voir dans le *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 107, les expériences de *Bettendorf* pour obtenir de l'acide chlorhydrique exempt d'arsenic, en s'appuyant sur la précipitation de l'arsenic par le protochlorure d'étain.

3 ou 4 parties d'eau, et l'on a soin de bien refroidir le récipient. Aussitôt que le tube à dégagement commence à s'échauffer, on change le récipient, parce qu'à partir de ce moment il ne se dégage plus de gaz acide chlorhydrique, mais des vapeurs d'acide hydraté qui, en se condensant dans le premier acide fumant obtenu, diminueraient sa concentration.

ESSAIS. — L'acide chlorhydrique fumant, comme celui qui est étendu, doit être parfaitement exempt de chlore et d'acide sulfureux. On s'en assure par les moyens indiqués dans l'*Analyse qualitative*. — Puis on y constatera l'absence de l'acide sulfurique, comme on le fait pour l'acide azotique.

USAGES. — L'acide fumant agit avec plus de force que l'acide étendu, et le remplacera lorsqu'on voudra produire une réaction énergique et rapide.

2. Acide fluorhydrique.

On en a besoin tantôt à l'état gazeux, tantôt en dissolution aqueuse pour la décomposition des silicates et des borates. Dans le premier cas, on place la substance à décomposer dans la boîte en plomb, dans laquelle on dégage l'acide fluorhydrique; dans le second on prépare d'abord la dissolution aqueuse. Pour obtenir le réactif on se sert ou du spath fluor ou mieux de la cryolithe (*Luboldt* *). Tous deux finement pulvérisés sont décomposés par de l'acide sulfurique hydraté sans excès d'eau. Pour 1 partie de cryolithe il faut 2,5 parties d'acide, et 2 parties seulement pour 1 partie de spath fluor. En employant ce dernier, on laisse quelques jours dans un lieu sec le mélange qu'on remue de temps en temps, afin que le fluorure de silicium, provenant de la silice que renferme le plus souvent le spath fluor, ait eu le temps de se dégager. Les meilleurs appareils distillatoires ont été récemment indiqués par *Luboldt* et par *H. Bricgleb* (**). Celui de ce dernier se recommande par la modicité relative de son prix. Il consiste en une cornue en plomb dont la voûte en plomb est mobile et peut être mastiquée en place. Le récipient est une boîte en plomb, portant une tubulure latérale dans laquelle on introduit le col de la cornue, qui ne descend pas trop profondément. Le couvercle du récipient est conique et se termine en haut par un tube de plomb pour laisser échapper l'air. Dans le récipient on place une capsule en platine contenant de l'eau, on lute toutes les jointures et l'on chauffe la cornue avec précaution au bain de sable. L'acide fluorhydrique contenu dans la capsule en platine est tout à fait pur. On jette la petite quantité d'acide impur qui s'accumule dans le récipient. — Chauffé au bain-marie dans une capsule en platine, l'acide fluorhydrique doit se vaporiser sans résidu. Neutralisé avec la potasse ou sursaturé avec de l'ammoniaque, il ne doit pas y avoir de précipité, tandis qu'on aurait un dépôt de fluosilicure de potassium, ou d'hydrate d'acide silicique, si l'acide contenait du fluorure de silicium. — On conserve très bien l'acide fluorhydrique dans des flacons en gutta-percha, suivant la recommandation de *Staedeler*. On peut de cette façon se le procurer dans le commerce, mais il ne faudra jamais oublier de l'essayer, car il est souvent impur. — Dans la préparation de cet acide gazeux ou dissous

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXVI, 550.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXI, 580.

il faut toujours prendre des précautions, car c'est une des substances les plus corrosives.

3. **Chlore et eau de chlore.** (V. *Anal. qualit.*)

4. **Eau régale.** (V. *Anal. qualit.*)

5. **Acide hydrofluosilicique.** (V. *Anal. qualit.*)

Il faut le conserver dans des fioles en gutta-percha, parce que, par un séjour prolongé dans des flacons en verre, il les attaque et en dissout les éléments.

C. SULFACIDES.

1. **Acide sulfhydrique.** (V. *Anal. qualit.*)

III. — BASES ET MÉTAUX.

a. OXYBASES ET MÉTAUX.

§ 59.

α. Alcalis.

1. **Potasse et soude.** (V. *Anal. qualit.*)

On peut avoir besoin des trois sortes d'alcali caustique, savoir : la lessive de soude ordinaire, l'hydrate de potasse purifié par l'alcool et la lessive de potasse préparée par la baryte. On obtient aussi une dissolution de potasse pure, en chauffant au rouge pendant une demi-heure, dans un creuset en cuivre, un mélange intime de 1 p. de salpêtre avec 2 ou 3 p. de tournure de cuivre : on traite ensuite la masse par l'eau et l'on décante avec un siphon le liquide clair (*Wöhler*).

2. **Ammoniaque.** (V. *Anal. qualit.*)

ε. Terres alcalines.

1. **Baryte** (V. *Anal. qualit.*)

2. **Chaux.**

On s'en sert à l'état d'hydrate en suspension dans l'eau (lait de chaux), surtout pour séparer la magnésie, etc., des alcalis. Le lait de chaux ne doit pas contenir traces de ces derniers : pour le préparer, on prend de la chaux aussi pure que possible (du marbre blanc calciné) et on lave l'hydrate à plusieurs reprises, en le faisant bouillir avec de l'eau distillée qu'on renouvelle chaque fois. Il faut faire cette opération, quand on le peut, dans une capsule en argent ou en platine. Après le refroidissement on conserve le lait de chaux dans un flacon bien bouché.

γ. Métaux lourds et leurs oxydes.

§ 60.

1. Zinc.

Le zinc est devenu dans ces derniers temps un réactif fréquemment employé dans les analyses quantitatives. Il sert surtout à ramener le peroxyde de fer à l'état de protoxyde, à précipiter le cuivre de ses dissolutions. Dans le premier cas il doit être tout à fait exempt de fer ; dans le second, il ne doit contenir ni plomb, ni cuivre, en général aucun métal qui ne se dissoudrait pas lorsqu'on traite le zinc par des acides étendus. — Comme il n'est pas facile de préparer en quantité suffisante du zinc qui remplisse en même temps les deux conditions, on préfère, outre le zinc ordinaire servant à préparer l'hydrogène, se procurer les deux sortes suivantes :

A. *Zinc exempt de fer.* Comme la distillation du zinc dans les laboratoires est une opération fastidieuse et coûteuse, on pourra prendre en général du zinc brut, tel qu'il est donné immédiatement par la première distillation. Il contient la plupart du temps de si faibles traces de fer, qu'on peut l'employer immédiatement à la réduction des solutions de peroxyde de fer. Le zinc ordinaire du commerce en renferme plus, parce qu'il a été fondu dans des vases en fer. Parmi les différentes sortes de zinc brut que j'ai eu l'occasion d'examiner, celui de Silésie contient moins de fer.

B. *Zinc exempt de plomb, de cuivre, etc.* — Pour avoir du zinc qui ne laisse aucun résidu dans l'acide sulfurique étendu, il n'y a pas d'autre moyen de purification que de distiller celui du commerce.

On opère cette distillation dans une cornue en terre placée dans un bon fourneau à vent. Le col doit être abaissé autant verticalement que possible. On y adapte un tube en terre comme ceux qui servent pour le drainage, on lute le raccord à l'extérieur, et on fait plonger à peine la partie inférieure dans de l'eau contenue dans une capsule ou une petite cuve pleine d'eau. La distillation commence quand la cornue est rouge clair. Comme le col de la cornue pourrait s'obstruer facilement par un dépôt de zinc ou d'oxyde, il faut de temps en temps le dégager à l'aide d'un fil de fer recourbé. On a ainsi du zinc qui ne renferme pas ou peu de plomb, mais bien un peu de fer (à cause du fil de fer). Pour n'avoir pas de fer du tout, on prendra un long tuyau de pipe en terre pour déboucher le col.

Essai. — Le plus simple est de dissoudre le zinc dans l'acide sulfurique étendu : on opère dans un petit ballon, fermé par un tube abducteur dont la branche extérieure plonge dans l'eau : après la dissolution complète, l'eau du vase remontera plus ou moins dans le ballon, et après le refroidissement complet on ajoutera goutte à goutte une dissolution convenablement étendue de permanganate de potasse. Si une goutte colore la dissolution en rouge autant qu'elle le ferait dans un égal volume d'eau, on peut regarder le zinc comme exempt de fer. Je préfère cette méthode d'essayer aux autres, car elle donne aussitôt une idée approchée de la quantité de fer, ou même elle en fait connaître exactement la proportion, si l'on a pesé le zinc et si la dissolution de caméléon, qui sera alors très étendue, a été titrée. S'il y avait du cuivre ou du plomb, ils resteraient à l'état insoluble.

2. Cuivre.

PRÉPARATION. — Le cuivre du commerce (à l'exception de celui du Japon, que l'on ne peut se procurer que difficilement) n'est généralement pas assez pur pour les analyses. Il vaut mieux en préparer soi-même par la méthode de *Fuchs* en précipitant une dissolution de sulfate de cuivre par le fer; on enlève les traces de fer en faisant bouillir la boue de cuivre avec de l'acide chlorhydrique, on lave, on sèche et on fond. On fait ensuite laminier en lames minces. On peut aussi prendre le cuivre obtenu par la galvanoplastie.

ESSAIS. — La dissolution dans l'acide azotique doit être parfaitement claire et limpide; avec l'ammoniaque, même au bout d'un assez long temps, elle ne doit pas donner de précipité (fer, plomb, etc.), et ne pas se troubler par l'acide chlorhydrique (argent). L'acide sulfhydrique doit précipiter tous les éléments fixes.

USAGES. — Il sert dans certains cas à des analyses indirectes, à doser le cuivre dans un liquide, le fer d'après la méthode de *Fuchs*, etc.; mais depuis l'extension des analyses volumétriques, ses usages sont plus restreints.

3. Oxyde de plomb.

On précipite de l'azotate ou de l'acétate de plomb pur avec du carbonate d'ammoniaque, on lave le précipité, on le dessèche, on le calcine légèrement jusqu'à décomposition complète.

L'oxyde de plomb est souvent employé pour fixer un acide et l'empêcher de se volatiliser à une température élevée.

4. Bioxyde de mercure.

PRÉPARATION. — On verse avec précaution une dissolution de bichlorure de mercure dans de la lessive chaude de soude un peu étendue, en ayant soin que la soude soit toujours en excès, on lave complètement le précipité jaune par décantation, puis on le délaye dans de l'eau et on le conserve à cet état dans un flacon.

ESSAI. — Chauffé au rouge dans un creuset de platine, le bioxyde de mercure ne doit pas laisser de résidu.

USAGES. — Il sert surtout dans les analyses quantitatives pour décomposer le chlorure de magnésium, pour séparer la magnésie des alcalis.

b. SULFOBASES.

1. Sulphydrate d'ammoniaque. (V. *Anal. qualit.*)

On emploie soit le sulphydrate incolore, soit le sulphydrate jaune

2. Sulfure de sodium. (V. *Anal. qualit.*)

IV. — SELS.

SELS ALCALINS.

§ 61.

1. **Sulfate de potasse.** (V. *Anal. qualit.*)2. **Phosphate d'ammoniaque.**

PRÉPARATION. — A de l'acide phosphorique étendu de densité 1,13, préparé avec du phosphore pur, on ajoute une quantité égale d'eau, on y verse de l'ammoniaque pure jusqu'à réaction fortement alcaline, on laisse reposer longtemps, on filtre, si c'est nécessaire, et l'on conserve pour l'usage.

Le phosphate d'ammoniaque doit être exempt d'arséniate, de sulfate, d'azotate, et surtout de potasse et de soude. Pour reconnaître l'absence de ces alcalis, on ajoute une dissolution d'acétate de plomb pur, tant qu'il se forme un précipité; on filtre, on enlève l'excès de plomb par un courant d'acide sulfhydrique: on filtre, on évapore à siccité et on chauffe au rouge. S'il y a un résidu soluble dans l'eau, à réaction alcaline, c'est qu'il y avait de la potasse ou de la soude.

Dans la plupart des cas, on peut remplacer le phosphate d'ammoniaque par du phosphate de soude. (V. *Anal. qualit.*)

3. **Oxalate d'ammoniaque.** (V. *Anal. qualit.*)4. **Acétate de soude.** (V. *Anal. qualit.*)5. **Succinate d'ammoniaque.**

PRÉPARATION. — On prend de l'acide succinique purifié par cristallisation dans l'acide azotique, on le sature aussi exactement que possible avec de l'ammoniaque étendue, de façon que la réaction soit plutôt légèrement alcaline qu'acide.

USAGES. — Il sert parfois à précipiter le peroxyde de fer dans les séparations.

6. **Carbonate de soude.** (V. *Anal. qualit.*)

On l'emploie aussi bien en dissolution qu'à l'état de cristaux purs. Sous cette dernière forme, il sert à neutraliser un excès d'acide dans un liquide que l'on ne veut pas trop étendre.

7. **Carbonate d'ammoniaque.** (V. *Anal. qualit.*)8. **Bisulfite de soude.** (V. *Anal. qualit.*)9. **Hyposulfite de soude.**

Depuis qu'on en fait usage en photographie, il est plus commode de l'acheter que de le préparer en petite quantité. Il doit être sec, transparent comme de l'eau, bien cristallisé, facilement et complètement soluble dans l'eau. La dissolution doit donner un précipité d'abord blanc avec l'azotate

d'argent, elle ne doit pas faire effervescence avec l'acide acétique et, légèrement acidulée, elle ne doit pas se troubler, ou le faire à peine avec le chlorure de baryum.

USAGES. — L'hyposulfite de soude sert à précipiter certains métaux à l'état de sulfures, surtout dans les séparations, par exemple pour séparer le cuivre du zinc. En outre c'est un dissolvant pour certains sels (chlorure d'argent, sulfate de chaux, etc.), et enfin on l'utilise dans les analyses volumétriques en appliquant la réaction $2(\text{NaO}, \text{S}^{\text{O}}_2) + \text{I} = \text{NaI} + \text{NaO}, \text{S}^{\text{O}}_2$.

10. **Azotite de potasse** (V. Anal. qualit.)

11. **Bichromate de potasse**. (V. Anal. qualit.)

12. **Molybdate d'ammoniaque**. (V. Anal. qualit.)

Lorsqu'on emploie pour le dosage de l'acide phosphorique la solution azotique du molybdate d'ammoniaque, l'acide molybdique passe dans deux liquides, d'abord dans celui que l'on sépare par filtration du phosphomolybdate, puis dans celui où l'on précipite le phosphate ammoniaco-magnésien. En les recueillant tous deux, on peut ne pas perdre d'acide molybdique. Voici comment on peut le retirer des résidus. On évapore à siccité en plein air ou sous une cheminée d'appel et l'on chauffe jusqu'à décomposition de la majeure partie de l'azotate d'ammoniaque. On fait digérer le résidu avec de l'ammoniaque qui dissout l'acide molybdique et l'on filtre. On ajoute un peu de solution ammoniaco-magnésienne (§ 62. 6) pour précipiter le peu d'acide phosphorique qui se trouverait dans le liquide. S'il se forme un précipité, il est bon d'augmenter la quantité de magnésie pour enlever avec certitude tout l'acide phosphorique. Après avoir abandonné pendant assez longtemps, on ajoute de l'acide azotique jusqu'à commencement de réaction acide, on sépare par décantation et filtration l'acide molybdique précipité, on le lave en employant le moins d'eau possible et on s'en sert pour faire une nouvelle dissolution molybdique. Le liquide séparé par filtration de l'acide molybdique et l'eau de lavage ne contiennent que très peu de cet acide : on peut les ajouter aux nouveaux résidus.

13. **Chlorhydrate d'ammoniaque**. (V. Anal. qualit.)

14. **Cyanure de potassium**. (V. Anal. qualit.)

Outre le cyanure de potassium préparé suivant la méthode de *Liebig* (voy. Anal. qualit.) et qui renferme du cyanate et du carbonate de potasse, on a besoin de cyanure de potassium pur pour certaines séparations, par exemple celle du nickel d'avec le zinc par le procédé de *Wöhler*. Pour l'obtenir, on chauffe dans une cornue, jusqu'à ce que le résidu produise des soubresauts, un mélange de 2 parties de ferrocyanure de potassium cristallisé et réduit en poudre, avec 1 1/2 partie d'acide sulfurique concentré et 4 parties d'eau. On conduit les vapeurs d'acide cyanhydrique dans un récipient contenant une dissolution filtrée et récemment faite de 1 partie d'hydrate de potasse (obtenu par évaporation jusqu'à solidification par refroidissement, mais non fondu) dans 3 à 4 parties d'alcool à 92 pour 100 au moins.

Il faut qu'à la fin il y ait encore un léger excès d'hydrate de potasse. On sépare en filtrant par succion la bouillie cristalline, on lave complètement les cristaux avec de l'alcool, on laisse bien égoutter, on sèche dans une capsule en porcelaine chauffée et l'on conserve dans un flacon bien bouché.

b. SELS ALCALINO-TERREUX.

§ 62.

1. Chlorure de baryum. (V. Anal. qualit.)

On prépare du chlorure de baryum parfaitement pur, exempt de strontiane et de chaux, en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans une dissolution concentrée de chlorure de baryum impur, tant qu'il se forme encore un précipité. Le chlorure de baryum, qui se dépose presque complètement sous la forme d'une poudre cristalline, est ramassé sur un entonnoir; on le laisse bien égoutter, puis on le lave à plusieurs reprises avec de petites quantités d'acide chlorhydrique pur, jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule, étendu d'eau et précipité par l'acide sulfurique, donne, après filtration, un liquide ne laissant pas de résidu quand on le vaporise dans une capsule en platine. Les eaux-mères acides servent à dissoudre une nouvelle quantité de withérite. L'emploi de ce chlorure de baryum pour préparer du carbonate de baryte très pur, dont on a souvent besoin dans les analyses quantitatives.

2. Acétate de baryte. (V. Anal. qualit.)

PRÉPARATION. — On dissout du carbonate de baryte pur dans de l'acide acétique un peu étendu, on filtre et on évapore à cristallisation.

ESSAIS. — La dissolution étendue d'acétate de baryte ne doit pas se troubler par l'azotate d'argent; pour le reste, c'est comme avec le chlorure de baryum.

USAGES. — On se sert de l'acétate de baryte, au lieu du chlorure de baryum, pour précipiter l'acide sulfurique, lorsqu'on ne veut pas introduire de chlorure métallique dans la liqueur, ou s'il faut transformer la base en acétate. Comme on l'emploie du reste rarement, il vaut mieux le conserver en cristaux.

3. Carbonate de baryte. (V. Anal. qualit.)

4. Chlorure de strontium.

La préparation au moyen de la célestine ou de la strontianite se fait comme celle du chlorure de baryum. Les cristaux purs obtenus sont dissous pour l'usage dans de l'alcool à 96 pour 100, on filtre la dissolution et on la conserve pour l'usage.

USAGES. — La solution alcoolique de chlorure de strontium sert à transformer les sulfates alcalins en chlorures, si l'on ne veut introduire dans le liquide aucun sel insoluble dans l'alcool.

5. **Chlorure de calcium.** (V. *Anal. qualit.*)

6. **Sulfate de magnésie.** (V. *Anal. qualit.*)

Il sert à précipiter l'acide phosphorique et l'acide arsénique de leurs dissolutions aqueuses. On prépare à cet effet une dissolution de 1 partie de sulfate de magnésie cristallisé, 1 partie de sel ammoniac pur, 8 parties d'eau et 4 parties de solution d'ammoniaque; après avoir laissé reposer quelques jours, on filtre. — Pour abrégé nous appellerons souvent cette dissolution *mixture magnésienne*.

C. SELS DES OXYDES DES MÉTAUX LOURDS.

§ 63.

1. **Sulfate de protoxyde de fer.** (V. *Anal. qualit.*)

2. **Perchlorure de fer.** (V. *Anal. qualit.*)

3. **Acétate d'urane.**

PRÉPARATION. — On chauffe de la pechblende finement pulvérisée avec de l'acide azotique étendu, on sépare par filtration de la partie non dissoute, on précipite par l'acide sulfhydrique le plomb, le cuivre et l'arsenic: on filtre, on évapore à siccité, on traite par l'eau et on sépare par filtration des oxydes insolubles de fer, de cobalt et de manganèse. La dissolution laisse cristalliser de l'azotate d'urane, que l'on purifie par de nouvelles cristallisations et que l'on chauffe ensuite jusqu'à ce qu'une petite portion de l'oxyde d'urane se réduise; on chauffe la masse rouge jaunâtre avec de l'acide acétique, on filtre et on laisse cristalliser. Les cristaux sont de l'acétate d'urane et les eaux-mères renferment l'azotate qui pourrait encore exister (*Wertheim*).

— La préparation est plus facile avec l'uranate de soude, préparé en fabrique. On en fait digérer une partie avec 2 parties d'acide acétique de densité 1,058, puis au bout de quelque temps on ajoute 28 parties d'eau, on chauffe, on filtre, on évapore et on laisse cristalliser. Dans les dernières eaux-mères, renfermant l'acétate de soude, on précipite l'oxyde d'urane avec l'ammoniaque.

Comme l'urane est un métal très cher, on réunit les résidus pour en refaire de l'acétate. A cet effet on précipite dans les liquides rassemblés tout l'urane par le phosphate de soude, on lave le précipité par décantation, on y ajoute le phosphate d'urane qu'on pourrait avoir mis de côté, on dissout dans l'acide chlorhydrique, on verse du perchlorure de fer jusqu'à ce qu'un essai donne avec le carbonate d'ammoniaque un précipité brun, on étend d'eau et on ajoute un excès de dissolution de carbonate de soude cristallisé à la liqueur, qui doit contenir un excès suffisant d'acide chlorhydrique. De cette façon, tout l'acide phosphorique s'est précipité à l'état de phosphate basique de peroxyde de fer, tandis que l'oxyde d'urane reste en dissolution dans le bicarbonate de soude. On filtre, on lave, on acidifie la liqueur avec de l'acide chlorhydrique, on chauffe pour chasser complètement l'acide

carbonique et l'on précipite l'oxyde d'urane à chaud avec l'ammoniaque. Après lavage, on dissout dans l'acide acétique. (*Reichard* (*)).

ESSAIS. — La solution d'acétate d'urane, acidifiée par l'acide chlorhydrique, ne doit pas être changée par l'acide sulfhydrique ; le carbonate d'ammoniaque y produit un précipité, qui se dissout complètement dans un excès du précipitant. — Un essai additionné d'un peu d'acide sulfurique doit rougir par une goutte de solution de permanganate de potasse (absence de sel de protoxyde d'urane).

USAGES. — Dans beaucoup de cas on emploiera l'acétate d'urane pour précipiter et doser en poids l'acide phosphorique et l'acide arsénique.

4. **Azotate d'argent.** (V. *Anal. qualit.*)
5. **Acétate de plomb.** (V. *Anal. qualit.*)
6. **Bichlorure de mercure.** (V. *Anal. qualit.*)
7. **Protochlorure d'étain.** (V. *Anal. qualit.*)
8. **Chlorure de platine.** (V. *Anal. qualit.*)

Il est bon, dans les analyses quantitatives, de savoir au moins d'une manière approximative la quantité de platine contenue dans le chlorure. Je recommande de donner à la solution une concentration telle que 10 ou 20 CC. renferment 1 gramme de métal.

9. **Chlorure double de palladium et de sodium.** (V. *Anal. qualit.*)

B. RÉACTIFS POUR LES ANALYSES EN POIDS PAR LA VOIE SÈCHE.

§ 64.

1. **Carbonate de soude pur, anhydre.** (V. *Anal. qualit.*)
2. **Carbonate de potasse et de soude.** (V. *Anal. qualit.*)
3. **Hydrate de baryte.** (V. *Anal. qualit.*)
4. **Azotate de potasse.** (V. *Anal. qualit.*)
5. **Azotate de soude.** (V. *Anal. qualit.*)
6. **Borax** (fondu).

On chauffe du borax cristallisé (voy. la préparation dans l'*Analyse qualitative*) dans une capsule en platine ou en porcelaine, jusqu'à ce qu'il ne boursoufle plus ; on broie la masse poreuse et l'on chauffe la poudre dans un creuset de platine jusqu'à ce qu'elle soit fondue en un liquide clair, que l'on verse sur des tessons de porcelaine. Il vaut mieux fondre le borax sur une toile en fils de platine, en dirigeant sur lui la flamme du chalumeau à gaz ; on recueille les gouttes fondues dans une capsule en platine. On conserve le verre de borax dans un flacon en verre bien bouché. Comme il faut

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 416.

toujours chauffer de nouveau le verre de borax avant de s'en servir, afin d'être bien sûr qu'il est complètement privé d'eau, on fera bien en général de ne le préparer que lorsqu'on en aura besoin.

USAGES. — Il sert à chasser au rouge l'acide carbonique et d'autres acides volatils.

7. Sulfate acide de potasse.

PRÉPARATION. — On remue 87 parties de sulfate neutre de potasse (préparation, V. *Anal. qualit.*) dans un creuset de platine avec 49 parties d'acide sulfurique monohydraté; on chauffe au rouge faible, jusqu'à ce que la masse soit limpide comme de l'eau, et on la coule dans une capsule en platine reposant sur de l'eau froide ou sur un fragment de porcelaine, on concasse et on conserve pour l'usage.

USAGES. — Il sert à désagréger certains composés naturels d'alumine ou d'oxyde de chrome. Pour nettoyer les creusets de platine, on emploie le sel moins pur, résidu de la préparation de l'acide azotique.

8. Sulfate acide de soude.

PRÉPARATION. — Comme pour le bisulfate de potasse, avec 71 parties de sulfate neutre de soude pur et 49 parties d'acide sulfurique monohydraté pur.

USAGES. — Il sert comme celui de potasse; mais il faut le substituer à celui-ci, par exemple dans la désagrégation des émeris et des composés alumineux analogues, parce que la cristallisation de l'alun rendrait l'analyse plus difficile (*L. Schmidt*).

9. Fluorhydrate de fluorure de potassium,

PRÉPARATION. — Dans une capsule en porcelaine, on neutralise en chauffant une quantité déterminée d'acide fluorhydrique avec du carbonate de potasse pur ou de l'hydrate de potasse, on y ajoute une quantité d'acide fluorhydrique égale à celle déjà employée et l'on évapore à siccité. Ordinairement on prépare le réactif au moment de s'en servir: si l'on voulait le conserver, il faudrait faire usage de vases en gutta-percha.

ESSAIS. — La solution doit rester limpide avec l'acide sulfhydrique, l'ammoniaque, l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque, le carbonate d'ammoniaque et le phosphate d'ammoniaque avec addition d'ammoniaque.

USAGES. — C'est un moyen précieux de désagrégation pour certains minéraux difficiles à attaquer, par exemple le minerai d'étain, le fer chromé (*Gibbs*).

10. Fluorhydrate de fluorure d'ammonium.

PRÉPARATION. — On ajoute (le mieux dans une capsule en platine) de l'ammoniaque jusqu'à forte réaction alcaline dans de l'acide fluorhydrique ou aussi dans de l'acide hydrofluosilicique, on laisse reposer quelque temps à une douce chaleur, on filtre si c'est nécessaire et on évapore à siccité dans une capsule en porcelaine. La moitié de l'ammoniaque se dégage et il reste du fluorhydrate de fluorure d'ammonium. — Si l'on veut conserver le produit, il faut faire usage de vases en gutta-percha.

ESSAIS. — Comme pour le sel de potassium. — En outre, en chauffant sur une lame de platine, il ne doit pas y avoir de résidu (il faut chauffer à l'air libre ou sous une bonne cheminée d'appel).

USAGES. — On l'emploie avec avantage, au lieu de l'acide fluorhydrique, pour désagréger les silicates.

11. Carbonate d'ammoniaque (solide).

PRÉPARATION (V. *Anal. qualit.*). — Il sert à transformer les sulfates alcalins acides en sulfates neutres. Il faut faire bien attention qu'en le chauffant dans une capsule en platine il doit totalement se vaporiser.

12. Azotate d'ammoniaque.

PRÉPARATION. — On neutralise de l'acide azotique pur avec du carbonate d'ammoniaque pur : on chauffe, on rend légèrement alcalin avec de l'ammoniaque, on filtre, si c'est nécessaire, et l'on fait cristalliser. On fond les cristaux obtenus dans une capsule en platine, on verse la masse fondue sur un tessou de porcelaine, on la casse encore chaude en petits morceaux, que l'on conserve dans un vase en verre bien fermé.

ESSAI. — Chauffé au rouge dans une petite capsule en platine, il ne doit pas laisser de résidu.

USAGES. — C'est un agent d'oxydation quand on veut éviter les sels fixes, par exemple pour changer le plomb en oxyde, brûler le charbon.

13. Chlorhydrate d'ammoniaque.

PRÉPARATION et ESSAIS. (V. *Anal. qualit.*)

USAGES. — Le sel ammoniac est fréquemment employé pour transformer en chlorures (avec dégagement d'ammoniaque et d'eau) les oxydes et les acides métalliques : par exemple, l'oxyde de plomb, de zinc, d'étain, l'acide arsénique, l'acide antimonique, etc. Comme beaucoup de chlorures métalliques sont volatils, soit par eux-mêmes, soit avec l'aide des vapeurs de sel ammoniac, ils peuvent être complètement éliminés en les chauffant au rouge avec un excès de sel ammoniac, et beaucoup de combinaisons de ces oxydes, par exemple les antimoniates alcalins, peuvent être par ce moyen facilement et promptement analysées. — Le sel ammoniac peut encore servir à transformer en chlorures différents sels des autres acides, par exemple quelques sulfates alcalins.

14. Hydrogène.

PRÉPARATION. — On traite du zinc granulé par de l'acide sulfurique étendu. — Pour enlever les traces de gaz étrangers qui pourraient s'y trouver mélangés, on peut le faire passer d'abord à travers une dissolution de bichlorure de mercure, puis à travers une dissolution de potasse. On le dessèche s'il le faut au moyen du chlorure de calcium ou de l'acide sulfurique concentré. — Si le zinc est neuf, on fera bien, pour activer le dégagement de gaz, de verser quelques gouttes de chlorure de platine dans le flacon à dégagement.

ESSAIS. — L'hydrogène pur n'a pas d'odeur ; il brûle avec une flamme in-

colore et à peine visible. La flamme écrasée par une capsule en porcelaine n'y doit rien déposer que de l'eau pure (sans réaction acide).

USAGES. — Il sert à réduire à l'état métallique des oxydes, des chlorures, des sulfures, etc., et pour préserver du contact de l'oxygène atmosphérique certains corps, comme des sulfures qu'il faut calciner.

15. Chlore.

PRÉPARATION. (V. *Anal. qualit.*) — On le dessèche et on le purifie en le faisant passer à travers des tubes en U renfermant des fragments de peroxyde de manganèse, puis dans un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique concentré (ou bien dans un tube à chlorure de calcium).

USAGES. — Il sert surtout pour faire des chlorures, et dès lors pour séparer ceux qui sont volatils de ceux qui ne le sont pas ; en outre, on l'emploie pour séparer et doser indirectement le brome et l'iode, et perchlorurer les chlorures inférieurs.

C. RÉACTIFS POUR LES ANALYSES VOLUMÉTRIQUES.

§ 65.

Je réunis sous ce titre les préparations les plus essentielles servant à obtenir et à essayer les liqueurs employées dans les analyses volumétriques, surtout celles des substances dont il n'a pas été question dans les sections B et A, ou pour lesquelles il y aura quelque chose d'important à ajouter relativement à la préparation ou aux essais.

1. Acide oxalique cristallisé pur.

L'acide oxalique cristallisé a été choisi par *F. Mohr* comme base de l'alcalimétrie et de l'acidimétrie. Il peut en outre servir à fixer le titre des dissolutions de permanganate de potasse, car 1 équivalent de ce sel est nécessaire pour transformer complètement 5 équivalents d'acide oxalique en acide carbonique ($Mn^{2}O^{7} + 2.SO^{5} + 5.C^{2}O^{3} = 2.MnO,SO^{5} + 10.CO^{2}$). Dans tous les cas on fait usage de l'acide pur cristallisé, dont la formule est $C^{2}O^{3}, HO + 2Aq$, et par conséquent l'équivalent égal à 65.

On le prépare en faisant digérer et en agitant dans un ballon avec de l'eau distillée tiède de l'acide oxalique du commerce réduit en poudre, et en proportion telle, qu'il reste une notable quantité d'acide non dissous (*Mohr*) ; on filtre et on laisse cristalliser par un refroidissement rapide. On laisse égoutter les cristaux sur un filtre, on les étend sur du papier buvard, on les laisse parfaitement sécher à la température ordinaire (encore pas trop élevée), en les garantissant de la poussière. On peut aussi les presser entre des feuilles de papier à filtre qu'on renouvelle jusqu'à ce qu'on ne remarque plus trace d'humidité.

ESSAIS. — Les cristaux d'acide oxalique ne doivent pas être le moins du monde effleuris, ce qui peut déjà arriver à 20° et dans l'air sec ; leur dissolution dans l'eau doit être parfaitement limpide, et chauffés sur une capsule en platine ils ne doivent laisser aucun résidu fixe et non combustible (carbonate de chaux, carbonate de potasse, etc.). Si l'acide purifié par une

première cristallisation n'offrait pas ces caractères, il faudrait faire cristalliser une seconde fois. On opère avec une concentration telle, qu'au commencement il ne cristallise que 10 à 20 pour 100 de l'acide dissous, on met de côté le produit de cette première cristallisation qui contient les sels étrangers, puis on évapore les eaux-mères, et les cristaux sont plus purs.

2. Teinture de tournesol.

PRÉPARATION. — Pendant assez longtemps et au bain-marie, on fait digérer 1 partie de tournesol du commerce avec 6 parties d'eau, on partage le liquide bleu en 2 parties; on sature dans une moitié l'alcali libre en remuant à plusieurs reprises et jusqu'à ce que la couleur passe au rouge, avec une baguette en verre trempée dans de l'acide sulfurique étendu. On mélange avec l'autre moitié bleue; on ajoute 1 partie d'alcool concentré et on conserve la teinture ainsi préparée dans un petit flacon non bouché et incomplètement rempli, en le préservant de la poussière. Dans un vase fermé, la liqueur ne tarderait pas à se décolorer.

ESSAIS. — Pour essayer la teinture de tournesol, on en verse dans 100 centimètres cubes d'eau, de façon à leur donner une coloration bleue bien nette, on partage en deux parties; dans l'une on met le moins possible d'un acide étendu, dans l'autre une trace de lessive de soude. Si la première moitié se colore en rouge et l'autre en bleu net, la teinture est bonne; il n'y domine ni acide ni base.

3. Permanganate de potasse (caméléon).

PRÉPARATION. — On mélange 8 parties de pyrolusite aussi pure que possible et en poudre fine avec 7 parties de chlorate de potasse, on y ajoute dans un vase en fonte peu profond la dissolution très concentrée de 10 parties d'hydrate de potasse (KO,HO) ou 37 parties d'une lessive de potasse de densité 1,27 (celle qu'on emploie dans les analyses organiques), on évapore à siccité en remuant constamment; on introduit le résidu, avant qu'il devienne humide, dans un creuset de fer ou de Hesse, et l'on chauffe au rouge sombre en remuant avec une tige ou une spatule en fer, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau et que toute la masse soit légèrement rouge. On retire le creuset du feu et l'on jette la masse poreuse dans une bassine en fer. — Si l'on fait usage d'hydrate de potasse solide, on le fera fondre d'abord avec le chlorate de potasse, puis on le mélangera avec l'oxyde de manganèse. — Quand la masse poreuse aura été réduite en poudre grossière, on la jettera par portions dans une marmite en fer, où l'on aura porté à l'ébullition 100 parties d'eau, et, en remplaçant l'eau qui part par vaporisation, on y fera passer un courant de gaz acide carbonique (*Mülder*). La couleur vert foncé du manganate de potasse prend bientôt la teinte rouge-violet foncé du permanganate, en même temps qu'il se dépose de l'hydrate de peroxyde de manganèse. — Quand on juge la transformation complète, on laisse déposer; dans un essai limpide qu'on porte à l'ébullition on fait encore passer de l'acide carbonique. Si le liquide reste clair, l'opération est terminée; dans le cas contraire, on la continue plus longtemps.

La nouvelle méthode de *Stædeler* conduit plus rapidement au but.

Dans un ballon on ajoute à la masse fondue et pulvérisée d'abord son propre poids d'eau pour bien l'humecter, puis on y verse une nouvelle quantité d'eau égale et l'on y fait passer un courant de chlore en agitant fréquemment, jusqu'à ce que la couleur verte ait été remplacée par une couleur rouge pure. On étend de quatre fois le volume d'eau et on laisse déposer. Dans ce procédé la quantité de permanganate obtenue est plus grande dans la proportion de 2 à 3, parce qu'il ne se précipite pas d'oxyde de manganèse ; mais (si la matière fondue renferme un excès d'hydrate de potasse) il peut se faire du chlorate de potasse qui rend plus difficile la préparation des cristaux purs.

On décante maintenant la solution rouge et limpide, obtenue par l'un ou l'autre des procédés, on lave le dépôt par décantation, on évapore jusqu'à cristallisation le liquide réuni aux eaux de lavage et on laisse refroidir. Les eaux-mères, par une nouvelle évaporation, donnent encore des cristaux ; mais la dernière eau-mère, renfermant beaucoup de chlorure de potassium, ne peut plus servir qu'à préparer du peroxyde de manganèse. — Si les cristaux ne sont pas assez purs, on pourra les faire cristalliser une seconde fois. On les débarrasse des eaux-mères en les mettant sur une plaque de gypse.

S'il fallait filtrer une solution de permanganate, on le ferait sur de l'amiante, du fulmi-coton, du sable calciné ou de la laine de verre.

4. Sulfate double d'ammoniaque et de protoxyde de fer. ($\text{FeO}, \text{SO}^5 + \text{AzH}^4\text{O}, \text{SO}^5 + 6\text{Aq}$).

Ce sel double, non efflorescent et non peroxydable, est recommandé par *F. Mohr* pour établir le titre du caméléon.

Dans 2 parties d'eau on verse peu à peu 1 partie d'acide sulfurique concentré et pur. On pèse ou l'on mesure en volume deux parties égales de cet acide étendu. On chauffe l'une avec un léger excès de petites pointes de Paris bien exemptes de rouille, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus ou presque plus d'hydrogène : on neutralise l'autre partie à chaud avec du carbonate d'ammoniaque qu'on ajoute peu à peu en forme de poudre grossière, jusqu'à ce que la liqueur soit neutre. On filtre la solution de fer, en ayant soin d'y ajouter, au moment de la filtration, quelques gouttes d'acide sulfurique étendu et, s'il le faut, on filtre aussi la solution ammoniacale, mais dans un vase séparé, et on lui ajoute aussi un peu d'acide sulfurique pour qu'elle ait une réaction acide. On mélange les deux liquides chauds dans une capsule en porcelaine et on remue jusqu'à refroidissement. Après avoir laissé reposer quelques heures, on ramasse la poudre cristalline blanc-bleuâtre sur un entonnoir, relié à l'appareil à succion, on enlève l'eau-mère par succion, et on lave de même avec une petite quantité d'esprit-de-vin, formé de 2 parties d'alcool et 1 partie d'eau. On sèche sur du papier à filtre sans chauffer, jusqu'à ce que la poudre cristallisée glisse comme du sable fin et sec sur un verre de montre sans y adhérer. On conserve pour l'usage dans un flacon bien bouché.

L'équivalent du sel (196,04) est presque égal à sept fois celui du fer (28). La dissolution de ce sel acidulée avec de l'acide sulfurique ne doit pas rougir par le sulfocyanure de potassium.

5. Iode pur.

PRÉPARATION. — On broie de l'iode du commerce avec $\frac{1}{6}$ de son poids d'iodure de potassium, on sèche la masse dans un grand verre de montre dont les bords sont bien rodés, en chauffant sur un bain de sable ou une plaque de fer, et aussitôt que les vapeurs violettes apparaissent, on couvre avec un second verre de montre. On continue à chauffer jusqu'à ce que tout l'iode soit volatilisé et on le conserve dans un flacon en verre bien bouché. Le chlore et le brome, qui se trouvent souvent dans l'iode du commerce combinés au potassium, restent dans la capsule avec l'excès d'iodure. Pour préparer de grandes quantités d'iode pur, il vaut mieux chauffer dans une assiette en porcelaine et recueillir les vapeurs dans un grand entonnoir fixé sur les bords de l'assiette avec une bande de papier collé.

ESSAIS. — L'iode ainsi purifié, chauffé dans un verre de montre, ne doit pas laisser de résidu fixe.

USAGES. — L'iode pur sert à fixer le titre en iode des dissolutions de ce métalloïde dans l'iodure de potassium, employées dans beaucoup d'analyses volumétriques.

6. Iodure de potassium.

Il vaut mieux se le procurer dans le commerce que le préparer soi-même en petite quantité. Parmi les nombreux modes de préparation, je préfère, quand il s'agit des analyses, celui de *Federking* perfectionné par *Baup*, parce qu'on obtient un produit exempt d'acide iodique.

ESSAIS. — On met un peu du sel dans de l'acide sulfurique étendu. L'iodure pur se dissout lentement et sans coloration; s'il y a de l'iodate de potasse, le liquide se colore en brun par de l'iode mis en liberté ($KI + HO, SO^3 = KO, SO^3 + HI$ et $IO^3 + 5.HI = 5.HI + 6.I$, qui restent en dissolution dans l'acide iodhydrique). — Dans une dissolution d'un second essai, on verse de l'azotate d'argent tant qu'il se forme un précipité, on ajoute un excès d'ammoniaque, on agite, on filtre et on sursature le liquide avec de l'acide azotique; s'il se forme un précipité cailleboté, c'est que l'iodure renferme du chlore. Le sulfate de potasse se reconnaîtra avec le chlorure de baryum après addition d'un peu d'acide chlorhydrique.

USAGES. — L'iodure de potassium sert d'abord de dissolvant à l'iode dans la préparation des liqueurs titrées, ensuite on l'emploie pour absorber le chlore libre. Dans ce dernier cas chaque équivalent de chlore met en liberté un équivalent d'iode, qui reste en dissolution dans l'excès d'iodure. — Pour ce dernier usage l'iodure de potassium doit être exempt d'iodate et de carbonate de potasse; de petites traces de chlorure de potassium ou de sulfate de potasse sont sans inconvénients. — Si l'on veut faire une dissolution d'iodure de potassium d'une force connue, il faut déshydrater le sel avant de le peser. Pour cela on le pulvérise et on le chauffe à 180° jusqu'à ce que le poids soit constant. Si l'on dépassait la température de 200° , il y aurait à craindre la formation d'iodate de potasse (*Petterson*).

7. Acide sulfureux.

PRÉPARATION. — On sature l'eau distillée avec le gaz obtenu au moyen de

la tournure de cuivre et de l'acide sulfurique anglais (*V. Anal. qualit.*), et l'on conserve la solution dans de petits flacons en verre (des fioles à médecine) bien bouchés, que l'on prend les uns après les autres pour l'usage.

Cette dissolution concentrée sert à faire la solution étendue employée dans le dosage de l'iode par la méthode de *Bunsen*.

8. Acide arsénieux.

L'acide arsénieux, que l'on trouve dans le commerce en gros morceaux porcelaniques à l'extérieur et souvent vitreux à l'intérieur, est en général tout à fait pur. On l'essaye en le chauffant dans un tube ouvert aux deux bouts, pour qu'il puisse s'y établir un faible courant d'air. L'acide pur doit se volatiliser sans résidu, et le sublimé doit se détacher du tube complètement. S'il y a un résidu non volatil, qui devienne noir quand on le chauffe dans un courant d'hydrogène, c'est que l'acide arsénieux renferme de l'oxyde d'antimoine et ne peut pas servir pour les analyses. En outre on dissout 10 grammes environ de l'acide à essayer dans une lessive de soude, et on y ajoute 1 ou 2 gouttes d'acétate de plomb. S'il se produit une coloration brune, c'est que l'acide arsénieux contient du sulfure d'arsenic, et il ne peut pas être employé.

L'acide arsénieux, sous forme d'arsénite de soude, sert au dosage de l'acide hypochloreux, du chlore libre, de l'iode, etc.

9. Chlorure de sodium.

On emploie de préférence le sel gemme pur. Sa dissolution aqueuse doit être limpide et ne se troubler ni par l'oxalate d'ammoniaque, ni par le phosphate de soude, ni par le chlorure de baryum. — Si l'on voulait préparer soi-même du chlorure de sodium pur, on emploierait de préférence la méthode de *Marguerite*, qui consiste à faire passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux jusqu'à saturation dans une dissolution concentrée de sel de cuisine ordinaire : on rassemble sur un entonnoir les petits cristaux de chlorure de sodium qui se sont déposés, on les laisse bien égoutter, on les lave avec de l'acide chlorhydrique, et enfin on dessèche le sel dans une capsule en porcelaine, jusqu'à ce que tout l'acide chlorhydrique soit chassé : les eaux-mères qui contiennent un peu de gypse, de chlorure de magnésium, etc., peuvent remplacer, dans la préparation de l'acide chlorhydrique, une quantité équivalente de l'eau nécessaire.

USAGES. — Le chlorure de sodium sert à précipiter l'argent dans le dosage volumétrique de ce métal, et à titrer la dissolution d'argent employée au dosage du chlore. — D'ordinaire on a soin de le fondre avant de le peser. Il faut opérer cette fusion avec précaution et ne pas la pousser trop loin, car la flamme du gaz peut agir sur le sel et faire dégager de l'acide chlorhydrique, tandis qu'il se forme un peu de carbonate de soude.

10. Argent métallique.

Il n'est chimiquement pur que lorsqu'il a été obtenu par une réduction convenable de son chlorure pur; l'argent granulé des ateliers d'affinage n'est jamais pur, il contient toujours au moins 1/1000 de cuivre. Sous le

nom d'argent chimiquement pur, les affineurs en livrent en feuilles, qu'il pourra être commode au chimiste d'employer.

On n'a besoin que de petites quantités d'argent chimiquement pur pour en faire une dissolution étendue, employée au dosage de l'argent. Pour le dosage du chlore on peut prendre l'argent granulé ordinaire, car le titre de la dissolution doit toujours de préférence être bien établi après la préparation au moyen du chlorure de sodium pur.

D. RÉACTIFS POUR LES ANALYSES ORGANIQUES ÉLÉMENTAIRES

§ 66.

1. Oxyde de cuivre.

PRÉPARATION. — On prend de la limaille de cuivre préalablement calcinée dans un moufle ; on la remue avec de l'acide azotique pur dans une capsule en porcelaine, de façon à faire une bouillie épaisse ; quand l'effervescence est passée, on chauffe modérément au bain de sable et on laisse complètement dessécher. On retire le sel basique vert et on le chauffe dans un creuset de Hesse au rouge faible, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide hypoazotique ; on s'en assure par l'odeur, mais mieux encore en mettant un peu de la poudre noire dans un tube à essais que l'on ferme avec le doigt et que l'on chauffe au rouge, puis on regarde dans le tube suivant la longueur. On facilite la décomposition du sel qui est dans le creuset, en le remuant de temps en temps avec une baguette en verre. Lorsque le creuset est à moitié refroidi, on réduit en poudre fine l'oxyde aggloméré en le broyant dans un mortier en cuivre ou en porcelaine, on le passe à travers un tamis métallique et on le met dans un flacon en verre bien bouché. Il est bon de laisser une petite portion de l'oxyde dans le creuset pour le soumettre de nouveau à une forte chaleur : on concasse en petits morceaux cette partie fortement agglomérée et on la conserve dans cet état.

L'oxyde de cuivre doit être une poudre dense, lourde, noire foncée, sableuse au toucher. Chauffé au rouge dans un tube de verre difficilement fusible et avec un courant d'air, il ne doit donner ni vapeurs acides : acide hypoazotique, acide sulfurique, acide chlorhydrique, acide sélénieux (*Violette*), ni acide carbonique (parcelles de charbon ou poussières mélangées) : il ne doit rien céder à l'eau. L'oxyde fortement calciné est dur et noir cendré.

USAGES. — L'oxyde de cuivre sert à oxyder le carbone et l'hydrogène des matières organiques. Il se transforme suivant les circonstances en oxydure ou en métal, en cédant une partie ou la totalité de son oxygène. Celui qui est fortement calciné est très commode pour l'analyse des liquides volatils.

N. B. L'oxyde qui a déjà servi n'est pas hors d'usage : il suffit de le traiter de nouveau par l'acide azotique, etc. S'il renfermait des sels alcalins, on le ferait préalablement digérer avec de l'acide azotique très étendu froid et on le laverait avec de l'eau.

2. Chromate de plomb.

PRÉPARATION. — On précipite par un léger excès de bichromate de potasse une dissolution filtrée d'acétate de plomb, acidifiée légèrement avec de l'acide acétique, on lave le précipité par décantation, puis à la fin on le lave *complètement* en le plaçant dans une chausse en toile. On le dessèche, on en remplit un creuset de Hesse et on chauffe au rouge vif, jusqu'à ce que la masse soit fondue. On verse le sel sur une plaque en pierre ou en fer, on concasse et on broie, on passe à travers un tamis fin et on conserve la poudre pour l'usage.

ESSAIS. — Le chromate de plomb forme une poudre lourde, d'un brun jaune sale. Il ne doit pas dégager d'acide carbonique quand on le chauffe au rouge (ce qui indiquerait qu'il renferme des matières organiques, de la poussière, etc.), et il ne doit rien céder à l'eau.

USAGES. — Il sert, comme l'oxyde de cuivre, à brûler les matières organiques. Il se change alors en oxyde de chrome et en chromate basique de plomb. Il subit lui-même et seul cette décomposition, avec dégagement d'oxygène quand on le chauffe au-dessus de son point de fusion. C'est parce que le chromate de plomb fond au rouge, qu'il est préférable à l'oxyde de cuivre pour oxyder les substances difficilement combustibles.

N. B. Le chromate qui a déjà servi peut encore être employé une seconde fois. Il suffit de le faire fondre de nouveau (après un lavage préalable, si cela est nécessaire). — S'il a servi deux fois, on le réduit en poudre, on l'humecte avec de l'acide azotique, on le dessèche, on le chauffe au rouge et on le fond. De cette façon le chromate de plomb peut toujours servir de nouveau (*Vohl* *).

3. Oxygène.

PRÉPARATION. — On pulvérise 100 grammes de chlorate de potasse avec 5 grammes de peroxyde de manganèse en poudre fine, on met le mélange dans une cornue non tubulée, qui devra être au plus remplie à moitié, et on la chauffe d'abord doucement, puis peu à peu plus fortement sur un feu de charbon. Aussitôt que le sel commence à fondre, on tourne légèrement la cornue pour que le contenu se chauffe bien uniformément; bientôt le dégagement d'oxygène commence, et (avec les proportions indiquées entre le chlorate et l'oxyde de manganèse) il se continue régulièrement et rapidement.

Quand on juge que l'air est chassé, on adapte au col de la cornue, au moyen d'un petit bout de tube en caoutchouc, un tube de verre assez large, qu'on introduit dans l'ouverture inférieure du gazomètre, laquelle doit être suffisante pour laisser facilement couler l'eau chassée par le gaz. On continue à chauffer jusqu'à ce que le dégagement du gaz cesse complètement.

100 grammes de chlorate donnent environ 27 litres d'oxygène.

L'oxygène ainsi préparé est humide et peut renfermer des traces d'acide carbonique et de chlore. Il faut le dessécher et lui enlever ces gaz étrangers avant d'en faire usage pour les analyses élémentaires.

(* *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CVI, 127.

Pour cela on le fait passer, au sortir du gazomètre, d'abord dans un tube à boules de *Liebig* rempli d'une solution de potasse de densité 1,27, ensuite dans des tubes en U contenant de la chaux sodée en grains et enfin, suivant les circonstances, dans d'autres tubes renfermant soit du chlorure de calcium, soit de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré.

ESSAIS. — Il faut que l'oxygène dirigé sur une allumette offrant un point en ignition la rallume aussitôt; il ne doit troubler ni l'eau de chaux, ni la dissolution d'azotate d'argent.

4. Chaux sodée.

PRÉPARATION. — On prépare d'abord, comme cela est indiqué dans l'*Analyse qualitative*, avec du carbonate de soude cristallisé du commerce, une lessive de soude caustique, on prend sa densité; avec un certain poids de cette lessive, on éteint de la bonne chaux caustique, en choisissant des proportions telles que, pour 1 partie de soude hydratée dans la lessive, il y ait 2 parties de chaux anhydre; on évapore à siccité dans un vase en fer, on chauffe le résidu dans un creuset de fer ou de Hesse, on maintient quelque temps au rouge faible et on réduit la masse encore chaude en poudre fine, en la concassant et la passant à travers un tamis, dont les trous ont 5 millimètres de diamètre. En passant la poudre grossière ainsi obtenue à travers un second tamis dont les trous ont 2 millimètres, on obtient de la chaux sodée de deux grosseurs de grains différentes, que l'on conserve chacune dans deux flacons bien fermés.

ESSAIS. — La chaux sodée ne doit pas faire trop d'effervescence quand on verse sur elle un excès d'acide chlorhydrique étendu, et surtout elle ne doit pas dégager d'ammoniaque lorsqu'on la chauffe au rouge avec du sucre pur.

USAGES. — La chaux en grains plus gros sert parfaitement pour absorber l'acide carbonique; la chaux en grains sablonneux est employée pour l'analyse des substances organiques azotées. Nous expliquerons plus loin la théorie de ce dernier usage.

5. Cuivre métallique.

Il sert, dans les analyses des substances azotées, à réduire les composés nitreux qui pourraient se former.

On l'emploie soit en tournure ou soit en spirales faites avec du fil un peu gros, ou en bandelettes minces. On donne aux spirales de 7 à 10 centimètres de longueur, et un diamètre qui leur permette d'entrer dans le tube à combustion. — Pour avoir du cuivre métallique sans poussière et sans couche d'oxyde, on le chauffe d'abord au rouge dans un creuset au contact de l'air, jusqu'à ce que la surface soit oxydée; on le place ensuite dans un tube en verre ou en porcelaine, dans lequel on fait passer un courant continu d'hydrogène sec, et que l'on chauffe au rouge quand on a chassé tout l'air atmosphérique du tube et de l'appareil à dégagement. Si l'on chauffe trop tôt, il pourrait y avoir une explosion qui ne serait peut-être pas sans danger.

6. Potasse.

a. Lessive de potasse.

On la prépare, d'après la méthode indiquée dans l'Analyse qualitative pour la lessive de soude, avec de la potasse purifiée et au moyen d'un lait de chaux (pour 1 partie de potasse on prend 12 parties d'eau, et il faut environ $\frac{2}{3}$ de partie de chaux; celle-ci est éteinte avec environ 3 fois son poids d'eau chaude). On évapore rapidement dans un vase en fer la lessive obtenue, de façon à lui donner la densité 1,27; on la verse encore chaude dans un flacon que l'on bouche bien, et pour l'usage on soutire le liquide clair qui est au-dessus du dépôt.

b. Hydrate de potasse (ordinaire).

On se sert de l'hydrate de potasse que l'on trouve en petits bâtons dans le commerce. — Si l'on voulait le préparer soi-même, on évaporerait dans une capsule en argent, sur un bon feu, la lessive préparée en (a), jusqu'à ce que l'hydrate restant soit épais comme de l'huile et dégage des vapeurs blanchâtres; on verserait la masse fondue sur une lame de fer poli et l'on concasserait en morceaux que l'on conserverait dans des vases en verre bien bouchés.

c. Hydrate de potasse (purifié par l'alcool). V. Anal. qualit., § 34, b.

USAGES. — La lessive sert à absorber et par suite à doser l'acide carbonique. Dans beaucoup de cas il faut, outre l'appareil rempli de la dissolution, s'aider d'un tube plein de morceaux d'hydrate de potasse. L'hydrate, purifié par l'alcool et par conséquent exempt de sulfate de potasse, sert à doser le soufre dans les substances organiques.

7. Chlorure de calcium.

a. Chlorure purifié desséché.

PRÉPARATION. — On fait digérer avec de l'eau chaude le résidu de la préparation de l'ammoniaque, formé de chlorure de calcium basique: ou bien on fait une dissolution de chlorure brut, en traitant par l'acide chlorhydrique ordinaire du carbonate ou de l'hydrate de chaux. Si c'est nécessaire, on fait digérer quelque temps avec de l'hydrate de chaux, de façon que le liquide soit fortement alcalin, et on ajoute du sulfure de calcium, assez pour qu'après un temps assez long le liquide filtré ne soit ni précipité ni bruni par le sulphydrate d'ammoniaque. On filtre, on rend légèrement acide avec l'acide chlorhydrique, on évapore dans une capsule en porcelaine, on sépare par filtration le peu de soufre qui se dépose, on évapore à siccité dans une capsule en porcelaine, et on expose pendant quelques heures au bain de sable le résidu à une température assez élevée (environ 200°). La masse poreuse blanche ainsi obtenue a pour composition $\text{CaCl} + 2\text{Aq}$.

b. Chlorure brut fondu.

PRÉPARATION. — On fait digérer la solution impure obtenue en (a) avec un léger excès d'hydrate de chaux; on neutralise exactement avec de l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité dans une marmite en fer, on fond le résidu dans un creuset de fer ou de llesse, on coule la masse fondue, on la concasse et on la garde dans des flacons en verre bien bouchés.

USAGES. — Le chlorure de calcium brut fondu sert à dessécher les gaz

humides; le chlorure purifié est employé dans les analyses élémentaires pour absorber et doser l'eau provenant de l'hydrogène des substances. Sa dissolution ne doit pas avoir de réaction alcaline.

8. Bichromate de potasse.

On purifie celui du commerce en le faisant cristalliser plusieurs fois, jusqu'à ce qu'un essai dissous dans l'eau donne avec le chlorure de baryum un précipité qui se redissolve complètement dans l'acide chlorhydrique pur.

On emploie ce sel, parfaitement privé d'acide sulfurique, pour oxyder les matières organiques dans lesquelles on veut doser le soufre. Pour d'autres usages, par exemple, pour doser le carbone en chauffant les substances avec le bichromate et l'acide sulfurique, on peut se servir du sel purifié par une seule nouvelle cristallisation.

CHAPITRE III

FORMES ET COMBINAISONS DES CORPS

SOUS LESQUELLES ON LES SÉPARE LES UNS DES AUTRES ET SOUS LESQUELLES
ON LES PÈSE

§ 67.

De même qu'on ne peut pas entreprendre d'analyse qualitative sans savoir l'action des réactifs sur les différents corps, de même on ne peut pas faire d'analyse quantitative avant de connaître parfaitement les combinaisons dans lesquelles on doit faire entrer les éléments, pour les séparer les uns des autres et en déterminer le poids. Cela suppose premièrement la connaissance des propriétés des combinaisons, secondement leur composition. Parmi les propriétés il faut toujours considérer l'action des dissolvants, celle de l'air et de la chaleur. — En général on peut dire qu'un composé se prête d'autant mieux aux dosages en poids, qu'il est plus insoluble et plus inaltérable à l'air ou à une haute température.

La composition d'un corps peut être donnée en centièmes ou d'après la formule atomique : ce dernier moyen a l'avantage de rappeler plus facilement la composition des composés qu'on rencontre le plus fréquemment. Dans ce qui va suivre, les compositions seront indiquées dans la première colonne en signes chimiques, dans la deuxième en équivalents ($H = 1$), et enfin dans la troisième en centièmes. — Au point de vue de la composition, une combinaison est d'autant plus convenable pour le dosage, que le corps à déterminer y entre dans une plus faible proportion, parce qu'alors toute

faute dans l'opération, perte, incertitude dans la pesée, se partageant sur la masse totale, est moins sensible sur la portion à doser. Ainsi, abstraction faite de toute autre considération, le sel double de platine et d'ammoniaque est plus convenable que le sel ammoniac pour doser l'azote, parce que 100 parties du premier ne renferment que 6,27 d'azote, tandis qu'il y en a 26,2 p. dans 100 du second.

Supposons donc que nous analysons une substance azotée et que, par un travail bien conduit, nous trouvons 1,000 gr. de sel double de platine et d'ammoniaque sur 0,500 gr. de matière; 100 parties du sel de platine renferment 6,295 d'azote, ou 0,06295 pour 1 partie. Les 0,06295 gr. d'azote sont fournis par 0,3 de substance; 100 parties de celle-ci renferment donc 20,98 d'azote.

Nous recommandons la même analyse en transformant l'azote en sel ammoniac. Un travail rigoureux nous donnera pour 0,500 de substance 0,2599 de sel ammoniac, correspondant à 0,06295 d'azote ou 20,93 pour 100. — Admettons maintenant que dans chacune des deux opérations nous ayons une perte de 10 milligrammes : dans le premier cas nous ne trouverons pas 1,000 gr., mais 0,990 gr. de sel de platine = 0,06232 d'azote, d'où 20,77 pour 100 d'azote dans la substance; la perte est donc de 20,983 moins 20,770 ou 0,213. Au lieu de 0,2599 de sel ammoniac nous n'en aurons, d'après notre supposition, que 0,2299, donnant 0,0603 d'azote. Cela ne correspond qu'à 20,10 pour 100 d'azote; la perte est ici de 0,880.

La même erreur produit donc sur le dosage de l'azote une perte de 0,213 dans un cas, tandis que dans l'autre elle monte à 0,880.

Après ces généralités nous allons indiquer les combinaisons des corps simples qui remplissent le mieux ces conditions; on comprend cependant que nous n'indiquerons pas toutes celles qui pourraient servir aux dosages, mais seulement celles qui sont préférables et auxquelles on a le plus souvent recours dans la pratique. — Au point de vue où nous nous plaçons, nous ferons connaître les caractères extérieurs des substances à l'état où l'on doit les obtenir dans les analyses, et quant aux propriétés, nous ne nous occuperons que de celles qui auraient quelque intérêt pour le but que nous nous proposons.

A. FORMES ET COMBINAISONS DES BASES SOUS LESQUELLES ON LES SÉPARE OU SOUS LESQUELLES ON LES DOSE

BASES DU PREMIER GROUPE

§ 68.

1. Potasse.

Les composés les plus convenables pour peser la potasse sont :

Le *sulfate de potasse*, l'*azotate de potasse*, le *chlorure de potassium*, le

chlorure double de potassium et de platine. On la sépare quelquefois sous forme de *fluosilicure de potassium.*

a. Le **SULFATE DE POTASSE**, obtenu par une cristallisation non troublée, forme le plus souvent de petits prismes durs, rhombiques droits, parfois sous forme de cristaux combinés offrant l'aspect de pyramides à six faces ; dans les analyses, c'est une masse saline blanche. Il se dissout assez difficilement dans l'eau (1 partie exige 10 parties d'eau à 12°) ; il est pour ainsi dire insoluble dans l'alcool pur, mais celui qui contient de l'acide sulfurique en dissout un peu (Exp. n° 6). Il ne change pas les couleurs végétales ; il est inaltérable à l'air. Les cristaux décrépitent au feu en abandonnant un peu d'eau (mécaniquement interposée) ; si on les laisse sécher longtemps, la décrépitation est moins forte. A une forte chaleur rouge, le sel fond sans se vaporiser ni se décomposer. Mais en l'évaporant au rouge blanc, il se volatilise un peu de sulfate de potasse et un peu d'acide sulfurique, de sorte que le résidu est alcalin (*Al. Mitscherlich, Boussingault*). Chauffé au rouge avec un excès de sel ammoniac, le sulfate de potasse se change en chlorure de potassium en formant une sorte d'écume, et la transformation est complète si l'on renouvelle l'action du sel ammoniac plusieurs fois (*H. Rose*).

COMPOSITION :

KO.	47,13	. . .	54,09
SO ³	40,00	. . .	45,91
	87,13		100,00

Le bisulfate de potasse ($\text{KO}, \text{SO}^3 + \text{HO}, \text{SO}^3$), que l'on obtient toujours en évaporant à siccité le sulfate neutre avec de l'acide sulfurique libre, est facilement soluble dans l'eau et fusible à une température peu élevée ; au rouge il perd la moitié de son acide sulfurique avec son eau basique, toutefois assez difficilement, et l'élimination n'est complète qu'en le soumettant assez longtemps à une température rouge intense. Mais en le chauffant dans une atmosphère de carbonate d'ammoniaque (ce qu'on obtient facilement en jetant de temps en temps des petits morceaux de carbonate d'ammoniaque pur dans le creuset rouge contenant le sel et en le refermant avec le couvercle), le sel acide passe promptement et facilement à l'état neutre. La transformation est achevée quand le sel, auparavant facilement fusible, est redevenu dur et solide au rouge faible.

b. L'**AZOTATE DE POTASSE** cristallise ordinairement en longs prismes striés. Dans les analyses on l'obtient en masse blanche ; il se dissout facilement dans l'eau. Dans l'alcool absolu il est pour ainsi dire insoluble, et il est difficilement soluble dans l'esprit-de-vin ordinaire. — Il n'altère pas les matières colorantes végétales et n'éprouve aucun changement à l'air. Si on le chauffe, il fond bien au-dessous du rouge sans modification et sans perte de poids ; si l'on élève de plus en plus la température, il se transforme d'abord en azotite de potasse avec dégagement d'oxygène, et au rouge vif il se change en potasse caustique avec dégagement d'oxygène et d'azote. Chauffé au rouge avec du sel ammoniac, ou dans un courant d'acide chlorhydrique sec, il se change complètement et facilement en chlorure de potassium. Évaporé à plusieurs reprises avec un excès d'acide oxalique, il

passe tout entier à l'état d'oxalate de potasse et, traité de même (4 à 6 fois) par l'acide chlorhydrique, il se change complètement en chlorure de potassium.

COMPOSITION :

KO	47,13	46,58
AzO ⁵	54,04	53,42
	<hr/>		<hr/>
	101,17		100,00

c. Le CHLORURE DE POTASSIUM cristallise en cubes, souvent allongés en forme de prismes, rarement en octaèdres; dans les analyses on l'obtient soit sous la première forme, soit en masse cristalline. Il se dissout facilement dans l'eau, mais moins bien dans l'acide chlorhydrique étendu; il est à peine soluble dans l'alcool absolu et l'est très difficilement dans l'esprit-de-vin. Il est neutre aux couleurs végétales, inaltérable à l'air. Sous l'action de la chaleur, il décrépité (à moins qu'il n'ait été longtemps desséché) en perdant un peu d'eau (mécaniquement interposée); au rouge sombre, il fond sans changement et sans perte de poids. A une plus haute température, il se volatilise en donnant des vapeurs blanches, et cela d'autant plus difficilement que l'on empêche plus complètement l'accès de l'air (Exp. n° 7). Évaporé à plusieurs reprises avec une dissolution d'acide oxalique en excès, il se change en oxalate de potasse; avec un excès d'acide azotique, il passe facilement et complètement à l'état d'azotate de potasse. En le chauffant au rouge avec de l'oxalate d'ammoniaque, il se forme du carbonate de potasse et du cyanure de potassium en quantité très notable.

COMPOSITION :

K	59,15	52,46
Cl	55,46	47,54
	<hr/>		<hr/>
	74,59		100,00

d. Le CHLORURE DOUBLE DE PLATINE ET DE POTASSIUM se présente tantôt en petits octaèdres jaune rougeâtre, tantôt en poudre jaune citron. Il se dissout difficilement dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude; il est à peine soluble dans l'alcool absolu et l'est très difficilement dans l'alcool aqueux. 1 partie du sel exige 12 085 parties d'alcool absolu, 5775 parties d'alcool à 76 pour 100, 1053 parties d'alcool à 55 pour 100 (Exp. n° 8 a). La présence de l'acide chlorhydrique libre augmente beaucoup la solubilité (Exp. n° 8 b). Il se dissout complètement dans la potasse caustique en un liquide jaune; il est inaltérable à l'air et à 100°. Au rouge vif tout le chlore combiné au platine se dégage, et il reste du platine métallique et du chlorure de potassium; cependant, même après une longue fusion, il reste un peu de chlorure double non décomposé. — Si l'on chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène ou avec addition d'un peu d'acide oxalique, la décomposition est facile et complète. — Suivant *Andrews*, le chlorure de platine et de potassium, desséché à une température notablement supérieure à 100°, contiendrait encore 0,0055 de son poids d'eau.

COMPOSITION :

K.	39,15. . .	16,03	KCl	74,59. . .	30,56
Pt.	98,59. . .	40,59	PtCl ²	169,51. . .	69,44
3Cl	105,58. . .	45,58		<u>244,10</u>	<u>100,00</u>
	<u>244,10</u>	<u>100,00</u>			

e. Le fluosiliciure de potassium (hydrofluosilicate) forme un précipité transparent, irisé, quand on mêle une dissolution d'un sel de potasse avec de l'acide hydrofluosilicique : le précipité est plus abondant et se dépose complètement si l'on ajoute au liquide un volume égal d'alcool. Après filtration, lavage avec de l'alcool faible et dessiccation, on obtient une poudre blanche et dure. Il se dissout difficilement dans l'eau froide, bien plus facilement dans l'eau chaude, pas ou très peu dans un mélange de parties égales d'eau et d'esprit-de-vin fort : mais il se dissout bien davantage quand il y a une quantité notable d'acide libre, surtout de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique. Si à la dissolution aqueuse bouillante on ajoute de la lessive de potasse, il se fait une double décomposition suivant l'équation : $KFl, SiFl^2 + 2.HO, KO = 3.KFl + SiO^2 + 2.HO$; à la place d'un liquide acide on a un liquide neutre (principé sur lequel repose le dosage volumétrique de la potasse, par *Stolba*). L'hydro-fluosilicate de potasse fond au rouge naissant, il laisse dégager du fluorure de silicium gazeux et il reste du fluorure de potassium.

§ 69.

2. Soude.

En général la soude est pesée sous forme de :

Sulfate de soude, azotate de soude, chlorure de sodium ou carbonate de soude. On la sépare de la potasse, surtout à l'état de *chlorure double de platine et de sodium*, et d'autres corps sous forme de *fluosiliciure de sodium* (hydro-fluosilicate de soude).

a. Le sulfate de soude neutre anhydre est une poudre blanche ou une masse blanche très friable. Il se dissout facilement dans l'eau, peu dans l'alcool absolu, un peu plus en présence de l'acide sulfurique libre, plus facilement dans l'alcool aqueux (Exp. n° 9). Il est sans action sur les couleurs végétales ; il attire lentement l'humidité de l'air (Exp. n° 10). Il ne change pas à une faible chaleur ; au rouge intense il fond sans décomposition et sans perte de poids. Chauffé au blanc, il diminue de poids par suite de la volatilisation d'une partie du sel non décomposé et d'un peu d'acide sulfurique (*Al. Mitscherlich, Boussingault*). — Il se comporte avec le sel ammoniac en excès comme le sulfate de potasse.

COMPOSITION :

NaO.	31,04	. . .	45,69
SO ³	40,00	. . .	56,31
	<u>71,04</u>	. . .	<u>100,00</u>

Le sulfate acide de soude ($NaO, SO^5 + HO, SO^3$), que l'on obtient toujours en évaporant le sulfate neutre avec un excès d'acide sulfurique, fond facile-

ment. On peut par le même procédé que pour le bisulfate de potasse le ramener à l'état neutre.

b. L'AZOTATE DE SOUDE cristallise en rhomboédres tronqués. Dans les analyses, il vaut mieux l'amener à la forme de masse saline amorphe. — Il se dissout facilement dans l'eau. Il est pour ainsi dire insoluble dans l'alcool absolu : l'alcool aqueux en prend à peine. Il est sans action sur les couleurs végétales. Dans les circonstances ordinaires, il est inaltérable à l'air ; quand celui-ci est très humide, il absorbe de l'eau. Il fond bien au-dessous du rouge sans décomposition (Exp. n° 11) ; à une plus haute température, il est décomposé comme l'azotate de potasse (§ 68. b). Chauffé au rouge avec du sel ammoniac, ou dans un courant de gaz acide chlorhydrique, ou évaporé avec une dissolution d'acide oxalique ou d'acide chlorhydrique, il se comporte comme le sel de potasse correspondant. La transformation par l'acide chlorhydrique aqueux se fait plus facilement que celle de l'azotate de potasse, c'est-à-dire à la suite d'une évaporation moins souvent répétée (*Baumbauer*) (*).

COMPOSITION :

NaO	51,04	. . .	56,48
AzO ³	54,04	. . .	65,52
	<hr/>		<hr/>
	85,08		100,00

c. Le CHLORURE DE SODIUM cristallise en cubes, en octaèdres ou en pyramides carrées creuses (trémies). Dans les analyses il s'offre fréquemment en masse amorphe. Il se dissout facilement dans l'eau, moins facilement dans l'acide chlorhydrique aqueux ; l'alcool absolu le dissout à peine et l'alcool aqueux difficilement. 100 parties d'alcool à 75 pour 100 prennent 0,7 p. à la température de 15° (*Wagner*). Il n'agit pas sur les couleurs végétales. Dans l'air un peu humide il attire lentement de l'eau (Exp. n° 12). Il décrépite au feu lorsqu'il n'a pas été desséché longtemps ; cela est produit par de l'eau mécaniquement interposée. Au rouge, il fond sans décomposition ; chauffé à blanc (et déjà au rouge clair dans un vase ouvert), il se volatilise en fumées blanches (Exp. n° 15). Sous l'action de la flamme d'un carbure d'hydrogène, le chlorure de sodium fondu donne de l'acide chlorhydrique et un peu de carbonate de soude. Évaporé avec de l'acide oxalique ou de l'acide azotique ou calciné avec de l'oxalate d'ammoniacque, il se comporte comme le chlorure de potassium.

COMPOSITION :

Na	25,04	. . .	59,58
Cl	35,46	. . .	60,62
	<hr/>		<hr/>
	58,50		100,00

d. Le CARBONATE DE SOUDE anhydre est une poudre blanche ou une masse blanche friable. Il se dissout facilement dans l'eau, mais moins bien dans l'ammoniacque aqueuse (*Margueritte*) ; l'alcool ne le dissout pas. Il a une forte réaction alcaline ; il attire lentement l'humidité de l'air. Chauffé au rouge

(* *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXVIII, 213.

modéré jusqu'au commencement de fusion, il perd à peine de son poids ; mais la perte devient sensible si la fusion se prolonge (Exp. n° 14).

COMPOSITION :

NaO.	51,04	58,52
CO ²	22,00	41,48
	55,04	100,00

e. Le CHLORURE DOUBLE DE PLATINE ET DE SODIUM cristallise avec 6 équivalents d'eau (NaCl, PtCl² + 6Aq) en prismes jaune clair, transparents, aussi facilement solubles dans l'eau que dans l'alcool.

f. Le FLUOSILICIURE DE SODIUM (hydrofluosilicate de soude) ressemble pour ses propriétés au sel analogue de potasse : il a une composition analogue et se comporte de même avec les alcalis. Il est seulement bien plus soluble dans l'eau et dans l'eau alcoolisée.

§ 70.

3. Ammoniaque.

Les combinaisons qui permettent le plus facilement de peser l'ammoniaque sont :

Le *chlorhydrate d'ammoniaque* et le *chlorure double de platine et d'ammonium*. A la place de ce dernier on pèse fréquemment le *platine métallique* qu'on obtient par sa calcination.

Dans certaines circonstances, on mesure le volume d'azote que dégage l'ammoniaque décomposée, et fréquemment aussi on sature avec un acide titré l'alcali mis en liberté.

a. Le CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE cristallise en cubes, en octaèdres, mais le plus fréquemment en cristaux groupés en barbe de plume. Dans les analyses on lui donne toujours la forme de masse saline blanche. Il se dissout facilement dans l'eau, très difficilement dans l'alcool. Il n'agit pas sur les couleurs végétales et ne s'altère pas à l'air. En évaporant au bain-marie une dissolution de sel ammoniac, elle perd un peu d'ammoniaque et devient légèrement acide. La perte de poids qui en résulte est insignifiante (Exp. n° 15). A 100° le sel ammoniac ne perd rien ou presque rien de son poids (Exp. n° 15). A une température plus élevée il se volatilise facilement sans décomposition.

COMPOSITION :

AzH ⁴	18,04.	33,72		AzH ³	17,04.	31,85
Cl.	55,46.	66,28		ClH	36,46.	68,15
	55,50	100,00			55,50	100,00

b. Le CHLORURE DOUBLE DE PLATINE ET D'AMMONIAQUE est tantôt une poudre lourde jaune citron, tantôt il forme des cristaux petits, octaédriques, durs, d'une couleur jaune vif. Il se dissout difficilement dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude. 1 partie du sel exige pour se dissoudre 26535 parties d'alcool absolu, 1406 parties d'alcool à 76 pour 100, 665 p. d'alcool à 55 pour 100. La présence d'un acide libre augmente beaucoup sa

solubilité (Exp. n° 16). Il est inaltérable à l'air et à 100°; entre 100 et 125° il perd encore un peu d'eau. Au rouge il laisse dégager du chlore et du chlorhydrate d'ammoniaque et le platine reste sous forme de masse poreuse (éponge de platine). Si l'on chauffe un peu rapidement, des parcelles de platine sont entraînées par la vapeur et elles platinisent le couvercle du creuset dans lequel on opère. (Voy. au § 89. a. les propriétés du platine métallique.)

COMPOSITION :

AzH ⁴ . . .	18,04 . . .	8,09	AzH ⁴ Cl. . .	53,50 . . .	23,99
Pt . . .	98,59 . . .	44,21	PtCl ² . . .	169,51 . . .	76,01
3Cl . . .	106,38 . . .	47,70			
	<hr/>			<hr/>	
	225,01	100,00		225,01	100,00
AzH ⁵ . . .	17,04 . . .	7,64	Az . . .	14,04 . . .	6,295
ClH. . .	36,46 . . .	16,55	H ⁴ . . .	4,00 . . .	1,794
PtCl ² . . .	169,51 . . .	76,01	Cl ⁵ . . .	106,58 . . .	47,702
	<hr/>		Pt . . .	98,59 . . .	44,209
	225,01	100,00		<hr/>	
				225,01	100,000

100 parties du sel double correspondent à 11,667 parties d'oxyde d'ammonium.

c. Le gaz AZOTE est incolore, sans odeur et sans saveur : il se mélange à l'air sans coloration, n'a pas d'action sur les couleurs végétales. Son poids spécifique est 0,97157 (celui de l'air étant 1); 1 litre à 0° et à la pression 0,760 pèse 1,25617 gr. Il est très peu soluble dans l'eau : 1 volume d'eau absorbe à 0° et à la pression 0,760 un volume de gaz égal à 0,02033; à 10° 0,01607; à 15° 0,01478 (Bunsen).

BASES DU DEUXIÈME GROUPE

§ 71.

1. Baryte.

Les formes convenables au dosage de la baryte sont :

Le *sulfate de baryte*, le *carbonate de baryte* et le *fluosilicure de baryum*.

a. Le SULFATE DE BARYTE artificiel est une poudre fine, blanche. Fraîchement précipité, il ne se laisse pas séparer facilement par filtration, surtout si la précipitation a été faite à froid et si la liqueur ne renferme ni acide chlorhydrique ni sel ammoniac. Il ne se dissout ni dans l'eau froide, ni dans l'eau chaude (1 p. de sel exige 400000 p. d'eau froide pour se dissoudre). En se précipitant au milieu d'une dissolution, il entraîne facilement d'autres substances contenues dans le liquide, surtout l'azotate de baryte, le chlorure de baryum, le peroxyde de fer, etc. On peut enlever plusieurs de ces impuretés en chauffant le précipité au rouge, l'humectant avec de l'acide chlorhydrique, évaporant de nouveau, puis enfin lavant avec de l'eau. On pourra se débarrasser ainsi, par exemple, des chlorates alcalins; mais on ne pourra pas par ce moyen enlever d'autres sels, comme par

exemple les azotates alcalins (*). Même quand on traite une solution de chlorure de baryum par un excès d'acide sulfurique, le précipité contient des traces de chlorure de baryum dont l'eau bouillante ne peut pas le débarrasser, mais qui sont enlevées par l'acide azotique (*Siegle*). Les acides étendus et froids dissolvent des quantités de sulfate de baryte faibles, il est vrai, mais cependant appréciables; par exemple, 1000 parties d'acide azotique de densité 1,032 dissolvent 0,062 parties de BaO,SO^5 ; les acides concentrés froids en dissolvent bien davantage : ainsi 1000 parties d'acide azotique de densité 1,167 dissolvent 2 parties de BaO,SO^5 (*Galvert*). L'acide chlorhydrique bouillant le dissout aussi d'une manière sensible; ainsi 230 C. C. d'acide chlorhydrique de densité 1,02 maintenus pendant un quart d'heure en ébullition avec 0,679 gr. de sulfate de baryte en prirent 0,048 gr. L'acide acétique est celui qui agit le moins comme dissolvant : 80 C. C. de cet acide de densité 1,02 maintenus un quart d'heure en ébullition avec 0,4 gr. de BaO,SO^5 n'en ont dissous que 0,002 gr. (*Siegle*). Le chlore libre augmente notablement la solubilité du sulfate de baryte (*O. L. Erdmann*). Certains sels diminuent la précipitation de la baryte par l'acide sulfurique : je l'ai déjà constaté depuis longtemps pour le chlorure de magnésium, mais cela est surtout marqué avec l'azotate d'ammoniaque (*Mittentzwey*) et les citrates alcalins (*Spiller*). Dans ce dernier cas l'addition d'acide chlorhydrique détermine la précipitation. — Si le liquide contient de l'acide métaphosphorique, cela peut empêcher complètement ou partiellement la baryte d'être précipitée par l'acide sulfurique; encore le précipité n'est-il pas pur, il contient de l'acide phosphorique (*Scheerer, Rube*). Il se dissout en quantité notable dans l'acide sulfurique concentré, mais il se précipite de nouveau par addition d'eau. — Il est, pour ainsi dire, insoluble dans une solution concentrée (1 : 4) et bouillante d'ammoniaque. — A l'air à 100° et au rouge, il est complètement inaltérable. Calciné au rouge avec du charbon, ou sous l'action des gaz réducteurs à cette même température, il se change en sulfure de baryum d'une façon assez rapide, mais cependant le plus souvent incomplète. Chauffé au rouge avec le sel ammoniac, il est incomplètement décomposé. Les dissolutions froides des bicarbonates alcalins ou du carbonate d'ammoniaque ne décomposent pas, ou, plus exactement, presque pas le sulfate de baryte : les solutions froides des carbonates neutres alcalins fixes ne l'attaquent que peu; enfin celles-ci à l'ébullition, par une action prolongée et répétée, le décomposent complètement (*H. Rose*). Il est facilement décomposé par la fusion avec les carbonates alcalins.

COMPOSITION :

BaO	76,5	. . .	65,67
SO ⁵	40,0	. . .	34,53
	<hr/>		<hr/>
	116,5		100,00

b. Le CARBONATE DE BARYTE artificiel est une poudre blanche. Il se dissout dans 14157 parties d'eau froide et dans 15421 parties d'eau bouillante (Exp.

(*) Dosage de l'acide sulfurique, par *Fresenius. Zeitschr. f. anal. Chem.*, IX, 62.

n° 17). Il se dissout plus facilement dans des solutions de chlorhydrate ou d'azotate d'ammoniaque. L'ammoniaque caustique le précipite de nouveau (mais incomplètement) de ces dissolutions salines. Dans l'eau chargée d'acide carbonique, il se dissout à l'état de bicarbonate. Il est presque complètement insoluble dans l'eau contenant de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque : il faut pour 1 partie de carbonate de baryte environ 141 000 parties de cette eau ammoniacale (Exp. n° 18). Sa dissolution dans l'eau a une légère réaction alcaline. L'acide citrique et les métaphosphates alcalins empêchent ou rendent incomplète la précipitation de la baryte par le carbonate d'ammoniaque. Il est inaltérable à l'air et au rouge. Au feu violent de la forge, il perd lentement tout son acide carbonique, et cela arrive plus facilement si l'on fait agir la vapeur d'eau. Calciné avec du charbon, il donne de la baryte caustique et il se dégage de l'oxyde de carbone.

COMPOSITION :

BaO	76,5	77,67
CO ²	22,0	22,53
	<hr/>		<hr/>
	98,5		100,00

c. Le FLUOSILICIURE DE BARYUM forme de petits cristaux durs et incolores, ou (en général) une poudre cristalline. Il se dissout dans 3800 parties d'eau froide, mais plus facilement dans l'eau chaude (Exp. n° 19). La présence de l'acide chlorhydrique libre augmente beaucoup sa solubilité (Exp. n° 20), ainsi que la présence du chlorhydrate d'ammoniaque (1 partie du fluosiliciure de baryum se dissout dans 428 parties d'une dissolution saturée de sel ammoniac et dans 589 parties de la même solution étendue. *J. W. Mallet*). Il est presque insoluble dans l'alcool hydraté. Il est inaltérable à l'air et à 100°; chauffé au rouge, il se décompose en fluorure de silicium gazeux qui se dégage et en fluorure de baryum qui reste.

COMPOSITION :

BaFl.	87,5	62,72	Ba.	68,5	49,10
SiFl ²	52,0	37,28	Si.	14,0	10,04
	<hr/>		<hr/>	Fl ³	57,0	40,86
	139,5		100,00		<hr/>		<hr/>
					139,5		100,00

§ 72.

2. Strontiane.

La strontiane se dose à l'état de *sulfate* ou de *carbonate*.

a. Le SULFATE DE STONTIANE artificiel est une poudre blanche, tantôt lourde et cristalline, tantôt légère et volumineuse. Il se dissout dans 6895 parties d'eau froide et 9658 parties d'eau bouillante (Exp. n° 21); il est moins soluble dans l'eau contenant de l'acide sulfurique, il en faut de 11 000 à 12 000 parties (Exp. n° 22) : il faut 474 parties d'acide chlorhydrique froid à 8,5 pour 100, 452 parties d'acide azotique froid à 4,8 pour 100, mais 7843 parties d'acide acétique froid à 15,6 pour 10 (Exp. n° 25). Il

se dissout dans les solutions de chlorure de potassium et de chlorure de magnésium en proportion d'autant plus grande que la concentration est plus grande : il se dissout aussi dans les chlorures de sodium et de calcium et en quantité maximum pour une concentration moyenne (*A. Virck*). L'acide sulfurique le précipite de nouveau de ces dissolutions. L'acide métaphosphorique (*Scheerer, Rube*), ainsi que les citrates alcalins, mais pas l'acide citrique libre (*Spiller*), empêchent ou rendent incomplète la précipitation de la strontiane par l'acide sulfurique. Il est presque insoluble dans l'alcool absolu et dans l'alcool hydraté : il est pour ainsi dire insoluble dans une solution bouillante de sulfate d'ammoniaque (1 : 4). Il ne change pas les couleurs végétales. Il est inaltérable à l'air et à la température rouge ; au rouge vif, il fond en perdant un peu d'acide sulfurique (*M. Darmstadt*) ; en le maintenant longtemps au rouge vif, il perd tout son acide sulfurique (*Boussingault*). Chauffé au rouge avec du charbon ou par l'action des gaz réducteurs, il se change en sulfure de strontium. La dissolution des carbonates neutres et des bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque décompose complètement le sulfate de strontiane à la température ordinaire, même en présence d'une quantité notable de sulfates alcalins (*H. Rose*). L'ébullition active la réaction.

COMPOSITION :

SrO	51,75	56,40
SO ⁵	40,00	45,60
	<u>91,75</u>		<u>100,00</u>

b. Le CARBONATE DE STRONTIANE artificiel est une poudre blanche, dure. Il se dissout à la température ordinaire dans 18 045 parties d'eau (Exp. n° 24). La présence de l'ammoniaque diminue la solubilité (Exp. n° 25). Il se dissout assez facilement dans les solutions de sel ammoniac et d'azotate d'ammoniaque, mais il en est de nouveau précipité par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, et cela plus complètement que le carbonate de baryte. L'eau chargée d'acide carbonique le dissout à l'état de bicarbonate, avec une faible réaction alcaline. L'acide citrique et les métaphosphates alcalins empêchent ou rendent incomplète la précipitation de la strontiane par les carbonates alcalins. Il est inaltérable à l'air et au rouge ; à une température plus élevée, il fond et perd peu à peu son acide carbonique. Chauffé au rouge avec du charbon, il donne de la strontiane caustique avec dégagement d'oxyde de carbone.

COMPOSITION :

SrO	51,75	70,17
CO ²	22,00	29,85
	<u>73,75</u>		<u>100,00</u>

§ 73.

3. Chaux.

La chaux est pesée sous la forme de *sulfate*, de *carbonate* ou de *chaux pure* (caustique). Pour lui donner les deux dernières formes on la précipite ordinairement à l'état d'*oxalate*.

a. Le **SULFATE DE CHAUX** anhydre artificiel est une poudre blanche légère. A la température ordinaire, il se dissout dans 450 parties d'eau et à 100 dans 460 parties (*Poggiale*). L'acide chlorhydrique, l'acide azotique, le sel ammoniac, le sulfate de soude, le sel marin augmentent sa solubilité. Il se dissout facilement, au moins d'une façon relative, dans une dissolution d'hyposulfite de soude, surtout à une douce chaleur (*Diehl*), comme aussi dans une dissolution bouillante de sulfate d'ammoniaque (1 : 4). La dissolution aqueuse de gypse ne modifie pas les couleurs végétales. Il est presque insoluble dans l'alcool absolu et dans l'alcool à 90 pour 100. Il attire lentement l'humidité de l'air; il est inaltérable au rouge sombre, fond au rouge blanc et éprouve une perte de poids sensible par suite d'un dégagement d'acide sulfurique (*A. Mitscherlich*) : tout l'acide part quand on maintient longtemps le sel à cette température élevée (*Boussingault*). Chauffé avec du charbon ou sous l'action des gaz réducteurs, il se change en sulfure de calcium. Les dissolutions des carbonates neutres ou des bicarbonates alcalins le décomposent encore plus facilement que le sulfate de strontiane.

COMPOSITION :

CaO	28	. . .	41,18
SO ³	40	. . .	58,82
	68		100,00

b. Le **CARBONATE DE CHAUX**, préparé artificiellement en précipitant une solution calcaire par le carbonate d'ammoniaque, est d'abord un précipité amorphe, volumineux, qui, au bout de quelque temps, se change en une poudre blanche, cristalline, fine, offrant sous le microscope tantôt la forme cristalline du spath calcaire, tantôt celle de l'arragonite. Il se dissout très peu dans l'eau. En le maintenant longtemps en ébullition dans l'eau, celle-ci garde par litre de 0,054 gr. (*A. W. Hofmann*) à 0,036 gr. (*C. Weltzien*) : de sorte qu'une partie de sel exige 28 500 p. d'eau pour se dissoudre. La dissolution a une réaction à peine alcaline. L'eau qui renferme de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque dissout bien moins facilement le carbonate cristallin (Exp. n° 26); 1 partie de carbonate exige environ 65 000 p. d'eau alcaline. Cette dissolution n'est pas précipitée par l'oxalate d'ammoniaque. Le carbonate amorphe est aussi plus insoluble dans l'eau ammoniacale que dans l'eau pure; le sel ammoniac et l'azotate d'ammoniaque augmentent sa solubilité. Il est précipité, et cela plus complètement que le carbonate de baryte, de toutes les dissolutions opérées à l'aide de ces sels par l'ammoniaque et par le carbonate d'ammoniaque. Les sels neutres de potasse et de soude comme aussi les sels neutres solubles de chaux et de magnésie (*Hunt*) favorisent sa solubilité. La précipitation de la chaux par les carbonates alcalins est complètement empêchée ou rendue très incomplète par la présence

des citrates (*Spiller*) ou des métaphosphates alcalins (*Rube*). Dans l'eau chargée d'acide carbonique il se dissout à l'état de bicarbonate. Il est inaltérable à l'air à 100° et au rouge faible : à une température plus élevée il perd peu à peu son acide carbonique, et plus facilement au contact de l'air que lorsqu'on en empêche l'accès. On produit cette décomposition facilement avec le chalumeau à gaz dans un creuset de platine ouvert renfermant le carbonate de chaux (environ 0,5 gr.) à rendre caustique, mais on n'y parvient qu'incomplètement avec la lampe à alcool à double courant d'air (Exp. n° 27). Il perd très facilement tout son acide carbonique, si on le calcine avec du charbon, en même temps qu'il se dégage de l'oxyde de carbone.

COMPOSITION :

CaO	28	. . .	56,00
CO ²	22	. . .	44,00
	50		100,00

c. L'OXALATE DE CHAUX précipité des dissolutions chaudes et concentrées est une poudre blanche, fine, presque insoluble dans l'eau et composée de cristaux excessivement petits. Si l'on regarde l'acide oxalique comme un acide bibasique, la formule chimique est $2\text{CaO}, \text{C}^4\text{O}^6 + 2 \text{Aq}$. Obtenu avec des dissolutions froides et très étendues, il est nettement cristallisé et est un mélange des deux sels $2 \text{CaO}, \text{C}^4\text{O}^6 + 2 \text{Aq}$ et $2 \text{CaO}, \text{C}^4\text{O}^6 + 6 \text{Aq}$ (*Souchay* et *Lenssen*). La présence de l'acide oxalique libre, ou de l'acide acétique, augmente un peu sa solubilité. Les acides forts (chlorhydrique, azotique) dissolvent facilement l'oxalate de chaux : il est précipité de ces dissolutions sans altération par les alcalis, comme aussi par un excès d'oxalates et d'acétates alcalins (pourvu qu'il n'y ait pas une trop grande quantité d'acide libre). Dans les solutions de chlorure de potassium, de chlorure de sodium, de chlorhydrate d'ammoniaque, de chlorure de baryum, de chlorure de calcium et de chlorure de strontium, même quand elles sont chaudes et concentrées, l'oxalate de chaux ne se dissout pas, tandis qu'il se dissout facilement et en quantité notable dans les dissolutions chaudes des sels du groupe de la magnésie. Un excès d'un oxalate alcalin le précipite de nouveau de ces dissolutions (*Souchay* et *Lenssen*). Les citrates (*Spiller*) et les métaphosphates (*Rube*) alcalins empêchent ou rendent incomplète la précipitation de la chaux par les oxalates alcalins. Traité par des dissolutions d'un assez grand nombre de métaux lourds, par exemple de chlorure de cuivre, d'azotate d'argent, etc., l'oxalate de chaux se décompose : il se forme un sel de chaux soluble et un oxalate métallique qui se dépose de suite ou plus tard (*Reynoso*). Il est inaltérable à l'air et à 100° : desséché à cette dernière température, il a toujours la composition suivante (Exp. n° 28, et aussi *Souchay* et *Lenssen*, *Annal. der Chem. und Pharm.*, C. 322):

2CaO	56	. . .	38,56
C ⁴ O ⁶	72	. . .	49,72
2Aq	18	. . .	12,52
	146		100,00

A 205° l'oxalate de chaux perd son eau, sans éprouver de décomposition : à une température encore plus élevée, qui atteint à peine le rouge sombre, il se décompose en oxyde de carbone et carbonate de chaux, sans dépôt de charbon. La poudre, primitivement d'un blanc de neige, prend peu à peu une teinte grise, même quand elle est au plus haut degré de pureté : mais en continuant à chauffer, cette teinte disparaît. Si l'on a de l'oxalate de chaux en morceaux agglomérés, tel qu'on l'obtient par simple dessiccation sur le filtre, on peut, à ce changement de teinte, reconnaître facilement le commencement et la fin de la décomposition. En chauffant avec précaution, le résidu ne contient pas trace de chaux caustique. L'oxalate de chaux hydraté, porté brusquement au rouge sombre, se décompose en donnant un abondant dépôt de charbon. — Calciné au chalumeau à gaz, l'oxalate de chaux se change en chaux caustique.

d. La CHAUX CAUSTIQUE, telle qu'on l'obtient dans les analyses en maintenant au rouge vif pendant assez longtemps le carbonate ou l'oxalate, est une poudre blanche, infusible, inaltérable par la chaleur. Abandonnée à l'air, elle attire l'eau et l'acide carbonique, mais assez lentement pour que cela ne gêne pas dans les pesées exactes (Exp. n° 29). Humectée avec de l'eau, elle se change avec un grand dégagement de chaleur en chaux hydratée qui, par calcination, perd de nouveau et facilement toute son eau. Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu sans effervescence, mais avec dégagement de chaleur.

§ 74.

4. Magnésic.

La magnésic est pesée à l'état de *sulfate*, de *pyrophosphate* ou de *magnésic pure*. Pour la faire passer à l'état de pyrophosphate on la précipite sous forme de *phosphate basique ammoniaco-magnésien*.

a. Le SULFATE DE MAGNÉSIE anhydre est une masse blanche, non transparente. Il se dissout facilement dans l'eau. Il est presque insoluble dans l'alcool absolu ; l'alcool hydraté en prend un peu. Il ne change pas les couleurs végétales. Il attire promptement l'humidité de l'air. Au rouge faible, il n'éprouve pas de décomposition et n'en subit qu'une partielle à une température plus élevée. Dans ce dernier cas il perd une partie de son acide et ne se dissout plus complètement dans l'eau. Avec le chalumeau à gaz on parvient facilement à chasser tout l'acide sulfurique de petites quantités de sulfate (Exp. n° 30). Chauffé au rouge avec le sel ammoniac, il ne se décompose pas.

COMPOSITION :

MgO	20	33,53
SO ⁵	40	66,67
	<hr/>		<hr/>
	60	100,00

b. Le PHOSPHATE BASIQUE AMMONIACO-MAGNÉSIE forme une poudre blanche cristalline. A la température ordinaire il se dissout dans 15 293 parties d'eau froide (Exp. n° 31). Il est bien moins soluble encore dans l'eau ammoniacale : 1000 grammes d'une pareille eau, renfermant 1 p. de solution am-

moniacale pour 3 p. d'eau, n'en dissolvent qu'une quantité correspondant à 0,004 gramme de pyrophosphate (*Kissel*^{*}); il se dissout sensiblement plus quand il y a du chlorhydrate d'ammoniaque; ainsi, dans une expérience de *Kissel*, 1000 grammes d'eau ammoniacale additionnés de 18 grammes de sel ammoniac ont dissous une quantité correspondant à 0,011 gramme de pyrophosphate. Un excès de sulfate de magnésie diminue la solubilité dans l'eau ammoniacale, même en présence du sel ammoniac, de telle façon que dans 1000 grammes de liquide on ne pouvait plus doser la quantité de phosphate ammoniaco-magnésien restant (*Kissel*); le précipité renferme alors un peu d'hydrate ou de sulfate basique de magnésie (*Kubel*^{**}), surtout s'il n'y a pas trop de sel ammoniac et si l'excès de sulfate de magnésie est un peu notable. — Le phosphaté de soude diminue aussi la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien dans l'eau contenant du sel ammoniac et de l'ammoniaque, et cela dans la même mesure que le sulfate de magnésie (*W. Heintz*^{***}). Il se dissout facilement dans les acides, même dans l'acide acétique. Sa composition est exprimée par la formule $2MgO, AzH^4O, PhO^5 + 12Aq$. Desséché à 100°, il perd 10 équivalents d'eau; au rouge toute l'eau part ainsi que l'ammoniaque et il ne reste que $2MgO, PhO^5$. Si l'on chauffe un peu plus fort et si le phosphate ammoniaco-magnésien est pur, il se produit une incandescence qui se propage dans toute la masse, mais sans pour cela changer le poids du résidu. Cette incandescence est gênée et même tout à fait empêchée, si le précipité renferme un peu d'un sel de chaux, ou d'un autre sel magnésien, ou de l'acide silicique. Ce phénomène n'est pas produit par le changement de l'acide phosphorique ordinaire en acide pyrophosphorique, mais par le passage de la substance de l'état ordinaire à l'état amorphe concret (*O. Poda*^{****}). — Si l'on dissout le phosphate ammoniaco-magnésien dans l'acide chlorhydrique étendu ou dans l'acide azotique et si l'on ajoute de l'ammoniaque, ce sel est de nouveau précipité complètement ou, pour parler plus exactement, la précipitation est aussi complète que le permet la solubilité du sel dans un liquide contenant de l'ammoniaque ou de l'ammoniaque avec un sel ammoniacal.

c. Le PYROPHOSPHATE DE MAGNÉSIE est une masse blanche, paraissant quelquefois un peu grisâtre. Il est à peine soluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide azotique. Il est inaltérable à l'air et à la chaleur rouge; à une température très élevée il fond sans décomposition. Au rouge blanc et avec le concours de l'hydrogène, il se forme $3MgO, PhO^5$, en même temps qu'il se dégage PhH^3, Ph et PhO^5 : $3(2MgO, PhO^5) = 2(3MgO, PhO^5) + PhO^5$ (*Struve*^{*****}). Il ne change ni le papier de curcuma humide, ni le papier de tournesol rougi. — Si on le dissout dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide azotique, qu'on ajoute de l'eau, qu'on maintienne quelque temps à l'ébullition et qu'enfin on verse de l'ammoniaque en excès, on obtient un précipité de phosphate double d'ammoniaque et de magnésie qui, chauffé au rouge, ne donne plus autant de $2MgO, PhO^5$ qu'on

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 473.

(**) id. VIII, 123.

(***) id. IX, 16.

(****) id. 1870. XIII, 305.

(*****) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXIX, 349.

en avait primitivement employé. La perte, suivant *Weber*, est de 1,3 à 2,3 pour 100. — Mes expériences (n° 52) le confirment et apprennent en outre dans quelles circonstances la perte est le plus faible. Le pyrophosphate de magnésie est complètement décomposé lorsqu'on le maintient longtemps en fusion avec le mélange des carbonates de potasse et de soude, et l'acide phosphorique passe à l'état d'acide tribasique. Si donc on traite la masse fondue par de l'acide chlorhydrique, qu'on ajoute de l'eau et de l'ammoniaque, en calcinant le précipité on retrouve la quantité première de pyrophosphate employé. — Si l'on évapore à siccité la solution de pyrophosphate de magnésie dans l'acide azotique, il reste un résidu blanc; en chauffant davantage, il devient couleur cannelle en même temps qu'il se dégage des vapeurs nitreuses, et après refroidissement il est blanc jaunâtre. En élevant toujours la température jusqu'au rouge sombre, il se produit une décomposition; il se dégage de nouveau de l'acide hypoazotique et l'on obtient du pyrophosphate magnésien blanc pur. L'abondant dégagement de gaz pourrait pendant l'évaporation occasionner des pertes, si l'on chauffait trop rapidement et sans précaution (*E. Luck*).

COMPOSITION :

PhO ⁵	71,00	. . .	63,96
2MgO	40,00	. . .	36,04
	<hr/>		<hr/>
	111,00		100,00

d. La MAGNÉSIE PURE est une poudre blanche et légère. Elle se dissout dans 85 368 parties d'eau froide et dans la même quantité d'eau bouillante (Exp. n° 52). Les dissolutions ont une faible réaction alcaline. Elle se dissout sans dégagement de gaz dans l'acide chlorhydrique et les autres acides. Elle se dissout en outre facilement dans les dissolutions des sels ammoniacaux neutres, et elle est aussi plus soluble dans les dissolutions de chlorure de potassium et de chlorure de sodium (Exp. n° 54), ainsi que dans celles de sulfate de potasse et de sulfate de soude (*Rob. Warrington*). Elle attire lentement l'acide carbonique et l'humidité de l'air. Elle est inaltérable au rouge vif, et aux plus hautes températures elle ne fond qu'à la surface.

COMPOSITION :

Mg	12	. . .	60,00
O	8	. . .	40,00
	<hr/>		<hr/>
	20		100,00

BASES DU TROISIÈME GROUPE.

§ 75.

1. Alumine.

L'alumine est en général précipitée à l'état d'*hydrate*, parfois à l'état d'*acétate basique* ou de *formiate basique*, et toujours pesée à l'état *pur*.

a. L'HYDRATE D'ALUMINE, fraîchement obtenu en précipitant par un alcali un sel d'alumine, est un précipité transparent qui, séché à 100°, a pour formule Al²O³,3H₂O. Il retient toujours un peu de l'acide auquel l'alumine était

combinée et de l'alcali qu'on a employé pour la précipiter : on ne peut l'en débarrasser que difficilement par des lavages.

L'hydrate d'alumine est insoluble dans l'eau pure, très facilement soluble dans la potasse, la soude et l'éthylamine (*Sonnenschein*); il se dissout difficilement dans l'ammoniaque caustique et pas du tout dans le carbonate d'ammoniaque. La solubilité dans l'ammoniaque caustique est très diminuée par la présence des sels ammoniacaux (Exp. n° 55). L'exactitude de mes recherches à ce sujet, appuyées sur les expériences que j'ai faites lors de la publication de ma première édition, a été pleinement confirmée depuis par un travail de MM. *Malaguti* et *Durocher* (Ann. de chim. et de phys., 5^e série, XVII, 421), ainsi que par de nombreuses expériences faites par M. *J. Fuchs*. Les premières ont montré de plus que, lorsqu'on précipite une dissolution d'alumine par le sulphydrate d'ammoniaque, le liquide filtré même au bout de cinq minutes ne renferme plus d'alumine. — *Fuchs* prétend n'avoir pas vu ce fait se confirmer (Exp. n° 56). — L'hydrate d'alumine, au moment où il vient d'être précipité, se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique et l'acide azotique : mais après filtration, ou bien après être resté déposé longtemps au fond du liquide d'où il a été précipité, il ne se dissout que difficilement dans les mêmes acides et seulement après une longue digestion. Il diminue beaucoup de volume par la dessiccation et forme alors une masse tantôt dure, transparente et jaunâtre, tantôt blanche et terreuse. Par la calcination, il perd son eau, souvent en décrépitant un peu, mais toujours en diminuant considérablement de volume.

L'hydrate d'alumine précipité par le chlorhydrate d'ammoniaque de sa solution dans une lessive de potasse ou de soude est blanc de lait, moins transparent, plus dense, plus facile à laver et bien moins soluble dans l'ammoniaque que le précédent; séché à 100°, il a pour formule $Al_2O_3, 2H_2O$ (*J. Læve*).

b. L'ALUMINE obtenue d'après a. par la calcination de l'hydrate est une masse légère, rude au toucher : si elle a été chauffée au rouge vif, elle forme de petits morceaux durs, agglomérés. Au blanc intense elle fond en un verre incolore. L'alumine calcinée ne se dissout que très difficilement dans les acides étendus : dans l'acide chlorhydrique fumant elle ne se dissout que lentement, mais complètement, par une longue digestion à chaud. Elle se dissout très facilement et très promptement, si on la chauffe d'abord dans un mélange de 8 parties d'acide sulfurique monohydraté et 3 parties d'eau, auquel on ajoute ensuite de l'eau pour dissoudre le sulfate d'alumine formé (*A. Mitscherlich***). Elle est inaltérable quand on la chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène. Fondue avec le sulfate acide de potasse, elle se désagrège au point que le résidu se dissout alors facilement dans l'eau. — En calcinant l'alumine avec du sel ammoniac, il se dégage du chlorure d'aluminium; on ne peut pas toutefois obtenir par ce moyen la volatilisation complète de l'alumine (*H. Rose*). En fondant l'alumine avec dix fois son poids de carbonate de soude, à une très haute température, il se forme de l'aluminate de soude soluble dans l'eau (*R. Richter*). L'alumine pure, placée sur un papier rouge de tournesol humide, ne le ramène pas au bleu.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 350.

(**) *Journ. f. pract. Chem.*, LXXXI, 110.

COMPOSITION :

2Al	27,50	. . .	53,40
3O	24,00	. . .	46,60
	<u>51,50</u>		<u>100,00</u>

c. A une dissolution d'un sel d'alumine si l'on ajoute du carbonate de soude jusqu'à ce que le précipité formé disparaisse à peine encore par l'agitation, puis que l'on verse de l'acétate de soude ou de l'acétate d'ammoniaque en quantité suffisante, et que l'on fasse bouillir quelque temps, alors l'alumine se dépose presque complètement à l'état d'acétate basique sous forme d'un précipité transparent et de telle sorte que, en faisant bouillir le liquide filtré avec de l'ammoniaque et du sel ammoniac, il ne se dépose que des flocons d'hydrate d'alumine que l'on ne pourrait pas peser. Si l'on prend très peu d'acétate de soude, le précipité paraît grumeleux : le liquide filtré renferme dans ce cas de plus grandes quantités d'alumine. Toutefois le précipité ne se laisse ni bien séparer par filtration ni bien laver. On emploie pour cela l'eau bouillante, à laquelle on ajoute un peu d'acétate de soude ou d'acétate d'ammoniaque. Le précipité se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique.

d. En remplaçant les acétates indiqués en c. par les formiates correspondants, on obtient un précipité en flocons volumineux de formiate basique d'alumine, qui peut se laver sans difficulté (*Fr. Schulze**).

§ 76.

2. Oxyde de chrome.

L'oxyde de chrome est en général précipité à l'état d'hydrate, et toujours pesé à l'état pur.

a. Le SESQUIOXYDE DE CHROME HYDRATÉ, obtenu par précipitation des dissolutions vertes de chrome, est un précipité gélatineux gris verdâtre, insoluble dans l'eau, mais qui se dissout facilement à froid dans la lessive de potasse ou dans celle de soude en donnant un liquide vert foncé : il est notamment moins soluble dans l'ammoniaque, qu'il colore en rouge violet clair; avec les acides il donne facilement une dissolution colorée en vert foncé. La présence du sel ammoniac est sans influence sur la solubilité de l'hydrate dans l'ammoniaque. Par l'ébullition tout l'oxyde se dépose de la dissolution dans la potasse ou la soude aussi bien que de la solution ammoniacale (Exp. n° 37). L'hydrate desséché forme une poudre bleu verdâtre, qui perd son eau d'hydratation au rouge faible.

b. Le SESQUIOXYDE DE CHROME, préparé en chauffant l'hydrate jusqu'au rouge foncé, est une poudre vert foncé qui, à une température plus élevée, ne perd plus de son poids et prend une couleur plus claire à la température rouge vif. L'oxyde faiblement calciné est difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique, et ne l'est plus du tout quand il a été fortement chauffé au rouge. Il n'éprouve aucun changement lorsqu'on le calcine avec le sel ammoniac ou dans un courant d'hydrogène. Fondu avec du carbonate de soude et du salpêtre, il se change en chromate de potasse.

(*) *Chem. Centralbl.*, 1861. 3.

COMPOSITION :

2Cr	52,48	. . .	68,62
3O	24,00	. . .	31,58
	<hr/>		<hr/>
	76,48		100,00

BASES DU QUATRIÈME GROUPE.

§ 77.

1. Oxyde de zinc.

Le zinc est pesé sous forme d'*oxyde* ou de *sulfure*. La transformation en oxyde s'obtient en précipitant le zinc à l'état de *carbonate basique de zinc* ou de *sulfure de zinc*, ou aussi par une simple calcination au rouge.

a. Le CARBONATE DE ZINC basique, fraîchement obtenu, est un précipité blanc, floconneux, presque insoluble dans l'eau (1 partie exige 44 600 parties d'eau. Ex. n° 38); il se dissout facilement dans la potasse, la soude, l'ammoniaque, le carbonate d'ammoniaque et les acides. Si l'on fait bouillir les dissolutions dans la lessive de potasse ou dans celle de soude et si elles sont concentrées, elles ne subissent pas d'altération; mais si elles sont étendues, presque tout l'oxyde de zinc se dépose en précipité blanc. Les dissolutions dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque abandonnent aussi l'oxyde de zinc par l'ébullition, surtout si elles sont étendues. Si l'on précipite une dissolution neutre de zinc avec du carbonate de potasse ou de soude, il se dégage de l'acide carbonique, parce que le précipité formé n'est pas ZnO,CO_2 , mais une combinaison d'hydrate d'oxyde de zinc et d'acide carbonique, en proportion variable suivant la concentration du liquide et les conditions de la précipitation. A la faveur de cet acide carbonique libre, une partie de l'oxyde de zinc reste en dissolution, de façon que le liquide filtré à froid donne un précipité avec le sulfhydrate d'ammoniaque. Mais si l'on opère la précipitation à la température de l'ébullition et si l'on fait encore bouillir quelque temps, la précipitation est complète, en ce sens que le sulfhydrate d'ammoniaque ne trouble plus le liquide filtré. Toutefois, en laissant reposer longtemps ces derniers liquides mélangés, il se dépose encore des flocons de sulfure de zinc, mais en si petite quantité qu'on ne peut pour ainsi dire pas les peser. En opérant comme nous venons de le dire, le précipité se laisse complètement débarrasser des alcalis par un lavage à l'eau chaude. — En présence de sels ammoniacaux la précipitation n'est complète, dans les conditions que nous venons d'indiquer, qu'autant que toute l'ammoniaque a été chassée. — Si l'on évapore à siccité, à une douce chaleur, une dissolution d'un sel de zinc additionnée d'un excès de carbonate de potasse ou de soude, et si l'on traite le résidu par de l'eau froide, une notable portion du zinc se dissout à l'état de carbonate de zinc et de potasse : mais si l'on évapore à la température de l'ébullition et si l'on reprend le résidu par de l'eau chaude, la précipitation est complète et telle que nous l'avons indiquée plus haut. — Le carbonate basique de zinc desséché forme une poudre ténue, d'un blanc brillant, qui par la calcination se change en oxyde de zinc.

b. L'oxyde de zinc provenant de la calcination du carbonate est une poudre légère, blanche, mais avec une légère teinte jaunâtre. Il devient jaune par la chaleur et de nouveau blanc par le refroidissement. Avec du charbon, il donne de l'oxyde de carbone et de la vapeur de zinc. Chauffé au rouge dans un courant rapide d'hydrogène, il donne du zinc métallique : mais si le courant gazeux est lent, on a de l'oxyde de zinc cristallisé (*Sainte-Claire Deville*) et une portion du zinc se réduit en vapeur. Il est insoluble dans l'eau et, placé sur un papier de curcuma humide, il ne le brunit pas. Il se dissout facilement dans les acides sans dégagement de gaz. — Chauffé au rouge avec du sel ammoniac, il se transforme en chlorure de zinc fondu, qui se volatilise très difficilement à l'abri de l'air, mais au contraire très facilement et avec des vapeurs de sel ammoniac, si on laisse l'accès de l'air. Chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène avec une quantité suffisante de soufre en poudre, on obtient une quantité de sulfure de zinc correspondant à celle de l'oxyde (*H. Rose*).

COMPOSITION :

Zn	52,53	. . .	80,26
O.	8,00	. . .	19,74
	<hr/>		<hr/>
	40,53		100,00

c. Le sulfure de zinc fraîchement obtenu est un précipité blanc léger, retenant de l'eau. Lorsqu'on le produit, voici (d'après des expériences que j'ai faites *) les phénomènes que l'on observe. Le sulfhydrate d'ammoniaque incolore précipite, mais très lentement, les dissolutions de zinc étendues ; le sulfhydrate jauné ne précipite pas les solutions étendues (1 : 5000). Le sel ammoniac rend la précipitation plus prompte et plus complète. L'ammoniac maintient le précipité un peu plus longtemps en suspension, mais n'a pas d'influence fâcheuse. En se plaçant dans les conditions les plus favorables, le sulfhydrate d'ammoniaque peut précipiter l'oxyde de zinc d'un liquide qui n'en contiendrait que $\frac{1}{800000}$, en supposant qu'on abandonne le tout pendant 24 heures dans un lieu chaud. Le sulfure de zinc hydraté, à cause de sa consistance gélatineuse, bouche facilement les pores du filtre, ce qui fait que le lavage sur le filtre est fort difficile. Pour qu'il le soit moins, on prend de l'eau contenant du sulfhydrate d'ammoniac, à laquelle on ajoute d'abord beaucoup de sel ammoniac, puis un peu moins, puis enfin on n'en met plus du tout (Exp. n° 59). — Le sulfure de zinc hydraté ne se dissout ni dans l'eau, ni dans les alcalis caustiques ou carbonatés, ni dans les sulfures alcalins. Il est facilement dissous et complètement par l'acide chlorhydrique et l'acide azotique, mais extrêmement peu par l'acide acétique. Desséché, il forme une poudre blanche qui, séchée à l'air, a pour formule $3ZnS, 2H_2O$; à 100° , c'est $2ZnS, H_2O$; et à 150° , $4ZnS, H_2O$ (*Souchay*). Au rouge, la totalité de l'eau est chassée. Dans cette dernière opération il se dégage un peu d'acide sulfhydrique et le sulfure de zinc restant renferme de l'oxyde de zinc. En grillant le résidu au contact de l'air et au vif, de petites quantités de sulfure de zinc se changent facilement en oxyde de zinc. Le sulfure de zinc desséché, chauffé au rouge dans un cou-

(*) *Journ. f. pract. Chem.*, LXXXI, 263.

rant d'hydrogène avec du soufre en poudre, se change en sulfure de zinc pur anhydre (*H. Rose*). Celui-ci, maintenu pendant cinq minutes au rouge vif du chalumeau à gaz, ne subit pas de perte de poids appréciable; mais si l'on prolonge l'action de la chaleur longtemps, le poids change d'une façon sensible (*Al. Classen**).

COMPOSITION :

Zn	32,53	. . .	67,03
S.	16,00	. . .	32,97
	<hr/>		<hr/>
	48,55		100,00

§ 78.

Protoxyde de manganèse.

Le manganèse est pesé à l'état d'*oxyde rouge* ou *oxyde salin* ($MnO + Mn^2O^3 = Mn^2O^4$), ou de *sulfure* ou de *sulfate de protoxyde*, ou de *pyrophosphate de protoxyde de manganèse*.—Outre ces combinaisons, il nous faut encore connaître celles sous lesquelles on le précipite pour le doser sous les formes précédentes, savoir : le *carbonate de protoxyde*, l'*hydrate de protoxyde*, le *peroxyde* et le *phosphate double d'ammoniaque et de protoxyde de manganèse*.

a. Le CARBONATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE récemment préparé est un précipité blanc, floconneux, insoluble dans l'eau, un peu moins dans l'eau contenant de l'acide carbonique. Le carbonate de soude ou de potasse n'augmente pas sa solubilité. La dissolution de sel ammoniac le dissout facilement lorsqu'il a été récemment précipité : aussi la précipitation d'une solution de manganèse par le carbonate de soude ou de potasse ne peut être complète en présence du sel ammoniac (ou de tout autre sel ammoniacal) qu'autant que ce dernier est complètement chassé ou décomposé. — À l'état humide et au contact de l'air ou lavé avec de l'eau aérée, surtout en contact avec les carbonates alcalins, le précipité prend peu à peu une teinte d'un blanc brun sale, parce qu'une partie se change en oxyde salin hydraté. En lavant ce précipité (ce qui, même en prolongeant le lavage, n'enlève pas les dernières traces de sels alcalins), l'eau qui passe est souvent trouble. En évaporant à siccité le liquide filtré avec les eaux de lavage, et traitant le résidu par l'eau bouillante, on trouve non dissoutes, à l'état d'hydrate d'oxyde salin (Mn^2O^4), les petites quantités de carbonate de manganèse restées en dissolution et en suspension; — séché par pression, le précipité blanc est $MnO, CO^2 + H_2O$; séché dans le vide, il est $2(MnO, CO^2) + H_2O$ (*Prior***); séché au contact de l'air, il devient blanc sale, à cause d'un mélange avec Mn^2O^4 hydraté. — Chauffé fortement au rouge à l'air, il devient d'abord noir, puis passe à l'état d'oxyde salin brun. Cette transformation exige un certain temps pour s'opérer, et ne doit être considérée comme complète que lorsque deux pesées, entre lesquelles on calcine le précipité de nouveau au contact de l'air, sont parfaitement identiques. En chauffant au rouge dans un courant d'hydrogène le carbonate de manganèse mélangé avec du soufre en poudre, on a du sulfure de manganèse (*H. Rose*).

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 421.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 428

b. Le PROTOXYDE DE MANGANÈSE HYDRATÉ forme, au moment de sa production, un précipité blanc, floconneux, insoluble dans l'eau et dans les alcalis, soluble dans le sel ammoniac et qui devient brun au contact de l'air par suite de sa transformation en oxyde salin hydraté. Desséché à l'air il donne une poudre brune (oxyde salin hydraté) qui, fortement chauffée au rouge, au contact de l'air, passe à l'état d'oxyde salin et, chauffée au rouge avec du soufre dans un courant d'hydrogène, se change en sulfure.

c. L'OXYDE SALIN DE MANGANÈSE ou oxyde rouge, qui est le résultat définitif d'une calcination au rouge vif et au contact de l'air de tous les différents oxydes du manganèse, forme une poudre brune quand il est préparé artificiellement. Chaque calcination lui donne une teinte plus noire, mais son poids ne change pas. Il est insoluble dans l'eau, n'altère pas les couleurs végétales : chauffé au rouge avec du sel ammoniac, il se transforme en chlorure : chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se dissout à l'état de chlorure avec dégagement de chlore ($Mn^2O^4 + 4.ClH = 3.MnCl + Cl + 4.HO$). Chauffé au rouge avec du soufre en poudre dans un courant d'hydrogène, il se change en sulfure (*H. Rose*), dans un courant d'oxygène en sesquioxyle (*Schneider*), et dans un courant d'hydrogène en protoxyde.

COMPOSITION :

3Mn.	82,50	. . .	72,05
40	52,00	. . .	27,95
	<u>114,50</u>		<u>100,00</u>

d. Le PEROXYDE DE MANGANÈSE s'obtient le plus souvent dans les analyses en soumettant à une température sans cesse croissante une dissolution concentrée d'azotate de protoxyde de manganèse. A 140° il se dépose déjà des flocons bruns : à 155° il se dégage beaucoup d'acide azoteux et tout le manganèse se précipite à l'état de peroxyde anhydre. Il est d'un noir brun, il se dépose avec une surface brillante sur les parois des vases, il ne se dissout pas dans l'acide azotique faible et seulement en petite quantité dans le même acide concentré et chaud (*Deville*). Il se dissout dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore et dans l'acide sulfurique avec dégagement d'oxygène. Il n'est pas rare que dans les séparations on obtienne le peroxyde de manganèse à l'état d'hydrate, par exemple lorsqu'on précipite une dissolution d'un sel de protoxyde par de l'hypochlorite de soude ou lorsque, après addition d'acétate de soude, on précipite à chaud avec du chlore. Le précipité noir brun floconneux ainsi obtenu est hydraté et retient toujours de l'alcali, dont on ne peut pas le débarrasser bien complètement dans les lavages.

e. Le SULFURE DE MANGANÈSE obtenu par voie humide est un précipité couleur de chair. Pour l'obtenir il faut tenir compte des remarques que j'ai faites récemment à ce sujet (*). La précipitation se fait mal et incomplètement, si dans une dissolution pure de manganèse on n'ajoute que du sulfhydrate d'ammoniac, qu'il soit incolore ou jaune, tandis qu'elle réussit bien, si l'on ajoute du chlorhydrate d'ammoniac. Même une grande quantité de ce dernier n'empêche pas la précipitation complète, mais elle la ra-

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXII, 265.

lentit sensiblement. — L'ammoniaque libre en petite quantité ne nuit pas, mais si elle est en excès, elle n'est pas favorable à la réaction et empêche la précipitation complète, surtout en présence du polysulfure d'ammonium (*A. Classen* *). Dans tous les cas, avant de filtrer il faut abandonner la liqueur dans un lieu chaud au moins 24 heures et même 48 heures pour les dissolutions très étendues. Comme précipitant, le sulphydrate d'ammoniaque jaune est préférable. En présence du chlorhydrate d'ammoniaque un grand excès de sulphydrate est sans inconvénients. En tenant compte de ces remarques, on peut avec le sulphydrate d'ammoniaque précipiter le manganèse dans des dissolutions qui ne contiennent que $\frac{1}{10000}$ de protoxyde. — Dans certaines circonstances, j'ai remarqué que le sulfure de manganèse hydratique couleur de chair se change en sulfure anhydre vert (**), au milieu même du liquide où il s'est formé. Cela arrive surtout lorsqu'on ajoute d'abord un grand excès de sulphydrate d'ammoniaque à la liqueur : la chaleur favorise la transformation, la présence du sel ammoniac la gêne ou l'empêche. Parfois elle se fait rapidement, d'autres fois il faut attendre longtemps. Ce sulfure de manganèse vu au microscope a la forme bien nettement reconnaissable de lamelles octogonales (*F. Muck* ***). Il se dissout avec dégagement d'acide sulhydrique dans les acides (chlorhydrique, sulfurique, acétique, etc.). Abandonné à l'air à l'état humide ou lavé avec de l'eau aérée, il devient brun ; il se forme alors de l'hydrate d'oxyde salin et un peu de sulfate de protoxyde de manganèse. Aussi pour laver le précipité, on ajoute toujours à l'eau du sulphydrate d'ammoniaque et l'on a soin que le filtre soit rempli autant que possible avec l'eau de lavage. Pour empêcher que le liquide passe trouble à travers le filtre, on ajoute au commencement beaucoup de sel ammoniac, puis de moins en moins, jusqu'à ce qu'on le supprime complètement (Exp. n° 40). — Le précipité mélangé de soufre, calciné au rouge dans un courant d'hydrogène, se change en sulfure anhydre. Si l'on a chauffé au rouge sombre, le produit est vert clair ; mais en chauffant très fort il devient vert foncé et même noir. Ni le sulfure vert ni le sulfure noir n'absorbent rapidement l'oxygène et l'humidité de l'air (*H. Rose*). Le sulfure de manganèse anhydre se dissout aussi facilement dans les acides étendus.

COMPOSITION :

Mn	27,5	. . .	63,22
S	16,0	. . .	56,78
	<hr/>		<hr/>
	43,5		100,00

f. LE SULFATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE ANHYDRE, tel qu'on l'obtient en chauffant le sulfate cristallisé, forme une masse blanche, friable, facilement soluble dans l'eau. Il peut supporter sans se décomposer une température rouge faible ; au rouge vif, il est plus ou moins complètement décomposé en laissant dégager de l'oxygène, de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique anhydre et en donnant pour résidu de l'oxyde salin. Chauffé au

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 370.(**) *Journ. f. pract. Chem.*, LXXXII, 268.(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, N. F., VI, 6.

rouge avec du soufre en poudre dans un courant d'hydrogène, il se change en sulfure (*H. Rose*).

COMPOSITION :

MnO	55,50	47,02
SO ⁵	40,00	52,98
	<hr/>		<hr/>
	75,50		100,00

g. On indiquera au § 109 les propriétés du *pyrophosphate de protoxyde de manganèse* et celles du *phosphate double d'ammoniaque et de protoxyde de manganèse*.

§ 79

5. Protoxyde de nickel.

Le nickel est toujours pesé à l'état de *protoxyde* et de *nickel métallique*, et aussi parfois à l'état de *sulfate de protoxyde* anhydre. Il nous faut en outre parler du *protoxyde hydraté* et du *sulfure*, qui sont les formes sous lesquelles on précipite le nickel.

a. Le PROTOXYDE DE NICKEL HYDRATÉ est un précipité vert pomme, presque complètement insoluble dans l'eau. Obtenu dans une solution de chlorure ou de sulfate de protoxyde de nickel, il conserve des traces de l'acide du sel, même après un lavage prolongé (*Teichmann* *), et il ne se laisse aussi que très difficilement débarrasser des dernières traces d'alcali. Il se dissout assez difficilement dans l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, à moins qu'il n'y ait en présence un sel ammoniacal. La potasse ou la soude précipitent de ces solutions ammoniacales, surtout à chaud, l'hydrate de protoxyde de nickel, et la précipitation est complète. Il est inaltérable à l'air, et chauffé au rouge il se change en protoxyde anhydre.

b. Le PROTOXYDE DE NICKEL est une poudre dont la couleur varie du vert au vert-gris sale. Obtenu en chauffant au rouge l'azotate de protoxyde de nickel, il renferme toujours un peu de peroxyde : ce n'est qu'en chauffant longtemps et au rouge vif qu'on obtient l'oxydure pur, vert (*W. R. Russel* **). Son poids ne change pas par la calcination au rouge à l'air : il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'acide chlorhydrique : il ne change pas les couleurs végétales et, chauffé au rouge avec du sel ammoniac, il se change en nickel métallique (*H. Rose*). Il est également facile à réduire au rouge par un courant d'hydrogène ou d'oxyde de carbone.

COMPOSITION :

Ni	29,5	78,67
O	8,0	21,33
	<hr/>		<hr/>
	37,5		100,00

c. Le NICKEL MÉTALLIQUE, comme on l'obtient dans les analyses en réduisant le protoxyde par l'hydrogène, est une poudre métallique grise, ou bien un métal brillant, blanc d'argent, fondu quand on a fortement élevé la tempé-

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CLVI, 17.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 473.

rature. Chauffé au rouge dans l'hydrogène, le poids ne change pas ; dans l'air il s'oxyde à la surface. Le nickel est attiré par l'aimant ; l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendu le dissolvent lentement ; l'acide azotique de moyenne concentration l'attaque facilement.

d. Le SULFATE ANHYDRE DE PROTOXYDE DE NICKEL, obtenu par évaporation d'une solution de chlorure ou d'azotate, etc., avec l'acide sulfurique, est jaune, soluble dans l'eau en un liquide vert. Le sel hydraté, chauffé avec précaution dans une capsule en platine, peut se déshydrater sans perdre d'acide ; mais au rouge il perd de l'acide, et une coloration noire se produit sur les bords de la masse (*Fr. Gauhe* *).

e. Le SULFURE DE NICKEL hydraté, préparé par la voie humide, est un précipité noir insoluble dans l'eau. Dans sa précipitation il est certaines circonstances auxquelles il faut faire attention et que j'ai étudiées récemment (**). La précipitation ne réussit pas bien, si l'on n'ajoute que du sulfhydrate d'ammoniac à un sel de protoxyde de nickel pur, tandis qu'elle est complète, si l'on y ajoute du sel ammoniac ; même un grand excès de ce dernier est sans inconvénient. Au contraire il faut éviter l'ammoniac libre : aussitôt que cet alcali domine, le nickel reste dissous. Dans ce cas le liquide surnageant paraît brun. On choisira comme précipitant le sulfhydrate d'ammoniac incolore ou jaune pâle, ne contenant pas d'ammoniac libre. Si l'on fait attention à toutes ces précautions et si on laisse reposer 48 heures, le nickel est complètement précipité par le sulfhydrate d'ammoniac dans des dissolutions qui ne renferment que $\frac{1}{800000}$ de protoxyde. Comme le précipité absorbe l'oxygène de l'air pour se changer en sulfate de protoxyde de nickel, on emploiera pour le lavage de l'eau contenant du sulfhydrate d'ammoniac, auquel on ajoutera au commencement beaucoup de sel ammoniac, puis de moins en moins, et on maintiendra le filtre aussi plein que possible (Exp. n° 41). Si la liqueur filtrée est brune, elle renferme encore du sulfure de nickel, qu'on précipite en ajoutant de l'acide acétique et en faisant bouillir longtemps. — Le sulfure de nickel se dissout très peu dans l'acide acétique concentré, un peu plus dans l'acide chlorhydrique, facilement dans l'acide azotique et mieux encore dans l'eau régale. La calcination le change en sulfure anhydre : si l'air intervient, il se forme un composé basique d'oxyde de nickel et d'acide sulfurique. Chauffé au rouge avec du soufre dans un courant d'hydrogène, il donne du sulfure de nickel (Ni_2S) fondu, de couleur jaune pâle et ayant l'aspect métallique. Toutefois sa composition n'est pas constante (*Fr. Gauhe* ***). — Si l'on chauffe à 120° dans un tube scellé à la lampe un sel neutre de protoxyde de nickel avec un excès d'hyposulfite de soude, au bout d'une demi-heure tout le nickel est précipité à l'état de sulfure ($\text{NiCl} + 2(\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2) = \text{NiS} + \text{NaCl} + \text{NaO}, \text{S}^3\text{O}^2$). Celui-ci est vert, inaltérable à l'air ; il peut être lavé avec facilité : l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendus l'attaquent à peine ; en le dissolvant dans l'acide azotique et en évaporant la solution avec de l'acide sulfurique, on le transforme en sulfate de protoxyde (*W. Gibbs* ****).

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 190.

(**) *Journ. f. pract. Chem.*, LXXXII, 257.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 191.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 589.

§ 80.

4. Protoxyde de cobalt.

Les formes les plus convenables au dosage du cobalt sont les suivantes : le *cobalt métallique pur* ou le *sulfate de protoxyde*. Nous donnerons aussi les propriétés de l'*hydrate de protoxyde*, du *sulfure* et de l'*azotite double de cobalt et de potasse*, qui permettent quelquefois de doser le cobalt.

a. HYDRATE DE PROTOXYDE DE COBALT. Si l'on précipite avec de la potasse une dissolution de protoxyde de cobalt, on obtient d'abord un précipité bleu (sel basique) qui passe à l'état d'hydrate rouge clair, par son ébullition avec un excès de potasse à l'abri du contact de l'air ; si au contraire on laisse accès à l'air la couleur est sale d'abord, puis à la fin noire par suite de la transformation en peroxyde d'une partie du protoxyde. Toutefois l'hydrate ainsi obtenu renferme toujours un peu de l'acide du sel et même, après un lavage prolongé avec de l'eau chaude, il reste une partie assez notable de l'alcali employé pour la précipitation. Cependant il n'en résulte pas une erreur qui altère l'exactitude des résultats (*H. Rose, Fr. Gauhe**).

L'hydrate de protoxyde de cobalt est insoluble dans l'eau et dans la lessive étendue de potasse : il se dissout un peu dans la potasse concentrée et facilement dans les sels ammoniacaux. Séché à l'air, il devient brun en absorbant de l'oxygène. Fortement chauffé au rouge, il se change en protoxyde anhydre, quand bien même par ébullition ou par dessiccation à l'air il se serait déjà formé de l'hydrate d'oxyde salin : en sorte que, si l'on opère le refroidissement à l'abri de l'air, par exemple dans un courant d'acide carbonique, on obtient le protoxyde pur brun clair. Au contraire, en laissant refroidir à l'air, le protoxyde absorbant de l'oxygène se transforme plus ou moins en oxyde salin noir (*W. J. Russell* **). — En chauffant dans un courant d'hydrogène on a le cobalt métallique, que l'on peut débarrasser presque complètement de l'alcali en faisant bouillir avec de l'eau.

b. Le COBALT MÉTALLIQUE obtenu en a., ou en calcinant dans un courant d'hydrogène le chlorure pur ou l'oxyde salin (résidu de la calcination de l'azotate), est une poudre métallique d'un noir grisâtre. Il fond plus difficilement que l'or et est attirable à l'aimant. Si la réaction a lieu à une température moins élevée, la poudre métallique prend feu à l'air en se changeant en oxyde salin. Cela n'arrive pas, si pendant la réduction on chauffe fortement au rouge. Le cobalt ne décompose l'eau ni à la température ordinaire ni à l'ébullition, mais bien en présence de l'acide sulfurique. Chauffé avec de l'acide sulfurique monohydraté il donne du sulfate de protoxyde de cobalt avec dégagement d'acide sulfureux : il se dissout facilement dans l'acide azotique à l'état d'azotate de protoxyde.

c. Le SULFURE DE COBALT obtenu par voie humide est un précipité noir insoluble dans l'eau, dans les alcalis et dans les sulfures alcalins. Pour l'obtenir, il faut avoir égard aux circonstances que j'ai étudiées (**). Le sulfhydrate d'ammoniaque seul ne le précipite que lentement et incomplètement,

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 54.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 471.

(***) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXII, 252.

mais avec addition de sel ammoniac la précipitation est prompte et complète. L'ammoniaque libre n'a pas d'inconvénient; on peut prendre le sulfhydrate incolore ou le sulfhydrate jaune. En ne négligeant pas ces observations, on peut précipiter le cobalt dans une liqueur qui ne renferme que $\frac{1}{800000}$ de protoxyde. Exposé encore humide à l'air, le sulfure de cobalt se change en sulfate de protoxyde. Il faudra donc pour les lavages prendre de l'eau additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque et maintenir le filtre plein. Il sera bon aussi d'ajouter à cette eau, au commencement, assez de sel ammoniac, dont on diminuera peu à peu la proportion. Le sulfure de cobalt se dissout peu dans l'acide acétique et dans les acides minéraux étendus: il est plus soluble dans l'eau régale concentrée et l'est très facilement dans ce liquide chaud. Chauffé dans un courant d'hydrogène avec du soufre en poudre, il donne suivant les températures différents sulfures de cobalt. Comme il y a de l'incertitude sur la composition du résidu, celui-ci ne peut servir au dosage du cobalt (*H. Rose*). — En faisant chauffer une heure une solution d'un sel de cobalt avec un excès d'hyposulfite de soude dans un tube fermé et à 120°, tout le cobalt se sépare sous forme de sulfure lourd, inaltérable à l'air, facile à laver, insoluble dans l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendus (*W. Gibbs**). En chauffant à l'air, humectant avec l'acide azotique, évaporant avec de l'acide sulfurique et chauffant au rouge, on le transforme en sulfate de protoxyde.

d. LE SULFATE DE PROTOXYDE DE COBALT combiné à 7 équivalents d'eau cristallise difficilement en prismes obliques à vase rhombe, d'un beau rouge. Les cristaux perdent toute leur eau à une chaleur modérée et se changent en sel anhydre rouge rosé. Celui-ci peut supporter une température rouge faible (rouge sombre) sans perdre d'acide. Il se dissout assez facilement dans l'eau froide, mais plus facilement dans l'eau chaude.

COMPOSITION :

CoO	37,5	48,59
SO ³	40,0	51,61
	7,5		100,00

c. AZOTITE DOUBLE DE COBALT ET DE POTASSE. Dans une dissolution pas trop étendue d'un sel de protoxyde de cobalt si l'on ajoute de la lessive de potasse en léger excès, puis de l'acide acétique de façon à redissoudre le précipité qui se forme, et enfin une solution concentrée d'azotite de potasse acidulée avec de l'acide acétique, il se forme d'abord un précipité brunâtre sale, qui peu à peu, surtout en chauffant, devient jaune et cristallin (*N. W. Fischer***). — D'après les analyses de *Stomeyer* (***) le précipité, séché à 100°, correspond à la formule $\text{Co}^2\text{O}^3, 2\text{AzO}^5 + 3\text{KO}, \text{AzO}^5 + 2\text{H}_2\text{O}$. Il se dissout notablement dans l'eau, moins dans une solution d'acétate de potasse neutre ou acidulée d'acide acétique; il ne se dissout pas dans ces solutions additionnées d'azotite de potasse, pas davantage dans une solution d'azotite de potasse, et pas du tout dans l'alcool à 80 p. c. — Si on le lave avec de

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 500.(**) *Pogg. Ann.*, LXXII, 477.(***) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCVI, 218

l'eau ou avec une dissolution d'acétate de potasse, il dégage constamment un peu de bioxyde d'azote, ce qui n'a pas lieu si l'on ajoute un peu d'azotite de potasse au liquide laveur. La combinaison est difficilement décomposée par la lessive de potasse, mais facilement par la lessive de soude ou l'eau de baryte : il se sépare de l'oxyde de cobalt hydraté brun. En humectant avec de l'acide sulfurique monohydraté et chauffant au rouge (en ajoutant à la fin un peu de carbonate d'ammoniaque), on obtient $2(\text{CoO}, \text{SO}^3) + 5(\text{K}, \text{O}, \text{SO}^3)$. toutefois il est assez difficile de chasser tout l'excès d'acide sans en même temps décomposer un peu du sulfate de protoxyde de cobalt. L'azotite double de cobalt et de potasse se dissout dans l'acide chlorhydrique et la lessive de potasse précipite de la dissolution tout le cobalt à l'état d'hydrate de protoxyde, parfois d'oxyde salin.

§ 81.

5. Protoxyde de fer. — Peroxyde de fer.

Le fer est ordinairement pesé à l'état de *peroxyde*, quelquefois à l'état de *sulfure*. Outre ces combinaisons, nous devons encore connaître l'*hydrate de peroxyde de la succinate*, l'*acétate* et le *formiate*, qui permettent souvent de l'obtenir à l'état où il sera pesé.

a. L'HYDRATE DE PEROXYDE DE FER, au moment de sa formation par voie humide, est un précipité brun rouge, insoluble dans l'eau, les alcalis et les sels ammoniacaux, facilement soluble dans les acides; il diminue considérablement de volume par la dessiccation. Simplement desséché, il forme une masse brune, dure, à cassure écailleuse, brillante. Lorsque pour la précipitation on n'emploie pas un excès d'alcali, le précipité renferme un sel basique et, si l'alcali est en excès, le précipité en retient toujours un peu; c'est pourquoi il faudra dans les analyses n'employer que de l'ammoniaque. Dans certaines circonstances, par exemple en chauffant longtemps au bain-marie une dissolution d'acétate de peroxyde de fer (dont la couleur rouge sang devient rouge brique et qui paraît trouble quand on la regarde dans la lumière incidente) et en ajoutant ensuite un peu d'acide sulfurique ou d'un sel alcalin, on obtient un hydrate brun rouge qui est complètement insoluble dans les acides froids, même concentrés, et qui n'est pas attaqué par l'acide azotique, même bouillant (*Péan de Saint-Gilles*).

A côté de l'hydrate de peroxyde de fer il faut placer ces sels très basiques de peroxyde, qu'on obtient en additionnant les solutions ferriques, surtout celle de perchlorure, froides et étendues avec du carbonate d'ammoniaque, qu'on ajoute avec précaution jusqu'à ce que le liquide maintenu froid, ne s'éclaircisse plus, mais soit plus trouble qu'avant : puis on fait bouillir. Ces précipités, formés ainsi dans la liqueur à réaction encore nettement acide, renferment tout le fer et jouent un rôle important dans la séparation des corps. Il faut les laver avec de l'eau bouillante et surtout contenant un peu de sel ammoniac, parce que le lavage à l'eau pure en dissout toujours un peu. Ils ne sont pas convenables pour la calcination, par ce que suivant les circonstances il peut se volatiliser un peu de perchlorure de fer.

b. Chauffé au rouge, l'hydrate de peroxyde de fer passe à l'état de PEROXYDE DE FER ANHYDRE. Si l'hydrate n'a pas été préalablement desséché avec soin,

des parcelles d'oxyde pourront être facilement projetées par la vapeur, qui se dégagerait des morceaux solides desséchés seulement à la surface. L'hydrate humide, débarrassé autant que possible de son eau par succion, peut au contraire être changé sans perte en oxyde anhydre par calcination. Le peroxyde de fer pur, placé sur du papier de tournesol rougi et humide, ne le ramène pas au bleu. Il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique étendu, plus rapidement dans l'acide concentré. La dissolution est plus rapide à une douce chaleur qu'à l'ébullition. Il se comporte comme l'alumine avec un mélange de 8 parties d'acide sulfurique monohydraté et de 3 parties d'eau. Calciné à l'air, son poids ne change pas ; — calciné avec du sel ammoniac, il donne du perchlorure de fer ; calciné avec du charbon à l'abri de l'air, il est plus ou moins réduit. Fortement chauffé au rouge avec du soufre en poudre dans un courant d'hydrogène, il donne du monosulfure de fer.

COMPOSITION :

2Fe	56	70,00
30	24	30,00
	<hr/>		
	80		100,00

c. Le SULFURE DE FER obtenu par la voie humide est un précipité noir. Voici quelques particularités que j'ai étudiées à propos de sa formation (*). Le sulfhydrate d'ammoniaque pur, incolore ou jaune, ne précipite que lentement et incomplètement les dissolutions neutres de protoxyde de fer. Le sel ammoniac rend la précipitation plus prompte et plus complète : un grand excès est sans influence fâcheuse, — l'ammoniaque ne nuit en rien, peu importe que le sulfhydrate soit jaune ou incolore. En prenant toutes les précautions, on peut avec le sulfhydrate précipiter le protoxyde de fer dans une dissolution qui n'en contient que $\frac{1}{1000000}$, en ayant soin toutefois, avec les dissolutions très étendues, d'attendre au moins 48 heures. Comme le précipité s'oxyde rapidement au contact de l'air, il faut ajouter du sulfhydrate d'ammoniaque à l'eau de lavage et tenir le filtre plein. Il sera bon d'ajouter aussi assez de sel ammoniac au commencement en diminuant peu à peu la proportion. Le sulfure de fer hydraté se dissout facilement dans les acides minéraux même étendus. Fortement chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène avec du soufre en poudre, il se change en monosulfure anhydre (*H. Rose*).

COMPOSITION :

Fe	28	65,64
S	16	36,56
	<hr/>		
	44		100,00

d. Si l'on mélange une dissolution neutre de peroxyde de fer avec une dissolution neutre d'un succinate alcalin, il se forme un précipité brun cannelle clair ou foncé de SUCCINATE DE FER ($\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^6$). Il résulte de la nature de ce précipité que, lorsqu'il se forme, il doit y avoir 1 équivalent d'acide mis en liberté (d'acide succinique, s'il y a excès de succinate d'ammoniaque).

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXII, 268.

par exemple : $2(\text{Fe}^2\text{O}^5, 3\text{SO}^3) + 3(2\text{AzH}^4\text{O}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^6) + 2\text{HO} = 2(\text{Fe}^2\text{O}^5, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^6) + 6(\text{AzH}^4\text{O}, \text{SO}^3) + 2\text{HO}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^6$. — Dans les dissolutions froides très étendues l'acide succinique libre ne dissout pour ainsi dire pas le précipité, mais, si la solution est chaude, il le dissout abondamment. Il ne faut donc pas filtrer le liquide précipité quand il est chaud, si le précipité doit rester à l'état insoluble. On croyait à tort autrefois que le précipité était un sel neutre, que l'eau chaude transformait en un sel basique insoluble et une combinaison acide soluble. — Le succinate de fer est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, facilement soluble dans les acides minéraux. L'ammoniaque lui enlève la plus grande partie de son acide, plus complètement à chaud qu'à froid : il reste des combinaisons analogues à l'hydrate de peroxyde de fer, qui pour 1 équivalent d'acide succinique ($\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^6$) renferment de 18 à 50 équivalents de Fe^2O^5 (*Dæpping*).

e. Si dans une dissolution d'un sel de peroxyde de fer on ajoute à froid du carbonate de soude, jusqu'à ce que la liqueur ne renferme plus d'acide libre, et que par suite de la formation d'un sel basique la solution devienne rouge foncé, mais cependant reste toujours limpide, puis si l'on y verse de l'acétate de soude et si l'on chauffe quelque temps à l'ébullition, tout le fer se précipite à l'état d'ACÉTATE BASIQUE DE PEROXYDE. — Pour que cette précipitation réussisse, la dissolution de peroxyde de fer doit être suffisamment étendue, l'acide libre doit être neutralisé et il faut ajouter l'acétate de soude en quantité suffisante. La durée de l'ébullition a peu d'importance; quand la proportion des réactifs est convenable, une ébullition d'un instant suffit. Il est inutile de dire que tout le fer doit être peroxydé. Au lieu du carbonate et de l'acétate de soude on peut prendre les sels d'ammoniaque correspondants. — Le précipité se laisse généralement bien séparer par filtration et il est facile à laver sans que du peroxyde de fer passe à travers le filtre : parfois cependant il n'en est pas ainsi. Je conseille pour la précipitation de ne pas faire bouillir plus longtemps qu'il ne faut, de filtrer chaud et d'ajouter à l'eau de lavage bouillante un peu d'acétate de soude ou d'acétate d'ammoniaque, ce qui ne peut avoir aucun inconvénient, puisque ordinairement on redissout ce précipité dans l'acide chlorhydrique pour le précipiter de nouveau par l'ammoniaque.

f. Au lieu de l'acétate de soude ou d'ammoniaque indiqué en e., on peut employer les formiates correspondants. Le FORMIATE BASIQUE DE PEROXYDE DE FER qu'on obtient alors est plus facile à laver que l'acétate basique (*F. Schulze**).

BASES DU CINQUIÈME GROUPE

§ 82.

1. Oxyde d'argent.

L'argent peut être pesé à l'état *métallique*, à l'état de *chlorure*, de *sulfure* ou de *cyanure*.

a. L'ARGENT MÉTALLIQUE obtenu en calcinant un sel d'argent à acide organique, etc., est une masse métallique poreuse, blanc clair, brillant d'un

(*) *Chem. Centralblatt*, 1861, 3.

viséclat ; préparé au moyen du chlorure, etc., par la voie humide avec le zinc, c'est une poudre grise, mate. Il fond vers 1000°; il ne change pas de poids au rouge modéré, et à la température du chalumeau oxyhydrique il peut distiller (*Christomanos**). — Il se dissout facilement et sans résidu dans l'acide azotique étendu.

b. Le CHLORURE D'ARGENT récemment précipité est blanc, caillébotté. Par l'agitation les gros flocons se rassemblent et entraînent les petites parcelles du précipité, en sorte que le liquide s'éclaircit promptement. Toutefois cela n'a lieu d'une façon tout à fait satisfaisante que lorsque les flocons se sont formés en présence d'un excès de dissolution d'argent et sont tout fraîchement précipités (voir *G. J. Mulder*). Le chlorure d'argent est complètement insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique étendu, mais ce dernier acide concentré en dissout des traces. L'acide chlorhydrique, surtout concentré et bouillant, en dissout des quantités très appréciables. Suivant *Pierre*, pour une partie de chlorure d'argent il faut 200 parties d'acide chlorhydrique pur et 600 parties d'acide étendu du double de son poids d'eau. Mais en étendant d'eau suffisamment une pareille dissolution, le chlorure se précipite si complètement que l'acide sulfhydrique ne brunit même pas le liquide filtré. L'acide sulfurique concentré ne le dissout pas ou presque pas; dans le même acide étendu il est aussi insoluble que dans l'eau. Il se dissout assez notablement dans une dissolution d'acide tartrique chaude, mais à froid il se dépose de nouveau, sinon en totalité, au moins en grande partie. Les dissolutions aqueuses des chlorures métalliques (chlorure de sodium, de potassium, de calcium, d'ammonium, de zinc, etc.), dissolvent toutes le chlorure d'argent en quantité considérable, surtout quand elles sont concentrées et chaudes. En étendant d'eau froide ces solutions, le chlorure d'argent se précipite de nouveau si complètement que le liquide filtré ne se colore pas par l'acide sulfhydrique. — Les solutions des azotates alcalins et terreux dissolvent aussi un peu le chlorure d'argent : la solubilité est faible à froid, mais au contraire marquée à chaud. Une dissolution concentrée d'azotate d'argent peut dissoudre un peu de chlorure d'argent, surtout à chaud; mais ce chlorure est insoluble dans une solution froide de nitrate de plomb de concentration moyenne. L'action des sels de mercure sur le chlorure d'argent mérite de fixer l'attention. Ce dernier, après avoir été bien lavé, recouvert d'une solution très étendue de bichlorure de mercure, redevient blanc, s'il a déjà été noirci par la lumière, il se délaye facilement dans le liquide et ne se dépose plus que lentement. Dans ces conditions le chlorure d'argent s'empare du bichlorure de mercure; un lavage à l'eau enlève ce dernier. — L'azotate de bioxyde de mercure change le chlorure d'argent de la même façon, mais en même temps il se dissout un peu d'argent. L'acétate de bioxyde de mercure dissout bien plus difficilement le chlorure d'argent que l'azotate de mercure : c'est pour cela que, lorsque la quantité de sels de mercure ne sera pas trop grande, on pourra précipiter presque complètement par les acétates alcalins le chlorure d'argent dissous par l'azotate de mercure (*H. Debray*). Les dissolutions d'hydrate de potasse et d'hydrate de soude décomposent le chlo-

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 299.

rure d'argent déjà à la température ordinaire, mais bien mieux à l'ébullition : il se dépose de l'oxyde d'argent et il se fait un chlorure alcalin. Les dissolutions de carbonate de potasse ou de soude ne le décomposent que très incomplètement, même à l'ébullition; cependant en prolongeant l'ébullition on trouve une quantité notable de chlorure alcalin dans le liquide filtré. Le chlorure d'argent se dissout très facilement dans l'ammoniaque, ainsi que dans le cyanure de potassium et l'hyposulfite de soude. Suivant *Wallace et Lamont* (*), 1 partie de chlorure d'argent se dissout dans 12,88 parties d'ammoniaque liquide de densité 0,89, — Sous l'action de la lumière le chlorure d'argent devient bientôt violet, puis enfin noir : il perd du chlore et passe en partie à l'état de Ag^2Cl . La transformation est tout à fait superficielle, cependant la différence de poids qui en résulte est très appréciable à la balance (*Mulder*). Si l'on traite par la solution d'ammoniaque le chlorure d'argent devenu violet ou noir par l'action de la lumière, il se dissout en laissant un faible résidu d'argent métallique. Ag^2Cl donne AgCl et Ag (*Wiltstein*). Par un contact prolongé (24 heures) avec de l'eau pure, surtout chauffée à 75° , le chlorure d'argent, même à l'abri de la lumière, devient gris et semble décomposé de telle sorte que dans le précipité il y a un peu d'oxyde, et dans l'eau un peu d'acide chlorhydrique (*Mulder*). — Mis en digestion avec un excès d'une dissolution de bromure ou d'iode de potassium, le chlorure d'argent se transforme complètement en bromure ou en iodeure (*Field***). — Par la dessiccation le chlorure d'argent devient pulvérulent; chauffé il prend une teinte jaune; à 260° il fond en un liquide jaune transparent; à une haute température rouge il se volatilise sans décomposition. Le chlorure fondu se prend par le refroidissement en une masse incolore ou légèrement jaunâtre. Le chlorure d'argent fondu dans un courant de chlore absorbe un peu de ce gaz, qu'il abandonne, mais pas complètement, pendant le refroidissement. S'il fallait chasser totalement ce gaz, comme cela serait nécessaire dans une analyse exacte, on ferait passer un courant de gaz acide carbonique sur le chlorure d'argent fondu dans un courant de chlore, avant de laisser refroidir (*Stass****) . — Chauffé au rouge avec du charbon, le chlorure d'argent n'est pas réduit, mais la réduction en argent métallique se fait facilement dans un courant d'hydrogène, d'hydrogène carboné ou d'oxyde de carbone.

COMPOSITION :

Ag.	107,95	. . .	75,27
Cl.	55,46	. . .	24,75
	143,39		100,00

c. Le SULFURE D'ARGENT obtenu par la voie humide est un précipité noir, insoluble dans l'eau, les acides étendus, les alcalis, les sulfures alcalins, et inaltérable à l'air : on peut le sécher à 100° sans qu'il se décompose. L'acide azotique concentré le dissout avec dépôt de soufre. La dissolution de cyanure

(*) *Chem. Gaz.*, 1859, 157.(**) *Quarterl. Journ. of the Chem. Soc.*, X, 251. — *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXIII, 404.(***) *Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques*. Bruxelles, 1860, p. 37. La perte que 100 grammes de chlorure d'argent peuvent éprouver quand on chasse le chlore absorbé peut s'élever de 7 à 13 milligrammes.

de potassium dissout difficilement le sulfure d'argent, à moins qu'il n'ait été précipité dans une liqueur très étendue : du reste la quantité de cyanure a une grande influence. Si par exemple on dissout du cyanure d'argent dans un grand excès de cyanure de potassium, l'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate d'ammoniaque ne produit pas de précipité : mais si l'on n'a pris que juste la quantité de cyanure de potassium pour faire la solution, il se précipite du sulfure d'argent. Souvent, par une simple addition d'un grand excès d'eau, le sulfure d'argent dissous dans une solution concentrée de cyanure de potassium se précipite tout d'un coup (*Béchamp*). Chauffé dans un courant d'hydrogène, le sulfure d'argent se change complètement et facilement en argent métallique (*H. Rose*).

COMPOSITION :

Ag	107,93	. . .	87,09
S	16,00	. . .	12,91
	<hr/>		<hr/>
	123,93		100,00

d. Le CYANURE D'ARGENT, récemment préparé, forme un précipité blanc, caillébotté, insoluble dans l'eau et l'acide azotique étendu, soluble dans le cyanure de potassium et dans l'ammoniaque; il ne noircit pas à l'air et peut être desséché à 100° sans se décomposer. — Chauffé au rouge, il se décompose en argent, mélangé avec un peu de paracyanure d'argent, et en cyano-gène. — Porté à l'ébullition avec un mélange de parties égales d'acide sulfurique et d'eau, il se dissoudrait, suivant *Glassford et Napier*, à l'état de sulfate d'argent avec dégagement d'acide cyanhydrique.

COMPOSITION :

Ag	107,93	. . .	80,56
C ² Az	26,04	. . .	19,44
	<hr/>		<hr/>
	133,97		100,00

§ 83.

2. Oxyde de plomb.

On pèse le plomb sous forme d'*oxyde*, de *sulfate*, de *chromate*, de *chlorure* et de *sulfure*. Outre ces combinaisons, nous dirons encore quelques mots du *carbonate* et de l'*oxalate*.

a. Le CARBONATE DE PLOMB NEUTRE forme un précipité blanc, pulvérulent et lourd. Il est très peu soluble dans l'eau (bouillie) pure (1 partie exige 50 550 parties d'eau. Exp. n° 42, a); il l'est un peu plus dans l'eau qui renferme de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux (Exp. n° 42, b et c); l'eau chargée d'acide carbonique en prend un peu plus que l'eau pure.

b. L'OXALATE DE PLOMB est une poudre blanche, très peu soluble dans l'eau. Sa solubilité est un peu augmentée par la présence des sels ammoniacaux. (Exp. n° 43). Calciné en vase clos, il laisse du sous-oxyde de plomb; au contact de l'air, il donne de l'oxyde jaune.

c. L'OXYDE DE PLOMB (obtenu par la calcination du carbonate ou de l'oxalate est une poudre jaune citron, parfois plutôt rougeâtre ou jaune pâle. Chaque

fois qu'on le chauffe il prend une couleur rouge brun sans changer de poids. Il fond à une haute température rouge, il est réduit par la calcination avec du charbon, il se volatilise au blanc. Placé sur du papier de tournesol rougi et humide, il le ramène au bleu. Il absorbe lentement l'acide carbonique de l'air. Chauffé au rouge avec du sel ammoniac, il se change en chlorure de plomb. L'oxyde de plomb fondu dissout facilement la silice et les terres qui seraient unies à cette dernière.

COMPOSITION :

Pb	103,50	. . .	92,85
O	8,00	. . .	7,17
	<hr/>		<hr/>
	111,50		100,00

d. LE SULFATE DE PLOMB est une poudre blanche et lourde. A la température ordinaire il se dissout dans 22 800 parties d'eau pure (Exp. n° 44*), moins dans l'eau qui renferme de l'acide sulfurique (1 partie de sel exige 36500 parties d'eau acide. Exp. n° 45), et davantage dans l'eau qui contient des sels ammoniacaux, mais l'acide sulfurique en excès l'en précipite presque complètement (Exp. n° 46) : il n'est pour ainsi dire pas soluble dans l'alcool concentré et l'alcool étendu. Parmi les sels ammoniacaux ce sont surtout l'azotate, l'acétate et le tartrate, qui peuvent servir de dissolvants au sulfate de plomb : en emploie les deux derniers en les rendant fortement alcalins avec de l'ammoniaque (*Wackenroder*). — Il se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré et d'autant mieux dans l'acide azotique que celui-ci est plus concentré et plus chaud. L'eau ne le précipite pas de la dissolution azotique, mais bien l'acide sulfurique étendu employé en quantité suffisante. Plus on aura pris d'acide azotique, plus il faudra d'acide sulfurique. — L'acide sulfurique concentré en dissout un peu, et en étendant avec de l'eau, la quantité dissoute se précipite de nouveau (plus complètement encore par addition d'alcool). — Une solution moyennement concentrée d'hyposulfite de soude dissout complètement à froid le sulfate de plomb, mais la dissolution est plus prompte, si l'on chauffe légèrement : à l'ébullition la dissolution noircit avec dépôt d'un peu de sulfure de plomb (*J. Løve***). Les solutions de carbonates et bicarbonates alcalins décomposent complètement le sulfate de plomb à la température ordinaire, en le transformant en carbonate de plomb. Le sulfate de plomb se dissout facilement dans les lessives chaudes de potasse ou de soude. Il est inaltérable à l'air et au rouge faible : il fond sans décomposition au rouge vif (Exp. n° 47), autant toutefois qu'on empêche l'action des gaz réducteurs ; sans cette dernière précaution, le poids diminue constamment par suite de la transformation de PbO, SO_5 en PbS (*Erdmann****) . Chauffé à blanc, il laisse peu à peu dégager tout son acide sulfurique (*Boussingault*). Chauffé au rouge avec du charbon, il donne d'abord du sulfure de plomb ; la température s'élevant toujours, celui-ci réagit sur le sulfate non décomposé et on obtient en définitive du plomb métallique et de l'acide sul-

(*) Suivant *G. F. Rodwell*, à 15° 1 partie se dissout dans 31 696 parties d'eau (*Zeitschr f. analyt. Chem.*, V, 403).

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXIV, 348

(***) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXII, 381.

foreux. Il est réduit à l'état de plomb métallique par la fusion avec le cyanure de potassium. Si l'on mélange du sulfate de plomb avec du soufre et si l'on soumet le tout à une forte température rouge dans un courant d'hydrogène, il se change en monosulfure de plomb, sans que cependant on puisse éviter une perte (voir f.).

COMPOSITION :

PbO	111,50	73,60
SO ^s	40,00	26,40
	<hr/>		<hr/>
	151,50		100,00

e. Le CHLORURE DE PLOMB obtenu par précipitation est une poudre blanche cristalline : dans un liquide chaud, contenant une certaine quantité d'acide chlorhydrique, il se dépose en aiguilles, parfois en petits cristaux cunéiformes ; ou bien, si la solution est fortement acide par l'acide chlorhydrique, il forme des lames hexagonales. 100 parties d'eau à 15° dissolvent 0,946 parties de chlorure de plomb ; en ajoutant 15 p. 100 d'acide chlorhydrique de densité 1,162, la quantité dissoute est 0,090 : avec 20 p. 100 du même acide la proportion de sel est 0,111, avec 80 p. 100, 0,498. L'acide chlorhydrique pur de densité 1,162 en dissout 2,900 parties (*J. Corter Bcll* *). L'eau contenant de l'acide azotique le dissout moins bien que l'eau pure (pour 1 partie de sel il faut 1636 parties, *Bischof*). Il est à peine soluble dans l'alcool de 70 à 80 p. 100, et ne l'est pas du tout dans l'alcool absolu. — Il est inaltérable à l'air et au-dessous du rouge il fond sans perte de poids. Fortement chauffé au contact de l'air, il se volatilise lentement, en se décomposant en partie : il se dégage du chlore et il reste de l'oxychlorure de plomb.

COMPOSITION :

Pb	103,50	74,48
Cl	55,46	25,52
	<hr/>		<hr/>
	158,96		100,00

f. Le SULFURE DE PLOMB obtenu par voie humide est un précipité noir insoluble dans l'eau, les acides étendus, les alcalis et les sulfures alcalins. Lorsqu'on le précipite dans un liquide contenant de l'acide chlorhydrique libre, il faut se rappeler que tout le plomb n'est précipité que si la liqueur est très étendue. Avec une proportion de 2,5 p. 100 d'acide chlorhydrique, la précipitation du plomb est déjà incomplète (*M. Martin*). — Il est inaltérable à l'air et peut être séché à 100° sans se décomposer. Suivant *H. Rose*, il augmente alors de poids d'une quantité appréciable, par suite d'un commencement d'oxydation, et cela peut aller à quelques centièmes, si l'on prolonge la dessiccation (**). J'ai vérifié cette assertion (Exp. n° 48). Si l'on mélange le sulfure de plomb avec un peu de fleur de soufre et si l'on chauffe dans un courant d'hydrogène à une température rouge faible, de façon que le fond et le quart inférieur du creuset seulement soient rouges, on obtient sans perte du monosulfure de plomb. En maintenant longtemps cette température, le poids

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, CV, 188.(**) *Ann. de Pogg.*, XCI, 110 et CX, 134.

diminue lentement, mais la perte est rapide, si l'on chauffe fortement au rouge. Cette perte tient en partie à la sublimation du sulfure de plomb, mais aussi et surtout à ce qu'une partie du soufre part à l'état d'hydrogène sulfuré et il se forme du sous-sulfure de plomb et même du plomb métallique, suivant les circonstances (*A. Souchay*). Dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud il se dissout avec dégagement d'acide sulfhydrique : chauffé avec de l'acide azotique de concentration moyenne, il se dissout avec dépôt de soufre (si l'acide est assez concentré il se forme encore un peu de sulfate de plomb). L'acide azotique fumant le change sans dépôt de soufre en sulfate de plomb et la réaction est très vive.

COMPOSITION :

Pb.	103,50	. . .	86,61
S.	16,00	. . .	15,59
	<hr/>		<hr/>
	119,50	. . .	100,00

g. Voir, à propos de l'acide chromique, § 93, les propriétés et la composition du CHROMATE DE PLOMB.

§ 84.

3. Protoxyde de mercure.

4. Bioxyde de mercure.

Le mercure est pesé à l'état de *mercure métallique*, de *protochlorure* ou de *bisulfure*, et quelquefois aussi de *bioxyde*.

a. Le MERCURE MÉTALLIQUE, comme on sait, est un métal blanc d'étain, liquide à la température ordinaire. A l'état pur sa surface est parfaitement brillante ; il est inaltérable à l'air à la température ordinaire. Il bout à 360°, mais il se volatilise déjà, quoique lentement, à la température moyenne de l'été. Si on le maintient dans l'eau bouillante, il se transforme aussi un peu en vapeur dont des traces sont entraînées par la vapeur d'eau, tandis qu'une très petite quantité reste disséminée dans l'eau (mais non en dissolution, voir Exp. n° 49). Par un repos prolongé, ces traces de mercure en suspension dans l'eau finissent par se déposer complètement. Lorsque le mercure est précipité au milieu d'un liquide en particules ténues, les petits globules se réunissent facilement en grosses gouttes, si le mercure est tout à fait pur ; mais s'il y a des matières étrangères, même en très petites quantités, comme, par exemple, de la graisse, etc., le mercure se rassemble plus difficilement. — Le mercure ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique, même concentré ; il se dissout à peine dans l'acide sulfurique étendu à froid : au contraire il est facilement dissout par l'acide azotique ou l'acide sulfurique concentré et bouillant.

b. Le PROTOCHLORURE DE MERCURE, obtenu par voie humide, est une poudre blanche lourde. Il est complètement insoluble dans l'eau froide : il est peu à peu décomposé par l'eau bouillante, qui contient alors du chlore et du mercure : le résidu devient gris par une ébullition prolongée. — L'acide chlorhydrique très étendu ne dissout pas le protochlorure de mercure à la tem-

pérature ordinaire ; en chauffant un peu la dissolution se fait lentement et elle est complète à l'ébullition et sous l'influence de l'air : la solution contient du bichlorure ($\text{Hg}^2\text{Cl} + \text{HCl} + \text{O} = 2.\text{HgCl} + \text{HO}$). L'acide chlorhydrique concentré et bouillant transforme promptement le protochlorure de mercure en mercure qui reste et en bichlorure qui se dissout. — L'acide azotique bouillant le dissout à l'état de bichlorure et d'azotate de bioxyde : l'eau régale ou l'eau de chlore change à froid en bichlorure. — Les dissolutions de sel ammoniac, de chlorure de sodium, de chlorure de potassium, le décomposent, peu à froid, plus à chaud, en métal et bichlorure soluble. — Le protochlorure de mercure se dissout dans les solutions chaudes d'azotate de protoxyde de mercure, plus encore dans celles d'azotate de bioxyde : par refroidissement il se dépose presque complètement et à l'état cristallin (*Debray**). — Le protochlorure de mercure ne change pas les couleurs végétales, il est inaltérable à l'air ; on peut le sécher à 100° sans qu'il perde de son poids ; à une plus haute température (encore au-dessous du rouge) il se volatilise complètement sans fusion préalable.

COMPOSITION :

2Hg	200,00	84,94
Cl	55,46	15,06
	<hr/>		<hr/>
	255,46		100,00

c. Le BISULFURE DE MERCURE obtenu par la voie humide est une poudre noire, insoluble dans l'eau. L'acide chlorhydrique et l'acide azotique ne le dissolvent pas quand ils sont étendus ; l'acide azotique concentré chaud l'attaque à peine, l'acide chlorhydrique bouillant n'a pas d'action sur lui. Chauffé longtemps dans l'acide azotique rouge fumant, il se transforme enfin en un composé blanc ($2.\text{HgS} + \text{HgO}, \text{AzO}^3$) insoluble ou à peine soluble dans l'acide azotique. Il est facilement dissous par l'eau régale. Dans une dissolution de bichlorure de mercure contenant beaucoup d'acide chlorhydrique libre, l'acide sulfhydrique ne précipite tout le mercure à l'état de bisulfure qu'autant que la liqueur est convenablement étendue ; mais si la dissolution est très concentrée, il se dépose du protochlorure de mercure et du soufre (*M. Martin*). La lessive de potasse, même bouillante, est sans action : le sulfure de potassium, surtout en présence d'un alcali libre, le dissout facilement. Il est insoluble dans le sulfhydrate de sulfure de potassium ou de sodium : il sera donc précipité par l'acide sulfhydrique ou le sulfhydrate d'ammoniaque de ses dissolutions dans le sulfure de potassium ou de sodium (*C. Barfoed***). En le faisant digérer à froid avec du sulfhydrate d'ammoniaque incolore ou jaune, il ne s'en dissout que des traces que l'on peut cependant reconnaître, mais à chaud la quantité dissoute est si minime qu'on peut à peine la retrouver. Il est insoluble dans le cyanure de potassium et le sulfite de soude. La solubilité du bisulfure de mercure dans le sulfure de potassium fait qu'on ne peut pas précipiter tout le mercure avec le sulfhydrate d'ammoniaque dans les dissolutions qui renferment de l'hydrate de potasse ou de soude, ou du carbonate de potasse ou de soude. De pareils mélanges peuvent

(*) *Compt. rend.*, LXX, 995.(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 140

en effet se former, si une dissolution de bichlorure de mercure contient beaucoup de chlorure de potassium ou de sodium, car dans ce cas l'hydrate de potasse ou de soude ne précipite pas l'oxyde de mercure (*H. Rose**). Il est inaltérable à l'air, même quand il est humide; il ne s'altère pas à 100°. Il se volatilise complètement sans décomposition à une haute température.

COMPOSITION :

Hg	100,00	. . .	86,21
S.	16,00	. .	13,79
	<hr/>		<hr/>
	116,00		100,00

d. Le BIOXYDE DE MERCURE préparé par voie humide est une poudre cristalline, rouge brique, qui chaque fois qu'on la chauffe devient rouge cinabre, puis noir violet. Il supporte une température assez élevée sans se décomposer; mais quand on approche de la chaleur rouge, il se dédouble en mercure et oxygène; s'il est pur, il ne reste aucun résidu fixe et les vapeurs qui se dégagent ne doivent pas rougir le papier de tournesol. L'eau peut en dissoudre des traces et présente alors une faible réaction alcaline. Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique.

COMPOSITION :

Hg	100,00	. . .	92,59
O.	8,00	. . .	7,41
	<hr/>		<hr/>
	108,00		100,00

§ 85.

5. Oxyde de cuivre.

Le cuivre se pèse en général à l'état métallique ou à l'état de bioxyde, quelquefois de *protosulfure*. Nous indiquerons encore les caractères du *bisulfure*, du *protoxyde* et du *sulfocyanure*.

a. Le CUIVRE MÉTALLIQUE est un métal de couleur particulière connue et qui fond au rouge blanc. Il est inaltérable dans l'air sec et privé d'acide carbonique: exposé à l'air humide et contenant de l'acide carbonique, il devient peu à peu gris noirâtre, puis vert bleuâtre. Le cuivre très divisé obtenu par précipitation s'oxyde plus rapidement au contact de l'air et de l'humidité, surtout à une température élevée. — Chauffé au rouge à l'air, il se couvre d'une couche de couleur foncée formée tantôt d'un excès de protoxyde de cuivre, tantôt d'un excès de bioxyde. — A l'abri de l'air, il ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique à froid; en chauffant il s'en dissout peu, surtout s'il est en morceaux compacts. Au contraire, s'il est très divisé, il se change lentement à chaud en protochlorure dans l'acide chlorhydrique concentré, et il se dégage de l'hydrogène (*Wetzién***). En laissant accès à l'air la dissolution se fait plus vite. Il est facilement attaqué par l'acide azotique; l'ammoniaque ne le dissout pas à l'abri du contact de l'air, mais le fait lentement.

(*) *Ann. de Pogg.*, CX, 141.(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXXXVI, 109.

si on laisse intervenir l'air. — A l'abri de l'air le cuivre, en contact avec une dissolution de bichlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique ou avec une solution ammoniacale de bioxyde, transforme le bichlorure en protochlorure et le bioxyde en protoxyde, et pour chaque équivalent de bichlorure ou de bioxyde un équivalent de métal se dissout.

b. BIOXYDE DE CUIVRE. Si dans une dissolution aqueuse, étendue et froide, d'un sel de bioxyde de cuivre, on verse un excès de potasse ou de soude, il se forme un précipité d'hydrate de bioxyde ($\text{CuO}, \text{H}_2\text{O}$), bleu clair, difficile à laver et qui, restant dans le liquide où il s'est formé, devient peu à peu noir, même sous la seule action de la chaleur de l'été, parce qu'il perd en grande partie son eau d'hydratation et passe à l'état de $6\text{CuO}, \text{H}_2\text{O}$ (*Souchay**). On sait que cette transformation se fait rapidement, si l'on chauffe le liquide presque à l'ébullition. — Le liquide séparé par filtration du précipité noir ne renferme plus trace de cuivre. Il en résulte que le précipité noir est insoluble dans la potasse étendue. Mais les lessives concentrées de potasse ou de soude dissolvent l'hydrate d'oxyde de cuivre et même l'oxyde noir, si l'on chauffe longtemps (*O. Loew***). Les liquides bleus épais qui résultent de ces dissolutions restent limpides par ébullition même quand on y ajoute un peu d'eau : mais en faisant bouillir après une forte addition d'eau, tout le cuivre se précipite en oxyde noir. — Si une dissolution de cuivre renferme des substances organiques non volatiles, jamais tout le cuivre ne sera précipité à l'état d'oxyde par un excès d'alcali, même en portant à l'ébullition. — L'hydrate de bioxyde ($6\text{CuO}, \text{H}_2\text{O}$) obtenu à l'aide de la potasse ou de la soude dans les dissolutions étendues et chaudes retient toujours fortement une partie de l'alcali, dont on peut toutefois le débarrasser complètement par des lavages réitérés à l'eau bouillante. — Lorsqu'on a chauffé au rouge l'oxyde obtenu par précipitation ou celui provenant de la calcination d'un carbonate ou d'un azotate, on obtient une poudre noir brun ou noire qui, même au rouge vif de la lampe à gaz ou à alcool, ne change plus de poids, si l'on a soin d'écarter les gaz réducteurs (Exp. n° 50). Toutefois elle fond à une température voisine du point de fusion du cuivre, perd de l'oxygène et passe à l'état de Cu^2O^5 (*Favre* et *Maumené*). — Calciné avec du charbon, le bioxyde de cuivre est réduit avec la plus grande facilité. Le cuivre ainsi réduit, chauffé à l'air, brûlé pour se transformer de nouveau en bioxyde. — Mélangé avec du soufre en poudre et chauffé dans un courant d'hydrogène à la température rouge, que l'on pousse un peu à la fin, le bioxyde passe à l'état de protosulfure Cu^2S (*H. Rose*). — Au contact de l'air ce bioxyde attire l'humidité atmosphérique, et cela plus promptement quand il a été faiblement calciné que lorsqu'il l'a été fortement (Exp. n° 51). — Il est pour ainsi dire insoluble dans l'eau : l'acide chlorhydrique, l'acide azotique, etc., le dissolvent sans peine, l'ammoniacque moins facilement. — Il est indifférent avec les couleurs végétales.

COMPOSITION :

Cu	31,70	. . .	79,85
O	8,00	. .	20,15
	<hr/>		<hr/>
	39,70		100,00

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 3.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 463.

c. Le BISULFURE DE CUIVRE, préparé par la voie humide, est un précipité noir brun ou noir, qu'on peut regarder comme tout à fait insoluble dans l'eau (*). Encore humide et au contact de l'air, il devient verdâtre et rougit le tournesol, en se transformant en sulfate de bioxyde de cuivre; c'est pourquoi il faut laver le sulfure de cuivre avec de l'eau contenant de l'acide sulfhydrique. Il se dissout facilement, avec dépôt de soufre, dans l'acide azotique bouillant; l'acide chlorhydrique l'attaque difficilement: aussi tout le cuivre est-il précipité par l'acide sulfhydrique dans les dissolutions qui contiennent de l'acide chlorhydrique, même en grand excès (*Grundmann***). Ce n'est que lorsqu'on dissout directement un sel de cuivre dans de l'acide chlorhydrique de densité 1,1 qu'il reste un peu de métal non précipité (*M. Martin*). Il n'est pas dissous par les solutions, même bouillantes, de potasse et de sulfure de potassium, mais il se dissout notablement dans le sulhydrate d'ammoniaque incolore et plus encore dans le sulhydrate jaune chaud. La solution de cyanure de potassium dissout facilement et complètement le sulfure de cuivre récemment précipité. Chauffé fortement au rouge dans un courant d'hydrogène, il se change en Cu^2S .

d. Au liquide bleu obtenu en mettant dans une dissolution d'oxyde de cuivre de l'acide tartrique, puis un excès de lessive de soude, si l'on ajoute une dissolution de sucre de raisin ou de lait et si l'on chauffe, il se forme un précipité jaune orangé d'hydrate de protoxyde de cuivre: ce précipité renferme tout le cuivre de la dissolution et devient bientôt rouge, surtout si on le chauffe, parce que l'hydrate se change en Cu^2O . Le précipité insoluble dans l'eau retient fortement de l'alcali. Traité par l'acide sulfurique étendu, il donne du sulfate de bioxyde qui se dissout et du métal qui se dépose.

e. Le SULFOCYANURE DE CUIVRE (Cu^2CyS^2), qui se produit toujours lorsqu'on met en présence du sulfocyanure de potassium et une dissolution d'oxyde de cuivre additionnée d'acide sulfureux ou d'acide hypophosphoreux, est un précipité blanc, insoluble dans l'eau et dans les acides chlorhydrique et sulfurique étendus. Séché à 115° , le sel contient encore de 1 à 3 pour 100 d'eau, qui ne peut être chassée que quand le sel est chauffé au point où il commence à se décomposer, circonstance qui s'oppose à l'emploi du sulfocyanure de cuivre pour en faire la pesée directe. Fondu avec du soufre et à l'abri du contact de l'air, il se change (suivant *Rivot*) en protosulfure (Cu^2S). Chauffé avec de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse ou avec de l'acide sulfurique et de l'acide azotique, il se dissout en se décomposant. Les lessives de potasse et de soude le changent en hydrate de protoxyde de cuivre et sulfocyanure alcalin.

f. Le PROTOSULFURE DE CUIVRE (Cu^2S), tel qu'on l'obtient en chauffant CuS dans un courant d'hydrogène, ou Cu^2CyS^2 avec du soufre, est une masse cristalline noire grisâtre, qui peut être chauffée au rouge et fondue sans décomposition, pourvu qu'on empêche le contact de l'air.

(*) Il résulte des analyses que j'ai faites de l'eau de Weillbach que 1 p. de CuS se dissout dans 950 000 p. d'eau.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXIII, 241.

COMPOSITION :

2Cu.	65,40	79,85
S.	16,00	20,15
	<hr/>		<hr/>
	79,40		100,00

§ 86.

6. Oxyde de bismuth.

Dans les analyses on pèse le bismuth sous forme d'*oxyde*, de *métal* ou de *chromate* ($\text{BiO}^3, 2\text{CrO}^3$). Outre ces deux composés, nous nous occuperons encore du *carbonate basique*, de l'*azotate basique*, du *chlorure basique* et du *sulfure*, parce que ce sont les combinaisons par lesquelles on passe généralement pour obtenir l'*oxyde* ou le *métal*.

a. L'*oxyde de bismuth*, obtenu par la calcination de l'*azotate* ou du *carbonate*, est une poudre jaune citron pâle, qui par l'action de la chaleur devient jaune plus foncé et dont la teinte peut aller jusqu'au brun rouge. A une forte température rouge, il fond sans subir de changement de poids. Calciné avec du charbon, il se réduit et donne le *métal*; il est encore réduit par sa fusion avec le cyanure de potassium, et cela d'une manière complète (*H. Rose**). — Il est insoluble dans l'eau et tout à fait indifférent aux couleurs végétales. Il se dissout facilement dans les acides, avec lesquels il peut former des sels solubles. Porté au rouge avec du sel ammoniac, il donne avec détonation du bismuth métallique.

COMPOSITION :

Bi.	208	89,655
O ⁵	24	10,345
	<hr/>		<hr/>
	232		100,000

b. Le *bismuth métallique* est blanc avec reflet rougeâtre, assez dur, cassant, cristallisable. Il fond à 264°, se volatilise au blanc naissant. Il ne s'*oxyde* pas à l'air à la température ordinaire, mais il le fait lentement en présence de l'eau et rapidement quand il est fondu. Il se dissout dans l'*acide azotique étendu*.

c. *CARBONATE DE BISMUTH*. Si l'on ajoute un excès de carbonate d'*ammoniaque* dans une dissolution de bismuth exempte d'*acide chlorhydrique*, il se forme aussitôt un précipité blanc de carbonate de bismuth ($\text{BiO}^3, \text{CO}^2$), dont une partie toutefois se redissout dans un excès du précipitant. Mais si l'on chauffe le tout avant de filtrer, le liquide qui passe ne renferme pas du tout de bismuth. — (Le carbonate de potasse précipite aussi complètement la dissolution de bismuth. Toutefois le précipité renferme toujours des traces de potasse, que l'on ne peut enlever que difficilement par les lavages. — Le carbonate de soude précipite moins complètement.) Le précipité peut se séparer facilement par décantation. Il est pour ainsi dire insoluble dans l'eau, mais se dissout facilement avec effervescence dans l'*acide chlorhydrique* et l'*acide azotique*. — Il donne de l'*oxyde* par calcination.

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXI, 180.

d. L'AZOTATE BASIQUE DE BISMUTH, obtenu en mêlant avec de l'eau une dissolution d'azotate de bismuth ne contenant pas ou contenant peu d'acide libre, est une poudre blanche cristalline. On ne peut la laver avec de l'eau pure sans qu'elle subisse de notables changements. Elle devient en effet de plus en plus basique et l'eau de lavage offre une réaction acide en même temps qu'elle renferme du bismuth. — Une dissolution froide de 1 partie d'azotate d'ammoniaque dans 500 parties d'eau se comporte autrement que l'eau pure : elle n'altère pas l'azotate basique et le liquide qui passe ne contient pas de bismuth. Mais si on lave avec la solution d'azotate d'ammoniaque chaude, il y a dans le liquide filtré des traces reconnaissables de bismuth. Ces observations n'ont du reste de valeur qu'autant qu'il n'y a pas d'acide azotique libre (*J. Læwe**). Par la calcination, l'azotate basique de bismuth se change en oxyde pur.

e. Le CHLORURE BASIQUE DE BISMUTH, produit par l'action de beaucoup d'eau sur une solution de bismuth contenant de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de sodium, est une poudre blanche éclatante ($2\text{BiO}^3, \text{BiCl}^5 + \text{Aq}$). Il est insoluble dans l'eau, mais se dissout bien dans l'acide chlorhydrique ou azotique concentré. Fondu avec du cyanure de potassium, il donne du bismuth métallique.

f. Le CHROMATE DE BISMUTH, dont la formule est $\text{BiO}^3, 2\text{CrO}^3$, et qui s'obtient en mélangeant une dissolution aussi neutre que possible d'azotate de bismuth avec un léger excès de bichromate de potasse, est un précipité jaune orangé, dense, et qui se dépose facilement. Il ne se dissout pas dans l'eau, même en présence d'un peu d'acide chromique libre, mais il se dissout dans l'acide chlorhydrique et l'acide azotique. Il peut se dessécher de 100 à 112° sans subir d'altération (*Læwe***).

COMPOSITION :

BiO^3	252,00	69,78
2CrO^3	100,48	30,22
	<hr/>		<hr/>
	352,48		100,00

g. Le SULFURE DE BISMUTH obtenu par la voie humide est un précipité brun noir ou noir. Il est insoluble dans l'eau, les acides étendus, les alcalis, les sulfures alcalins, le sulfite de soude et le cyanure de potassium. L'acide azotique moyennement concentré le change en azotate à chaud, avec un dépôt de soufre. En précipitant le bismuth de l'azotate, il faudra donc avoir soin d'étendre convenablement la solution et d'y faire passer un excès suffisant d'acide sulfhydrique ; l'acide chlorhydrique n'empêche la précipitation par l'acide sulfhydrique que quand il est en grande quantité et que la liqueur est tout à fait concentrée. Il est inaltérable à l'air ; séché à 100°, il augmente un peu de poids par suite d'une absorption lente d'oxygène ; si l'on prolonge longtemps la dessiccation, cette augmentation devient très notable (Exp. n° 52). Le sulfure de bismuth fondu avec le cyanure de potassium est complètement réduit (*H. Rose*) ; cette réduction est plus lente quand on chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène.

(*) *Journ. f. prakt.*, LXXIV, 341.(**) *Chem. Journ. f. prakt. Chem.*, LXVII, 344

COMPOSITION :

Bi.	208	81,25
Ss.	48	18,75
	<hr/>		<hr/>
	256		100,00

§ 87.

7. Oxyde de Cadmium.

Le cadmium se pèse à l'état d'oxyde ou de sulfure. Nous dirons aussi quelques mots du carbonate de cadmium, car c'est lui que l'on transforme le plus souvent en oxyde.

a. L'oxyde de cadmium, préparé en calcinant le carbonate ou l'azotate, est une poudre brune avec une teinte allant du jaune au brun. Chauffé à blanc, il est infusible, fixe et indécomposable. Il est insoluble dans l'eau, se dissout facilement dans les acides, n'altère pas les couleurs végétales. Chauffé au rouge avec du charbon ou dans un courant d'hydrogène, d'oxyde de carbone ou d'hydrogène carboné, il est facilement réduit et le cadmium se dégage en vapeur.

COMPOSITION :

Cd.	56,00	87,50
O.	8,00	12,50
	<hr/>		<hr/>
	64,00		100,00

b. Le carbonate de cadmium est un précipité blanc, insoluble dans l'eau et les carbonates alcalins fixes, fort peu soluble dans le carbonate d'ammoniaque. Il perd complètement son eau par la dessiccation et se transforme au rouge en oxyde.

c. Le sulfure de cadmium obtenu par la voie humide est un précipité jaune citron ou jaune orangé, insoluble dans l'eau, les acides étendus, les alcalis, les sulfures alcalins, le sulfite de soude et le cyanure de potassium (voir Exp. n° 53). Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique concentré avec dégagement d'acide sulfhydrique. Il faudra donc, lorsqu'on précipitera une dissolution de cadmium avec l'acide sulfhydrique, avoir soin qu'il n'y ait pas trop d'acide chlorhydrique libre et que la liqueur soit assez étendue. Dans l'acide azotique de concentration moyenne, le sulfure de cadmium se dissout avec dépôt de soufre. On peut le laver, puis le sécher à 100 ou 105° sans qu'il se décompose. Si on le chauffe au rouge, même faible, dans un courant d'hydrogène, il se volatilise en quantité qui n'est pas négligeable (*H. Rose* *), partie sans se décomposer, partie à l'état de cadmium en vapeur.

COMPOSITION :

Cd.	56,00	77,78
S.	16,00	22,22
	<hr/>		<hr/>
	72,00		100,00

(*) *Poggend. Annal.*, CX, 134.

OXYDES MÉTALLIQUES DU SIXIÈME GROUPE.

§ 88.

1. Oxyde d'or.

L'or est toujours pesé à l'état *métallique*. Nous indiquerons encore le *sulfure d'or*, car fréquemment l'or est précipité sous cette forme.

a. L'OR MÉTALLIQUE obtenu par précipitation est une poudre lourde, brun-noirâtre, qui prend l'éclat métallique par la pression : quand elle est ainsi agrégée, elle offre la couleur jaune bien connue de l'or. Il ne fond qu'au rouge-blanc et ne peut par conséquent pas être liquéfié avec la lampe à alcool. Il est complètement inaltérable à l'air et à la température rouge : il n'est attaqué ni par l'eau ni par les acides simples : l'eau régale le change en chlorure. L'acide sulfurique concentré et chaud, additionné d'un peu d'acide azotique, dissout aussi l'or, surtout quand celui-ci est très divisé ; mais l'eau le précipite de cette solution (*J. Spiller**).

b. SULFURE D'OR. Si dans une dissolution étendue et froide de chlorure d'or on fait passer un courant d'acide sulfhydrique, tout l'or se dépose sous forme d'un précipité noir-brun de trisulfure d'or (AuS_3). Si on le laisse au fond du liquide, il se change peu à peu en or métallique et en acide sulfurique. Si l'on fait passer l'acide sulfhydrique dans une dissolution chaude de chlorure d'or, il se dépose du monosulfure d'or (AuS), en même temps qu'il se forme de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique ($2.AuCl^3 + 3.H_2S + 4.HO = 2.AuS + 6.HCl + 11O,SO_3$). — Le trisulfure est insoluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique et l'acide azotique : il est attaqué par l'eau régale. Il ne se dissout pas dans le sulfhydrate d'ammoniaque incolore, mais il se dissout presque complètement dans le sulfhydrate jaune : il se dissout dans la potasse avec dépôt d'or, et complètement aussi dans le sulfure de potassium jaune ou le sulfhydrate d'ammoniaque jaune, quand on ajoute de la potasse. Il est aussi soluble dans le cyanure de potassium. Chauffé légèrement, il perd tout son soufre et laisse l'or métallique.

§ 89.

2. Oxyde de platine.

Le platine est toujours pesé tel quel. On le précipite toujours à l'état de *chlorure double de platine et de potassium* ou *d'ammoniaque*, rarement à l'état de *sulfure*.

a. Le PLATINE MÉTALLIQUE obtenu par la calcination du chlorure double de platine et de potassium ou d'ammoniaque est une masse grise, poreuse, sans éclat (éponge de platine). Il n'est fusible qu'à la température la plus élevée qu'on puisse produire et complètement inaltérable à l'air, même au feu de forge. L'eau et les acides simples sont sans aucune action sur lui : les alcalis hydratés l'attaquent à peine, l'eau régale le dissout à l'état de chlorure.

b. Nous avons déjà fait connaître les propriétés du CHLORURE DOUBLE DE

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, 223.

PLATINE ET D'AMMONIAQUE au § 70 et celles du CHLORURE DOUBLE DE PLATINE ET DE POTASSIUM au § 68.

c. **SULFURE DE PLATINE.** Si l'on verse une dissolution d'hydrogène sulfuré dans une solution concentrée de chlorure de platine, ou bien si l'on fait passer un courant de gaz sulfhydrique dans la dissolution étendue du même sel, il ne se forme pas tout d'abord de précipité. Au bout d'un repos assez long la liqueur brunit et enfin il se forme un précipité. Mais si l'on chauffe peu à peu, lentement d'abord, puis jusqu'à l'ébullition, la dissolution additionnée d'un excès d'acide sulfhydrique, tout le platine dissous se dépose à l'état de sulfure (exempt de chlorure de platine). Ce sulfure est insoluble dans l'eau et dans les acides simples; il se dissout dans l'eau régale. Il est dissous en partie par les alcalis caustiques (avec séparation de platine) et complètement par les sulfures alcalins surtout fortement sulfurés et employés en excès suffisant. Si dans l'eau qui tient en suspension le sulfure de platine on fait passer un courant d'acide sulfhydrique, ce sulfure prend une teinte brun-gris clair, par suite d'absorption d'hydrogène sulfuré (qu'il abandonne de nouveau au contact de l'air). — Le sulfure de platine humide exposé à l'air se décompose peu à peu : le platine devient libre et le soufre se change en acide sulfurique. — Calciné à l'air, le sulfure de platine est réduit en platine métallique.

§ 90.

5. Oxyde d'antimoine.

Le plus souvent l'antimoine est pesé à l'état de *sulfure*, à l'état d'*antimoniate d'antimoine* (acide antimonieux) ou — mais dans des cas rares — à l'état *métallique*.

a. Si l'on précipite avec l'acide sulfhydrique une dissolution de protochlorure d'antimoine additionnée d'acide tartrique, on obtient un précipité rouge orangé de **SULFURE D'ANTIMOINE AMORPHE**, avec lequel se précipite au commencement un peu de chlorure basique d'antimoine. Toutefois, si l'on sature complètement le liquide d'acide sulfhydrique et si l'on chauffe légèrement, le chlorure d'antimoine précipité avec le sulfure est décomposé et l'on a du sulfure pur. Le sulfure d'antimoine est insoluble dans l'eau et dans les acides étendus; il est attaqué par l'acide chlorhydrique concentré avec dégagement d'acide sulfhydrique. D'après cela les dissolutions d'antimoine ne seront complètement précipitées par l'hydrogène sulfuré qu'autant qu'elles ne contiendront pas trop d'acide chlorhydrique libre et qu'elles seront suffisamment étendues. Le sulfure d'antimoine amorphe se dissout facilement dans la lessive de potasse étendue, le sulfhydrate d'ammoniaque et le sulfure de potassium, moins facilement dans l'ammoniaque, très peu dans le carbonate d'ammoniaque et pas du tout dans le bisulfite de potasse. — Le sulfure d'antimoine amorphe desséché sous le dessiccateur à la température ordinaire ne diminue que très peu de poids à 100° : son poids reste constant quand on le maintient longtemps à 100°. bien qu'il conserve alors toujours une petite quantité d'eau qu'on ne peut pas lui enlever même à 190°, mais seulement à 200°, et dans ce dernier cas il devient noir et cristallin (*H. Rose**).

(*) *Journ. f. pract. Chem.*, LIX, 531.

(Voir Exp. n° 54.) Chauffé légèrement au rouge dans un courant d'acide carbonique, le sulfure d'antimoine devenu noir et cristallin ne change pas de poids; il n'y a qu'à une forte température rouge que de petites quantités de sulfure se volatilisent. Exposé longtemps à l'air en présence de l'eau, le sulfure d'antimoine amorphe absorbe lentement l'oxygène, de sorte qu'en traitant ce précipité par l'acide tartrique, le liquide filtré renferme de l'oxyde d'antimoine.

Le sulfure correspondant à l'acide antimonique est également insoluble dans l'eau, même quand elle contient de l'acide sulphydrique. Il se dissout complètement, surtout à chaud, dans l'ammoniaque; il s'en dissout des traces dans la solution aqueuse de carbonate d'ammoniaque. En chauffant le pentasulfure desséché dans un courant d'acide carbonique, il se dégage 2 équivalents de soufre et il reste du trisulfure noir cristallin.

En traitant le trisulfure et le pentasulfure d'antimoine par l'acide azotique fumant, il se produit une vive oxydation. On obtient d'abord de l'acide antimonique et du soufre en poudre: en évaporant à siccité on a de l'acide antimonique et de l'acide sulfurique, puis, en chauffant au rouge, de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine. Ce dernier composé se produit encore en chauffant le sulfure d'antimoine au rouge avec 30 ou 50 fois son poids de bioxyde de mercure (*Bunsen*). — En chauffant le sulfure d'antimoine au rouge dans un courant d'hydrogène, on a de l'antimoine métallique.

COMPOSITION :

Sb.	122,0	. . .	71,77
5S	48,0	. . .	28,23
	<hr/>		<hr/>
	170,0		100,00

b. L'ANTIMONATE D'OXYDE D'ANTIMOINE (*acide antimonieux*) forme une poudre blanche, qui devient jaune quand on la chauffe, infusible, irréductible au feu si l'on a soin d'écartier les gaz réducteurs. Il se dissout à peine dans l'eau, difficilement dans l'acide chlorhydrique, et au milieu du sulphydrate d'ammoniaque il ne subit aucune altération. Sur du papier de tournesol humide il a une réaction acide.

COMPOSITION :

Sb.	122,0	. . .	79,22
4O	32,0	. . .	20,78
	<hr/>		<hr/>
	154,0		100,00

c. L'ANTIMOINE MÉTALLIQUE, obtenu par la voie humide par précipitation, est une poudre noire sans éclat. Il peut se sécher à 100° sans altération. A une température rouge modérée, il entre en fusion et il se vaporise quand on le chauffe au rouge dans un courant de gaz, par exemple d'hydrogène. Il ne se fait pas d'hydrogène antimonié dans cette circonstance. Il est à peine attaqué par l'acide chlorhydrique, même concentré et bouillant: l'acide azotique le transforme en oxyde plus ou moins mélangé d'acide antimonieux, suivant le degré de concentration de l'acide

§ 91.

4. Protoxyde d'étain et 5. Bioxyde d'étain.

L'étain est généralement pesé à l'état de *bioxyde*. Nous dirons aussi quelques mots des deux *sulfures*, par lesquels on passe souvent pour obtenir le bioxyde.

a. BIOXYDE D'ÉTAÏN. Si l'on traite l'étain métallique par l'acide azotique ou si l'on évapore une dissolution d'étain avec un excès d'acide azotique, on obtient l'hydrate d'oxyde d'étain *b* (acide métastannique hydraté) sous forme d'un précipité blanc. Il est insoluble dans l'eau et ne se dissout que peu dans l'acide azotique et l'acide sulfurique étendu. En le chauffant avec l'acide chlorhydrique, il se forme du métaperchlorure d'étain qui ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique, mais bien dans l'eau quand on a enlevé l'excès d'acide. L'acide métastannique hydraté, après lavage complet, rougit le tournesol. Si au contraire on précipite la dissolution de bichlorure d'étain par un alcali, par le sulfate de soude ou l'azotate d'ammoniaque, on obtient l'hydrate d'oxyde d'étain *a*, qui se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique. Si l'on verse un excès de lessive de soude dans une dissolution de métaperchlorure d'étain, il se précipite du métastannate de soude insoluble dans la lessive de soude ainsi que dans l'alcool faible, tandis que le perchlorure ordinaire donne avec la soude un précipité soluble dans un excès de la lessive alcaline, et qui ne se précipite pas quand on ajoute un grand excès de cette dernière (*C. F. Barfoed**). — Les deux hydrates chauffés au rouge se changent en bioxyde. Il faut cependant faire attention que l'eau ne se dégage pas complètement à la simple chaleur rouge; ce n'est qu'à une forte calcination (*Dumas*). — L'oxyde d'étain est une poudre jaunepaille, à laquelle la chaleur donne une couleur variant du jaune vif au brun, ne changeant pas le tournesol, insoluble dans l'eau et dans les acides. Chauffé au rouge avec un excès de sel ammoniac, il se volatilise complètement à l'état de bichlorure. Fondu avec du cyanure de potassium, il donne de l'étain métallique en globules, que l'on peut sans perte retirer des scories, en employant comme dissolvant de l'alcool étendu et en séparant rapidement l'étain du liquide (*H. Rose***).

COMPOSITION :

Sn	59	78,67
20	16	21,35
	<hr/>	<hr/>
	75	100,00

b. Le PROTOSULFURE D'ÉTAÏN HYDRATÉ est un précipité brun, insoluble dans l'eau, la dissolution d'acide sulfhydrique et les acides étendus. La précipitation de l'étain dans les dissolutions de protoxyde par l'acide sulfhydrique n'est complète que s'il n'y a pas trop d'acide chlorhydrique libre et si la solution est assez étendue. Il ne se dissout pas dans l'ammoniaque; il se dissout assez facilement (en se changeant en bisulfure) dans le sulfhydrate d'ammoniaque jaune et le sulfure jaune de potassium et très bien dans l'acide chlorhydrique concentré chaud. — Chauffé à l'abri de l'air, il perd

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 260.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXI, 189.

son eau et se change en protosulfure anhydre; en laissant l'accès de l'air et chauffant doucement pendant quelque temps, il se change en acide sulfureux et en oxyde.

c. Le BISULFURE D'ÉTAIN HYDRATÉ, précipité par un acide de sa dissolution à l'état de sulfosel alcalin, est jaune clair. Quand on le lave avec de l'eau pure, le liquide passe trouble et les pores du filtre se bouchent: cela n'arrive pas si l'on emploie de l'eau contenant du sel marin, de l'acétate d'ammoniaque ou d'autres sels analogues (*Bunsen*). Par la dessiccation le précipité devient plus foncé. Il est insoluble dans l'eau, il est difficilement soluble dans l'ammoniaque et ne l'est pas dans le bisulfite de potasse; il se dissout facilement dans la potasse, les sulfures alcalins et l'acide chlorhydrique concentré et chaud. — La précipitation de l'étain par l'acide sulfhydrique dans les dissolutions de ses sels de bioxyde n'est complète qu'autant qu'il n'y a pas trop d'acide chlorhydrique libre et que la liqueur est assez étendue. Suivant *C. F. Barfoed*, les précipités ainsi obtenus ne sont pas du bisulfure hydraté pur, mais des mélanges de ce sulfure avec de l'acide stannique hydraté, et surtout avec de l'acide métastannique. Le précipité obtenu avec la solution de perchlorure ordinaire conserve sa couleur jaune, même après avoir séjourné longtemps dans le liquide où il s'est formé, et il se dissout complètement dans un excès de lessive de soude. Au contraire celui obtenu avec le métachlorure, d'abord blanc, devient peu à peu jaune: il prend une teinte brune dans le liquide et se dissout dans un excès de lessive de soude en laissant un résidu notable de métastannate de soude. Chauffé à l'abri du contact de l'air, il perd avec son eau et suivant les circonstances, $\frac{1}{2}$ ou 1 équivalent de soufre et passe à l'état de sesquisulfure ou de monosulfure. Chauffé très-lentement au contact de l'air, il se change en oxyde, tandis qu'il se dégage de l'acide sulfureux.

§ 92.

6. Acide arsénieux et 7. Acide arsénique.

L'arsenic se pèse à l'état d'*arséniate de plomb*, de *sulfure d'arsenic*, d'*arséniate ammoniaco-magnésien*, d'*arséniate de magnésie*, d'*arséniate d'urane* ou d'*arséniate basique de fer*. Nous dirons aussi quelque chose de l'*arsénio-molybdate d'ammoniaque*.

a. L'ARSÉNIATE DE PLOMB pur est une poudre blanche, qui semble prendre une teinte jaune quand on la chauffe au rouge faible, en même temps qu'elle s'agglomère, et qui fond à une température plus élevée. Au rouge vif il diminue de poids, parce qu'il perd une partie de l'acide, qui se transforme en oxygène et en acide arsénieux. Dans les analyses on n'a jamais affaire à ce sel pur, mais à un mélange de ce sel et d'oxyde de plomb.

b. Le TRISULFURE D'ARSENIC est un précipité jaune, insoluble dans l'eau pure (*), ou contenant de l'acide sulfhydrique. Bouilli avec de l'eau ou en contact avec elle pendant plusieurs jours, il éprouve une décomposition à sa surface; il se dissout des traces d'acide arsénieux, en même temps qu'il se dégage

(*) Il résulte des analyses faites par moi des eaux de Weilbach, que 1 partie d'ArS³ se dissout dans environ 1 million de parties d'eau (*Analyses chimiques des principales eaux minérales du grand-duché de Nassau*, par *Fresenius*).

un peu d'acide sulfhydrique; cela n'empêche pas qu'on puisse parfaitement laver le précipité. On peut le sécher à 100° sans qu'il éprouve de décomposition; il ne fait que perdre toute son eau. A une température plus élevée, il prend une couleur rouge-brun foncé, fond et se volatilise sans décomposition. Les alcalis libres ou carbonatés, le bisulfite de potasse et les sulfures alcalins le dissolvent facilement; l'acide chlorhydrique concentré et bouillant l'attaque à peine; l'eau régale le dissout sans difficulté. — L'acide azotique fumant le transforme en acide arsénique et en acide sulfurique. — Il est insoluble dans le sulfure de carbone.

COMPOSITION :

Ar	75	. . .	60,98
3S	48	. . .	39,02
	-----		-----
	123		100,00

c. L'ARSÉNIATE AMMONIACO-MAGNÉSIEEN est un précipité blanc, un peu transparent, finement cristallisé. Séché sous le dessiccateur, il a pour formule $2\text{MgO}, \text{AzII}^{\circ}\text{O}, \text{ArO}^{\text{S}} + 12 \text{Aq}$. A 100° il perd 11 équivalents, d'eau et devient $2\text{MgO}, \text{AzII}^{\circ}\text{O}, \text{ArO}^{\text{S}} + \text{Aq}$; chauffé davantage, par exemple de 105 à 110°, il perd encore de l'eau; à 130 la perte est déjà forte (*Puller**). Au rouge il perd complètement son eau et son ammoniac, et se transforme en $2\text{MgO}, \text{ArO}^{\text{S}}$. En chauffant brusquement au rouge, le gaz ammoniac agit comme réducteur sur l'acide arsénique et il en résulte une perte notable d'arsenic (*H. Rose*): mais en élevant graduellement la température, on peut chasser l'eau et l'ammoniac de façon qu'il n'y ait ni réduction ni par conséquent perte d'arsenic (*H. Rose, Wittstein*** , *Puller*). On arrive au même résultat en chauffant au rouge dans un courant d'oxygène sec. Ce composé se dissout très-difficilement dans l'eau; 1 partie du sel séché à 100° exige 2656 parties d'eau, et 1 partie de sel anhydre en demande 2788 p. à 15°. Il se dissout encore plus difficilement dans l'eau ammoniacale; pour une partie de sel séché à 100°, il faut 15038 p. d'un mélange d'une partie d'ammoniacque en dissolution (densité 0,96) et de 3 parties d'eau à 15°, et 1 partie de sel anhydre exige 15786 parties du même mélange. — Le précipité est bien plus soluble dans l'eau contenant du sel ammoniac. 1 partie de sel anhydre se dissout dans 886 parties d'une dissolution de 1 p. de sel ammoniac dans 7 d'eau. — La présence de l'ammoniacque diminue le pouvoir dissolvant de la solution de sel ammoniac. 1 partie de sel anhydre exige 3014 parties d'un liquide formé de 60 parties d'eau, 10 parties d'ammoniacque (densité 0,96) et 1 partie de sel ammoniac. — L'arséniate ammoniaco-magnésien se dissout encore bien moins dans une liqueur contenant un peu de sel ammoniac, de l'ammoniacque libre et du sulfate de magnésie: *Puller* a trouvé le rapport de 1 partie de sel anhydre à 32827 parties de dissolvant (formé de 10 C.C. de mixture magnésienne (p. 105) et 200 C.C. d'eau). Un excès d'arséniate alcalin augmente encore bien davantage le peu de solubilité dans l'eau renfermant de l'ammoniacque et du sel ammoniac (*Puller*).

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 62.(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 19.

L'arséniat ammoniaco-magnésien séché à 100° contient :

COMPOSITION :

2MgO	40,00	21,05
AzH ⁴ O	25,04	13,70
ArO ⁵	115,00	60,51
H ₂ O	9,00	4,74
	<hr/>		<hr/>
	190,04		100,00

d. L'ARSENATE DE MAGNÉSIE, provenant de la calcination bien conduite de l'arséniat ammoniaco-magnésien, est une substance blanche infusible dans le creuset de porcelaine, même au chalumeau à gaz, mais qui, à une plus haute température, se concrète et entre en fusion. La substance calcinée dans le creuset de porcelaine se dissout sans difficulté dans l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque précipite de la solution de l'arséniat ammoniaco-magnésien cristallisé.

COMPOSITION :

2MgO	40	25,81
ArO ⁵	115	74,19
	<hr/>		<hr/>
	155		100,00

e. ARSENATE D'URANE. Si l'on ajoute un léger excès de lessive de potasse dans une solution d'acide arsénique, puis de l'acide acétique jusqu'à faible réaction acide et ensuite de l'acétate d'urane, tout l'acide arsénique se précipite à l'état d'arséniat d'urane ($2\text{Ur}^2\text{O}^5, \text{H}_2\text{O}, \text{ArO}^5 + 8\text{Aq}$). En présence des sels ammoniacaux, la précipitation est aussi complète à l'état d'arséniat double d'urane et d'ammoniaque ($2\text{Ur}^2\text{O}^5, \text{AzH}^4\text{O}, \text{ArO}^5 + \text{Aq}$). — Les précipités sont jaune verdâtre pâle, gélatineux, insolubles dans l'eau, l'acide acétique, les solutions salines, mais solubles dans les acides minéraux. L'ébullition favorise le dépôt, que gêne l'addition de quelques gouttes de chloroforme : il faut laver en faisant bouillir et en décantant alternativement. Les deux précipités deviennent $2\text{Ur}^2\text{O}^5, \text{ArO}^5$ par la calcination au rouge. C'est un résidu jaune pâle qui, s'il est un peu verdâtre par suite de l'action du gaz réducteur, redevient jaune si on l'humecte avec de l'acide azotique et le calcine de nouveau. — En calcinant l'arséniat double d'urane et d'ammoniaque, on n'obtient des résultats exacts qu'en chassant d'abord l'ammoniaque, en chauffant avec précaution, puis en calcinant ensuite ou bien en chauffant le composé au rouge dans un courant d'oxygène. Mais en chauffant rapidement, il y a une réduction partielle de l'acide arsénique et par suite une perte d'arsenic (*Puller*).

COMPOSITION :

2Ur ² O ⁵	285,6	71,29
ArO ⁵	115,0	28,71
	<hr/>		<hr/>
	400,6		100,00

f. ARSENATE DE FER. Le précipité blanc, en bouillie, que l'on obtient en précipitant du perchlorure de fer avec de l'arséniat de soude ordinaire, a pour composition $2\text{Fe}^2\text{O}^5, 3\text{H}_2\text{O}, 3\text{ArO}^5 + 9\text{Aq}$. Il se dissout dans les acides minéraux ; mais avec l'acide arsénique il faut que la liqueur soit très-concentrée et qu'on n'ait pas chauffé. En chauffant ou en étendant d'eau une pa-

reille dissolution, il se forme un précipité d'arséniate de fer qui ne se redissout pas par le refroidissement de la liqueur au sein de laquelle il s'est formé par réchauffement (*Lunge**). Il se dissout dans l'ammoniaque avec une coloration jaune. Outre cette combinaison, il en existe encore plusieurs autres renfermant plus de peroxyde de fer. Par exemple : $\text{Fe}^{\text{O}^5}, \text{ArO}^5$, qui se précipite avec 5Aq lorsqu'on traite l'acétate de fer par l'acide arsénique (*Kotschoubej*) ; $2\text{Fe}^{\text{O}^5}, \text{ArO}^5$, qu'on obtient avec 12Aq en oxydant avec l'acide azotique le sous-arséniate de protoxyde de fer et en ajoutant de l'ammoniaque ; $16\text{Fe}^{\text{O}^5}, \text{ArO}^5$, qui se forme avec 24Aq si l'on fait bouillir avec de la potasse les composés moins basiques (*Berzelius*). Les deux derniers composés ne sont pas solubles dans l'ammoniaque ; le dernier ressemble tout à fait au peroxyde de fer hydraté. — Dans la méthode de dosage de *Berthier* pour l'acide arsénique, c'est un mélange de ces divers sels qu'on obtient. Ils sont d'autant préférables, à cause de leur insolubilité dans l'ammoniaque, qu'ils sont plus basiques ; en outre ils se laissent bien mieux laver. — En les chauffant au rouge, à la condition d'élever la température graduellement, il ne se dégage que de l'eau ; mais si l'on porte brusquement le sel au rouge (avant que l'ammoniaque qui y reste adhérente soit éliminée), une partie de l'acide arsénique est réduite à l'état d'acide arsénieux (*H. Rose*).

g. ARSÉNIO-MOLYBDATE D'AMMONIAQUE. Si dans un liquide contenant de l'acide arsénique on verse un excès de la dissolution de molybdate d'ammoniaque dans l'acide azotique, telle qu'on l'emploie pour précipiter l'acide phosphorique, il reste limpide à froid ; mais si l'on chauffe, il se dépose un précipité jaune d'arsénio-molybdate d'ammoniaque. Il se comporte avec les dissolvants comme le composé analogue d'acide phosphorique, et comme celui-ci il est insoluble dans l'eau, les acides libres, surtout l'acide azotique, et les sels, en présence d'un excès de la solution de molybdate d'ammoniaque additionnée d'un léger excès d'acide azotique. La présence de beaucoup d'acide chlorhydrique ou d'une grande quantité d'un chlorure métallique s'oppose à la précipitation complète. *Seligsohn* (**) y a trouvé 87,666 pour 100 d'acide molybdique, 6,508 d'acide arsénique, 4,258 d'ammoniaque et 1,768 d'eau.

B. FORMES ET COMBINAISONS QUI SERVENT A PESER ET A SÉPARER LES ACIDES

ACIDES DU PREMIER GROUPE.

§ 93.

1. **Acide arsénieux et Acide arsénique.** Voir les bases (§ 92).
2. **Acide chromique.**

On le pèse à l'état d'oxyde de chrome, de chromate de plomb ou de chromate de baryte. Nous donnerons aussi les caractères du chromate de protoxyde de mercure, parce que souvent on précipite l'acide chromique sous cette forme.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 72.

(**) *Journ. f. pract. Chem.*, LXVII, 81.

a. Voir, au § 76, les propriétés de l'oxyde de chrome.

b. Le CHROMATE DE PLOMB est un précipité d'un beau jaune; il est insoluble dans l'eau et l'acide acétique, à peine soluble dans l'acide azotique étendu et facilement dans la lessive de potasse. L'acide chlorhydrique concentré le décompose sans difficulté à l'ébullition (surtout avec addition d'alcool), et le change en chlorure de plomb et en perchlorure de chrome. — Il est inaltérable à l'air et peut se dessécher complètement à 100°. Par la chaleur, il prend une teinte brun-rouge passagère; il fond au rouge. Chauffé au delà du point de fusion, il perd de l'oxygène et se transforme en un mélange d'oxyde de chrome et de sous-chromate de plomb; chauffé avec des matières organiques, il leur cède facilement de l'oxygène.

COMPOSITION :

PbO	111,50	68,94
CrP ³	50,24	31,06
	<hr/>		<hr/>
	161,74		100,00

c. Le CHROMATE DE BARYTE est un précipité jaune pâle, qui se forme quand on mélange un chromate alcalin avec une solution de chlorure de baryum. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique et l'acide azotique, mais non dans l'acide acétique. Si on le lave avec de l'eau pure, aussitôt que tous les sels solubles sont enlevés, un peu du précipité se dissout, assez pour que l'eau de lavage soit colorée en jaune: mais ce précipité est insoluble dans les solutions salines; aussi, pour le laver, on pourra prendre de l'eau chargée d'acétate d'ammoniaque (*Pearson et Richard*). Le chromate de baryte n'est pas décomposé au rouge faible.

COMPOSITION :

BaO	76,50	60,56
CrO ³	50,24	39,64
	<hr/>		<hr/>
	126,74		100,00

d. Le CHROMATE DE PROTOXYDE DE MERCURE, obtenu en ajoutant à une solution d'azotate de protoxyde de mercure un chromate alcalin, est un précipité rouge vif, qui noircit à la lumière. Il se dissout peu dans l'eau froide, plus dans l'eau bouillante, peu dans l'acide azotique étendu. Pour le laver on fera usage d'une solution d'azotate de protoxyde de mercure étendue, contenant un peu d'acide azotique libre, dans laquelle il est insoluble (*H. Rose*).

3. Acide sulfurique.

On dose le mieux l'acide sulfurique à l'état de SULFATE DE BARYTE, dont nous avons indiqué les caractères au § 71.

4. Acide phosphorique.

On peut peser l'acide phosphorique à l'état de *phosphate de plomb*, *pyrophosphate de magnésie*, *phosphate basique de magnésie* (3MgO, PhO³), *phosphate basique de peroxyde de fer*, *phosphate d'urane*, *phosphate d'étain* et *phosphate d'argent*. Il faut en outre connaître les propriétés du *phosphate de protoxyde de mercure* et du *phospho-molybdate d'ammoniaque*.

a. En général, dans les analyses, on n'obtient pas le PHOSPHATE DE PLOMB à l'état pur, mais bien mélangé avec de l'oxyde de plomb libre. D'après cela,

on a dans ce mélange le composé basique $3\text{PbO}, \text{PhO}^5$. Ce dernier, pur, est une poudre blanche, fusible sans décomposition, insoluble dans l'eau, l'acide acétique et dans l'ammoniaque, facilement soluble dans l'acide azotique.

b. PYROPHOSPHATE DE MAGNÉSIE. Voir § 74.

c. PHOSPHATE BASIQUE DE MAGNÉSIE ($3\text{MgO}, \text{PhO}^5$). On l'obtient avec un excès de magnésie en mélangeant avec de la magnésie une dissolution d'un phosphate alcalin additionnée de sel ammoniac, évaporant le mélange, chauffant le résidu jusqu'à ce que tout le sel ammoniac soit chassé, puis traitant par l'eau. Il suffit d'indiquer ici, pour le but que nous nous proposons, que la combinaison en question est insoluble dans l'eau et dans les dissolutions des sels alcalins (*Fr. Schulze*).

d. PHOSPHATE BASIQUE DE FER. Si l'on précipite avec précaution une dissolution d'acide phosphorique ou de phosphate de chaux dans l'acide acétique par une dissolution d'acétate de fer, ou par un mélange d'alun de fer et d'acétate de soude, de façon que l'excès de sel de fer soit à peine sensible, on obtient un précipité constant formé de 1 éq. PhO^5 pour 1 éq. Fe^2O^3 (*Rawsky, Wittstein, E. Davy* *); mais si l'acétate de fer domine, le produit précipité est plus basique. *Wittstein*, en prenant un grand excès d'acétate de fer, a obtenu le précipité $4\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{PhO}^5$. Les précipités qu'on obtient avec de moindres excès du précipitant ont une composition variable, comprise entre ces deux extrêmes.

Le phosphate de fer ayant la formule $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{PhO}^5$ fut obtenu par *Rammelsberg* (avec 4 Aq) et plus tard par *Wittstein* (avec 8 Aq), en mélangeant du sulfate de peroxyde de fer avec un excès de phosphate de soude; ce dernier chimiste, en employant une quantité insuffisante de phosphate de soude, eut un précipité plus jaunâtre, dont la formule était $3(\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{PhO}^5 + 8\text{Aq}) + (\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{Aq})$.

Si dans un liquide acide contenant un grand excès d'acide phosphorique, on ajoute un peu d'une solution de peroxyde de fer, puis un acétate alcalin, on a toujours le précipité $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{PhO}^5$ + de l'eau, qui par la calcination devient $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{PhO}^5$. Je me suis assuré par de nouvelles expériences de toute l'exactitude de ce fait avancé par *Wittstein*. *Fr. Mohr* est arrivé au même résultat. Le précipité ne se dissout pas dans un liquide contenant des sels; mais quand par suite des lavages l'eau devient presque pure, le précipité commence à se dissoudre. La liqueur filtrée a une réaction acide et contient du peroxyde de fer et de l'acide phosphorique. Il en résulte nécessairement une modification dans la composition du précipité, ce qui explique la divergence des résultats auxquels on arrive, suivant qu'on lave le précipité plus ou moins longtemps (*Fr. Mohr*).

COMPOSITION :

PhO ⁵	71,00	47,02
Fe ² O ³	80,00	52,98
	151,00	100,00

En dissolvant du phosphate de peroxyde de fer dans l'acide chlorhydrique, saturant avec l'ammoniaque et chauffant, on obtient les sels plus basiques

(*) *Philos. Mag.*, XIX, 181. — *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXX, 580.

$3\text{Fe}^2\text{O}^3, 2\text{PhO}^3$ (*Rammelsberg*), $2\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{PhO}^3$ (*Wittstein*, après un lavage prolongé). Dans les expériences de *Wittstein* les eaux de lavage renfermaient de l'acide phosphorique. Le phosphate blanc de fer ne se dissout pas dans l'acide acétique, mais dans une dissolution d'acétate de peroxyde de fer.

Si l'on fait bouillir cette dernière dissolution, tout l'acide phosphorique se précipite à l'état de phosphate ultrabasique de fer avec de l'acétate basique de fer. On obtient toujours de ces combinaisons basiques (mêlées souvent de peroxyde de fer hydraté) lorsqu'on précipite par l'ammoniaque ou le carbonate de baryte une dissolution renfermant de l'acide phosphorique et un excès de peroxyde de fer. Le précipité produit par le carbonate de baryte se laisse bien séparer par filtration et laver; le liquide qui passe ne renferme ni peroxyde de fer, ni acide phosphorique. Au contraire le précipité obtenu par l'ammoniaque, surtout quand il y a un excès de cet alcali, est mucilagineux, se laisse mal laver et dans l'eau de lavage on trouve toujours des traces de fer et d'acide phosphorique.

e. PHOSPHATE D'URANE. — Si dans une dissolution aqueuse chaude d'un phosphate soluble dans l'eau ou dans l'acide acétique, on verse de l'acétate d'urane en présence d'acide acétique libre, il se forme aussitôt un précipité de phosphate d'urane. Si le liquide contient un sel ammoniacal en grande quantité, le précipité contient aussi de l'ammoniaque; si le précipité se forme en présence de l'alumine ou du peroxyde de fer, il est plus ou moins mélangé de phosphate de peroxyde de fer ou de phosphate d'alumine. La présence des sels de potasse ou de soude, ou des sels alcalino-terreux, n'a pas d'influence sur la composition du précipité.

Le phosphate d'urane ammoniacal $2\text{Ur}^2\text{O}^5, \text{AzH}^4\text{O}, \text{PhO}^3 + x\text{H}_2\text{O}$ est un précipité blanc jaunâtre, à reflets verdâtres, d'une consistance un peu mucilagineuse. Il vaudra donc mieux le laver par ébullition dans l'eau et par décantation, au moins pour les premiers lavages. Si dans le liquide au milieu duquel est suspendu le précipité et qu'on a laissé un peu refroidir, on ajoute quelques gouttes de chloroforme et on agite ou on fait bouillir, le précipité se dépose bien plus facilement que sans cette addition.

Le précipité ne se dissout ni dans l'eau, ni dans l'acide acétique, mais il est soluble dans les acides minéraux. Par l'addition d'un excès suffisant d'acétate d'ammoniaque et par l'ébullition, on le précipite de nouveau complètement; par la calcination du précipité contenant ou non de l'ammoniaque, on obtient le phosphate d'urane $2\text{Ur}^2\text{O}^5, \text{PhO}^3$ de couleur jaune. En faisant agir, pendant la calcination, du charbon ou un gaz réducteur, il prend une couleur verdâtre, par suite d'une réduction partielle en phosphate de protoxyde d'urane; mais en chauffant avec un peu d'acide azotique, il repasse facilement à l'état de sel jaune. Celui-ci n'est pas hygroscopique, et peut dès lors être calciné et pesé dans une capsule en platine ouverte (*A. Arendt* et *W. Knop*).

COMPOSITION :

$2\text{Ur}^2\text{O}^5$	285,6	80,09
PhO^3	71,0	19,91
	<hr/>		<hr/>
	356,6		100,00 (*)

(*) Dans ces calculs, on a pris l'équivalent de l'urane d'*Ebelmen*, savoir, 89,4. En pre-

f. Jamais dans les analyses on a le PHOSPHATE D'ÉTAIN pur, mais toujours mélangé avec un excès d'hydrate d'acide métastannique et, après calcination, avec de l'acide métastannique. Il a en général les mêmes caractères que l'acide métastannique hydraté : entre autres, il n'est comme lui soluble qu'en très petite quantité dans l'acide azotique. Chauffé avec une dissolution concentrée de potasse, il donne du phosphate et du métastannate de potasse.

g. Le PHOSPHATE TRIBASIQUE D'ARGENT est une poudre jaune, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque, plus difficilement dans les sels ammoniacaux; il est inaltérable à l'air. Au rouge il prend une couleur brun-rouge passagère; à une forte chaleur il fond sans décomposition.

COMPOSITION :

3AgO	347,79	85,05
PhO ⁵	74,00	16,95
	<hr/>		<hr/>
	418,79		100,00

h. PHOSPHATE DE PROTOXYDE DE MERCURE. Ce sel n'est pas employé pour peser l'acide phosphorique sous cette forme; seulement il permet de séparer cet acide de beaucoup de bases, d'après la méthode de *H. Rose*. C'est une masse blanche cristalline ou une poudre analogue, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide azotique et qui, à la chaleur rouge, se transforme en phosphate de bioxyde de mercure fondu, en dégageant des vapeurs de mercure. Fondu avec les carbonates alcalins, il donne un phosphate alcalin, des vapeurs de mercure, de l'oxygène et de l'acide carbonique.

i. PHOSPHATE MOLYBDO-AMMONIACAL. Cette combinaison est une forme précieuse sous laquelle on peut séparer l'acide phosphorique des autres corps. C'est un précipité jaune vif, qui se dépose facilement et qui, séché à 100°, serait formé en moyenne, suivant *Seligsohn*, de :

Acide molybdique	90,744
Acide phosphorique	3,142
Oxyde d'ammonium	3,570
Eau	2,544
	<hr/>
	100,000 (*)

A l'état pur il se dissout peu dans l'eau froide (1 : 10000, suivant *Eggertz*), facilement dans l'eau chaude. Les alcalis caustiques, carbonatés ou phosphatés, le chlorhydrate et l'oxalate d'ammoniaque le dissolvent aisément

tant celui de *Péligot*, qui est 60, le phosphate d'urane calciné contient 80,22 Ur²O³ et 19,78 PhO⁵. *W. Knopp* et *Arendt* trouvèrent dans quatre expériences 20,15—20,06—20,04 et 20,04 (dans une 20,77). Ces nombres s'accordent bien mieux avec le calcul fait en prenant l'équivalent d'*Ebelmen*, qu'avec celui de *Péligot*.

(*) Les résultats différents, obtenus dans l'analyse de ce précipité par divers chimistes, montrent qu'il n'a pas la même composition, bien que produit en apparence dans les mêmes circonstances. *Sonnenschein* (*Journ. f. pract. Chem.*, LIII, 342) a trouvé dans le précipité séché à 120° : 2,95 à 3,12 pour 100 de PhO⁵. — *Liepowitz* (*Ann. Pogg.*, CLX, 135), dans le précipité séché de 20 à 30° : 3,607 pour 100 de PhO⁵. — *Eggertz* (*Journ. f. pract. Chem.*, LXXIX, 496), 3,7 à 3,8.

déjà à froid, le sulfate d'ammoniaque le dissout peu, l'azotate d'ammoniaque très peu, l'azotate de potasse et le chlorure de potassium peu. Il est soluble dans le sulfate de potasse, le sulfate de soude, le chlorure de sodium et le chlorure de magnésium, l'acide sulfurique, l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, concentrés ou étendus. L'eau qui renferme 1 pour 100 de son volume d'acide azotique ordinaire le dissout dans la proportion de 6600 : 1 (*Eggertz*). L'action dissolvante de tous ces liquides n'est pas augmentée par la chaleur. — La manière dont il se comporte avec ces liquides acides change complètement en présence du molybdate d'ammoniaque. Ainsi de l'acide azotique ou sulfurique étendu contenant ce dernier sel ne dissout plus le précipité : mais beaucoup d'acide chlorhydrique agit comme dissolvant, même en présence d'un excès de molybdate d'ammoniaque, et empêche par conséquent la précipitation complète de l'acide phosphorique par une dissolution azotique de molybdate d'ammoniaque. Probablement que dans tous les cas la dissolution dans les acides a lieu à la suite d'une décomposition et d'une séparation d'acide molybdique, ce qu'empêche la présence du molybdate d'ammoniaque (*J. Craw, Chem. Gaz.*, 1852, 216. — *Pharm. Centralbl.*, 1852, p. 670). — L'acide tartrique et les autres matières organiques analogues empêchent complètement la précipitation du phosphate molybdo-ammoniacal (*Eggertz*). En présence d'un iodure métallique, par suite de l'action réductrice de l'acide iodhydrique sur l'acide molybdique, il se forme, au lieu d'un précipité jaune, un précipité vert, ou même il ne s'en forme pas du tout et la liqueur devient verte (*J. W. Bill*) (*). Naturellement d'autres substances pouvant réduire l'acide molybdique ont la même action.

5. Acide borique.

Le meilleur moyen de doser directement l'acide borique est de le faire passer sous la forme de FLUORURE DE POTASSIUM. On l'obtient en décomposant dans une capsule en argent ou en platine un borate alcalin, en présence d'une quantité suffisante de potasse, par un excès d'acide fluorhydrique, puis en évaporant à siccité. Le précipité gélatineux que l'on obtient à froid se dissout quand on chauffe et se sépare ensuite de nouveau, quand on évapore, sous forme de petits cristaux durs et transparents. Le composé a pour formule $KFl, BoFl^2$; il se dissout dans l'eau et dans l'alcool étendu, mais pas dans l'alcool concentré ni dans les dissolutions concentrées d'acétate de potasse. On peut le sécher à 100° sans qu'il s'altère (*Aug. Stromeyer*) (**).

COMPOSITION :

K.	59,13	. . .	51,02
Bo.	11,00	. . .	8,72
4Fl.	76,00	. . .	60,26
	<hr/>		<hr/>
	126,13		100,00

(*) *Sillim. Journ.* July, 1838. — *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXVI, 191

(**) *Ann. der Chem. und Pharm.*, C. 82.

6. Acide oxalique.

En général on précipite l'acide oxalique à l'état d'OXALATE DE CHAUX lorsqu'on doit le doser directement. Pour le dosage, on transforme le plus souvent ce sel en carbonate de chaux ou en chaux caustique. Voir au § 73 les propriétés de ces combinaisons.

7. Acide fluorhydrique.

Quand on veut doser directement l'acide fluorhydrique, on le pèse à l'état de FLUORURE DE CALCIUM. Obtenu par voie humide, c'est un précipité gélatineux, difficile à laver; mis en digestion avec de l'ammoniaque, il devient plus dense et moins gélatineux. Il n'est pas complètement insoluble dans l'eau; les alcalis aqueux ne le décomposent pas. L'acide chlorhydrique étendu le dissout à peine, l'acide concentré le dissout un peu plus; l'acide sulfurique le décompose en sulfate de chaux et acide fluorhydrique. A l'air et au rouge le fluorure de calcium est inaltérable; il fond au rouge intense. Fortement chauffé au rouge au contact de l'air humide, il se décompose lentement et partiellement en chaux et acide fluorhydrique; chauffé au rouge avec du sel ammoniac, le fluorure de calcium diminue constamment de poids, mais la décomposition est incomplète.

COMPOSITION :

Ca	20	. . .	54,28
Fl.	19	. . .	48,72
	<hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/>		<hr style="width: 50px; margin: 0 auto;"/>
	39		100.00

Fréquemment, surtout en présence de la silice, on dose le fluor en le transformant en FLUORURE DE SILICIUM (SiF_4). C'est un gaz incolore, fumant à l'air, à odeur forte, de densité 3,574, décomposé par l'eau en silice hydratée et acide hydrofluosilicique : $3.\text{SiF}_4 + 2.\text{H}_2\text{O} = 2.\text{SiF}_2\text{H}_2 + \text{SiO}_2$.

8. Acide carbonique.

Lorsqu'on veut doser directement l'acide carbonique, ce qui arrive rarement, on le pèse à l'état de CARBONATE DE CHAUX. Voir au § 73 les propriétés de ce sel.

9. Acide silicique.

L'acide silicique, précipité par les acides de la solution aqueuse d'un silicate alcalin, est d'abord complètement soluble dans l'eau. Il ne devient insoluble, ou plus exactement difficilement soluble que par suite d'une transformation permanente, la coagulation. Celle-ci est déterminée par la concentration de la liqueur ou par une élévation de température. La solution de silice à 10-12 p. 100 se coagule en quelques heures à la température ordinaire, et de suite si on la chauffe. La solution à 5 p. 100 peut rester 5 à 6 jours sans se coaguler, celle à 2 p. 100 deux ou trois mois, celle à 1 p. 100 plusieurs années. S'il y a $\frac{1}{10}$ et moins pour 100, on ne peut pas trouver de changement appréciable avec le temps. Les corps solides en poudre, comme le graphite, activent la coagulation; les sels alcalins la développent rapidement. Au contraire on peut mêler la solution siliceuse sans qu'il y ait

coagulation avec les acides chlorhydrique, azotique, acétique, tartrique et avec l'alcool. La silice gélatineuse coagulée peut être plus ou moins riche en eau combinée : elle semble d'autant moins difficilement soluble dans l'eau, qu'elle en renferme davantage. Ainsi une silice gélatineuse qui renferme 1 p. 100 d'acide silicique donne avec de l'eau une solution contenant 1 partie de silice dans 5000 parties d'eau; tandis qu'avec 5 p. 100 d'acide silicique on a une solution de 1 partie de silice dans 10 000 d'eau. Une silice gélatineuse renfermant encore moins d'eau est encore moins soluble. Si enfin la silice est desséchée en masse gommeuse, elle est à peine soluble, comme c'est aussi le cas avec l'hydrate pulvérulent que l'on obtient en chauffant à 100° la gelée siliceuse mélangée de sel, que l'on obtient dans l'analyse des silicates (*). L'hydrate d'acide silicique desséché à 100° se dissout aussi à peine dans les acides (excepté l'acide fluorhydrique); mais il se dissout bien, surtout à chaud, dans les solutions des alcalis fixes purs ou carbonatés. L'ammoniaque aqueuse dissout la silice gélatineuse en quantité notable et l'hydrate desséché aussi (*Pribanc***). Les différents chimistes ne sont pas d'accord sur la proportion d'eau contenue dans l'hydrate de silice desséché à différentes températures (***) .

Tous ces hydrates chauffés au rouge passent à l'état anhydre. La vapeur en se dégagant peut facilement entraîner des parcelles de cette poudre extrêmement fine. On peut l'empêcher, en humectant avec de l'eau l'hydrate dans le creuset, évaporant à siccité au bain-marie, puis calcinant faiblement d'abord et graduellement de plus en plus.

La silice obtenue par la calcination de l'hydrate paraît être la modification amorphe de densité 2,2 à 2,3. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau et dans les acides (excepté l'acide fluorhydrique), soluble dans les dissolutions des alcalis fixes caustiques ou carbonatés, surtout à chaud. L'acide fluorhydrique dissout facilement l'acide silicique amorphe, et si ce dernier est pur, la solution évaporée dans une capsule en platine ne laisse pas de résidu; chauffée dans un creuset de platine avec du fluorure d'ammonium, la silice se vaporise facilement. — La silice amorphe calcinée absorbe fortement à l'air de l'eau qu'elle retient encore de 100 à 150° (*H. Rose*). La propriété hygroscopique est d'autant plus prononcée que la silice a été calcinée moins fortement (*Souchay*). Elle fond à la plus haute température qu'on puisse produire en une masse vitreuse et amorphe. La silice amorphe calcinée avec du sel ammoniac perd d'abord de son poids; mais plus tard, quand par l'action de la chaleur elle est devenue plus dense, elle ne change plus.

Il faut distinguer de la silice amorphe celle que l'on trouve cristallisée ou à l'état cristallin, comme dans le cristal de roche, le quartz, le sable, etc. Son poids spécifique est 2,6 (*Schaffgotsch*), et elle est bien plus difficilement

(*) *Pogg. Ann.*, C. xiii, 529.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, 119.

(***) *Doveri* a trouvé dans la silice séchée à l'air 16,9 à 17,8 pour 100 d'eau; — *J. Fuchs*, de 9,1 à 9,6; — *G. Lippert*, 9,28 à 9,95. — Dans l'hydrate séché à 100°, *Doveri* a trouvé 8,5 à 9,4; — *J. Fuchs*, 6,65 à 6,96; — *G. Lippert*, 4,97 à 5,52. — *H. Rose* a obtenu 4,85 pour 100 d'eau dans un hydrate desséché à 150° et provenant du traitement de la stibite par l'acide chlorhydrique concentré.

et en bien moindre quantité dissoute par la lessive de potasse ou les dissolutions d'alcalis fixes carbonatés, et aussi plus lentement attaquée par l'acide fluorhydrique ou le fluorure d'ammonium. La silice cristallisée, même un peu calcinée, n'est pas hygroscopique.

Les couleurs végétales ne sont changées ni par la silice, ni par ses hydrates.

COMPOSITION :

Si.	14,00	. . .	46,67
20.. . . .	16,00	. . .	53,33
	<hr/>		<hr/>
	30,00		100,00

ACIDES DU DEUXIÈME GROUPE.

§ 94.

1. Acide chlorhydrique.

On ne le dose presque jamais qu'à l'état de CHLORURE D'ARGENT. Voir les propriétés de ce sel au § 82.

2. Acide bromhydrique.

Dans les analyses en poids, on dose toujours l'acide bromhydrique à l'état de BROMURE D'ARGENT. Obtenu par la voie humide, c'est un précipité blanc jaunâtre : il est tout à fait insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique, assez soluble dans l'ammoniaque, facilement soluble dans les dissolutions d'hypo-sulfite de soude et de cyanure de potassium. Les dissolutions concentrées de chlorure de potassium, chlorure de sodium, chlorhydrate d'ammoniaque, et celles des bromures métalliques correspondants, dissolvent le bromure d'argent en quantité très notable, tandis qu'il est complètement insoluble dans les dissolutions très étendues des mêmes sels. Les solutions des azotates alcalins n'en dissolvent que des traces; il se dissout en abondance dans une solution chaude et concentrée d'azotate de protoxyde de mercure. En le faisant digérer dans un excès d'une dissolution d'iodure de potassium, il passe complètement à l'état d'iodure d'argent (*Field*). Chauffé au rouge dans un courant de chlore, le bromure d'argent se change en chlorure; dans un courant d'hydrogène, il est réduit et l'on a l'argent métallique. — Exposé à la lumière, il devient d'abord peu à peu gris, puis enfin noir; chauffé, il fond en un liquide rougeâtre, qui par le refroidissement se prend en une masse cornée jaune. — Il est décomposé au contact de l'eau et du zinc; il se forme de l'argent métallique en mousse et du bromure de zinc.

COMPOSITION :

Ag.	107,95	. . .	57,45
Br.	79,95	. . .	42,55
	<hr/>		<hr/>
	187,88		100,00

3. Acide iodhydrique.

On dose l'acide iodhydrique à l'état d'*iodure d'argent* et quelquefois sous forme d'*iodure de palladium*.

a. L'**IODURE D'ARGENT**, obtenu par la voie humide, est un précipité jaune clair, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique étendu, très difficilement soluble dans l'ammoniaque. Suivant *Wallace et Lamont* (*), 1 partie se dissout dans 2493 parties d'ammoniaque très concentrée (densité 0,89); suivant *Martini*, 1 partie se dissout dans 2510 parties d'ammoniaque de densité 0,95. Il se dissout abondamment dans une solution concentrée d'iodure de potassium et pas du tout dans la même dissolution très étendue : il se dissout aussi facilement dans le cyanure de potassium, l'hyposulfite de soude, tandis que les azotates alcalins n'en prennent que des traces; il se dissout facilement dans une solution concentrée et chaude d'azotate de protoxyde de mercure. L'acide azotique ou l'acide sulfurique concentré et chaud le transforment, bien qu'un peu difficilement, en azotate ou sulfate, avec dépôt d'iode. — L'iodure d'argent noircit à la lumière; il est fusible sans décomposition en un liquide rougeâtre, qui par le refroidissement se prend en une masse jaune, que l'on peut facilement couper. Sous l'action du chlore gazeux à chaud, il se change en chlorure; l'hydrogène le réduit à l'état métallique. Il est décomposé, mais pas complètement, par le zinc en présence de l'eau; il se dépose de l'argent métallique et il se fait de l'iodure de zinc.

COMPOSITION :

Ag	107,95	45,97
I	126,85	54,05
	<hr/>		<hr/>
	234,78		100,00

b. L'**IODURE DE PALLADIUM**, obtenu en précipitant par le chlorure de palladium un iodure alcalin, est un précipité floconneux, noir-brun foncé; il est insoluble dans l'eau, se dissout un peu dans les solutions salines (chlorure de sodium, de magnésium, de calcium, etc.), et pas du tout dans l'acide chlorhydrique étendu. Il est inaltérable à l'air. Desséché à l'air, il renferme 1 éq. d'eau = 5,05 pour 100; séché en le maintenant assez longtemps dans le vide, ou à une température plus élevée que la température ordinaire (70 à 80°), il perd son eau complètement sans laisser dégager d'iode. A 100°, il abandonne des traces d'iode, et enfin, de 300 à 400°, il se décompose complètement. On peut le laver avec de l'eau chaude sans qu'il perde d'iode.

COMPOSITION :

Pd	53,29	29,58
I	126,85	70,42
	<hr/>		<hr/>
	180,14		100,00

(*) *Chem. Gaz.*, 1859, 57. — *Jahresb. von Kopp und Vill*, 1859, 670.

4. Acide cyanhydrique.

L'acide cyanhydrique, autant toutefois qu'on le dose directement et en poids, se pèse à l'état de *cyanure d'argent*. Voir les propriétés de ce sel au § 82.

5. Acide sulfhydrique.

Les formes sous lesquelles on fait passer l'acide sulfhydrique ou le soufre des sulfures métalliques, dans les analyses en poids, sont : le *sulfure d'arsenic*, le *sulfure d'argent*, le *sulfure de cuivre* ou le *sulfate de baryte*. Les propriétés des premiers sont indiquées aux §§ 82, 85 et 92, celles du dernier au § 71.

ACIDES DU TROISIÈME GROUPE.

§ 95.

1. Acide azotique et 2. Acide chlorique.

Ces acides ne sont jamais dosés directement, c'est-à-dire dans des combinaisons qui les renferment, mais toujours indirectement et souvent par des méthodes volumétriques.

CHAPITRE IV

DÉTERMINATION DU POIDS DES CORPS (*)

§ 96.

Après avoir indiqué dans le chapitre précédent les principales combinaisons dans lesquelles il faut faire entrer les corps, ou les formes qu'il faut leur donner pour les séparer les uns des autres et déterminer leurs poids, et avoir fait connaître ces formes ou combinaisons quant à leurs propriétés principales et à leur composition, il nous faut indiquer maintenant les méthodes spéciales qu'on emploiera pour produire ces combinaisons. On ne peut guère à cet égard donner beaucoup de généralités, car presque pour chaque substance il faut tenir compte de telle ou telle circonstance, qui, si insignifiante qu'elle paraisse, n'en a pas moins souvent une grande importance pour l'exactitude des résultats.

D'après cela, et en songeant en outre à l'importance qu'il y a pour la séparation des corps d'avoir une idée nette du but final de l'analyse quantitative, nous pensons qu'il est nécessaire de séparer la partie qui traite des règles pratiques, si nécessaires dans le dosage des poids, de l'autre partie dans laquelle on s'occupera spécialement de la séparation des corps. — Convaincu de cela, nous ne parlerons donc dans le présent chapitre que de la manière de déterminer les poids des corps, en supposant en outre qu'ils

(*) Le titre de ce chapitre pourrait faire croire qu'on n'y parlera pas des méthodes volumétriques : ce serait une erreur, car le but de ces méthodes est aussi d'arriver au poids du corps ; il n'y a de différence que dans le procédé employé.

sont à l'état libre ou dans des combinaisons formées seulement d'un acide et d'une base, ou d'un métal et d'un métalloïde ; puis dans le cinquième chapitre, nous appuyant sur nos connaissances déjà acquises, nous traiterons de la séparation des corps. — Ainsi que nous l'avons déjà fait dans l'analyse qualitative, nous rangerons les acides de l'arsenic parmi les bases, à cause de l'action qu'exerce sur eux l'acide sulfhydrique, et nous parlerons des éléments qui forment des acides avec l'hydrogène, en nous occupant des hydracides correspondants.

Pour chaque corps nous aurons deux points à considérer : d'abord le procédé le plus convenable pour l'amener à l'état liquide, pour opérer sa *dissolution*, qu'il soit libre ou non dans ses combinaisons diverses, et en second lieu les méthodes d'après lesquelles on lui donne une forme qui permette de le peser, ou en général, dans le cas où l'on ferait usage d'un procédé volumétrique, qui permette d'en trouver la quantité ; en un mot, nous étudierons le *dosage* proprement dit. Sous ce dernier point de vue, nous aurons à indiquer le *procédé pratique* et les données sur lesquelles il s'appuie, puis ensuite à rechercher le degré d'*exactitude* de la méthode de dosage.

Quiconque en effet s'occupe d'analyses quantitatives reconnaît, dès les premiers jours, que la quantité trouvée d'une substance n'est jamais rigoureusement égale à celle qu'on aurait dû trouver, et que ce n'est qu'un pur hasard s'il y a exactitude parfaite. Il est donc important de savoir, dans chaque méthode, à quoi cela tient et quelles sont les limites des erreurs possibles.

Quant à la cause de la non-exactitude absolue, elle peut tenir ou au *procédé pratique* seulement, ou au *procédé et à la méthode elle-même*. Dans le dernier cas, on dit que la méthode est entachée d'erreur.—En opérant avec tous les soins possibles, ne pourrait-on cependant pas atteindre une exactitude parfaite ? Non : seulement on approcherait d'autant plus du but sans pouvoir jamais y parvenir. Il suffit pour s'en convaincre de se rappeler que nos poids et nos mesures de capacité ne sont pas d'une exactitude absolue ; que nos balances ne peuvent pas être rigoureusement justes, nos réactifs d'une pureté parfaite ; que nous ne rapportons généralement pas nos pesées au vide et qu'enfin, si nous faisons cette correction, nous ne connaissons jamais rigoureusement les données nécessaires. Ajoutez que l'état hygrométrique de l'air change pendant la pesée d'un creuset vide et celle du même creuset plein de la substance analysée ; que nous ne connaissons que d'une manière approchée le poids des cendres d'un filtre ; que pendant les évaporations des traces des substances dissoutes, même quand elles sont fixes, sont entraînées ; que les lavages ne sont jamais complets ; qu'on ne peut se garantir de la poussière, etc.

Quant au second point, les *sources d'erreurs inhérentes à la méthode*, elles tiennent la plupart à ce que les précipités ne sont jamais tout à fait insolubles ; les combinaisons à calciner ne sont pas absolument fixes ; les corps à dessécher sont toujours un peu volatils ; dans les analyses volumétriques, la réaction finale ne se produit en général que par un léger excès de la liqueur titrée, et cet excès varie avec la dilution du liquide, la température, etc. On peut dire qu'il n'y a pas de méthode complètement exempte de pareilles causes d'erreur ; le sulfate de baryte lui-même n'est pas abso-

tument insoluble dans l'eau. Aussi, lorsque nous regardons une méthode comme exempte d'erreurs, nous entendons seulement que les inexactitudes ne sont pas appréciables.

Nous avons donc dans toute analyse des causes d'incertitudes. Il est clair que tantôt elles doivent s'ajouter, tantôt se compenser, et que dès lors la vérité se trouve entre deux limites, que nous appelons les limites des erreurs de la méthode. Pour les fixer d'une manière irréprochable, on ne pourrait faire que des suppositions : car il n'est pas possible de soumettre au calcul les erreurs provenant des mauvais réactifs, de pesées fausses, de dessiccations, calcinations ou lavages incomplets, de titres mal pris, etc.

Lorsque la méthode est exempte d'erreurs, ces limites sont très resserrées ; ainsi, en se donnant un peu de peine dans le dosage du chlore, on peut, au lieu de 100 parties, en trouver une proportion comprise entre 99,9 et 100,1, tandis qu'avec des méthodes moins bonnes, les différences seraient bien plus grandes. Par exemple, dans le dosage de la strontiane par l'acide sulfurique, au lieu de 100 parties de strontiane, on peut facilement n'en trouver que 99, ou même moins encore. Nous aurons grand soin d'examiner sévèrement chaque méthode à ce point de vue.

Pour indiquer l'exactitude qu'on peut atteindre dans les expériences directes, je continuerai à indiquer combien on obtient réellement de parties au lieu de 100 qu'on aurait dû trouver. Je dirai seulement ici, une fois pour toutes, que ces nombres se rapportent à la substance à déterminer : par exemple au chlore, à l'azote, à la baryte, et non pas aux combinaisons dans lesquelles on les a pesés, telles que le chlorure d'argent, le chlorure double de platine et d'ammoniaque, le sulfate de baryte ; car ce n'est qu'en représentant ainsi les résultats que les diverses méthodes peuvent être comparées.

Avant de passer à l'étude de chaque corps, je ferai encore une remarque : c'est que de ce qu'une analyse est d'accord avec le calcul, il n'en faut pas conclure que l'on a parfaitement opéré. Il peut arriver assez fréquemment qu'au commencement du travail on fasse quelque perte ; si plus tard on ne lave pas complètement, le résultat final paraîtra exact. — On peut poser en règle qu'une analyse doit passer pour mieux faite lorsqu'elle indique une légère perte que lorsqu'elle donne un excès.

Enfin, dans les analyses en poids, je recommande expressément, comme un moyen de se garantir des faux résultats, d'examiner toujours les propriétés de la substance après la pesée et de les comparer à celles qu'elle doit posséder (couleur, état de la matière fondue, solubilité, réactions, etc.). Pour cela, je conserve entre deux verres de montre tous les corps qui ont été pesés pendant le cours de l'analyse, en sorte qu'on peut toujours les examiner et s'assurer s'ils sont purs ou non, suivant qu'on a quelque soupçon. — Comme j'ai indiqué dans le chapitre précédent les propriétés des corps que l'on peut avoir à peser, je me contente de renvoyer aux paragraphes correspondants. — Dans les cas où l'une des opérations exposées dans le premier chapitre devrait être conduite avec une attention particulière, j'y rendrai attentif en rappelant entre parenthèses le paragraphe dans lequel on indique la manière de diriger l'opération.

I. DOSAGE DES BASES DANS LES COMPOSÉS NE RENFERMANT QU'UNE BASE ET UN ACIDE, OU UN MÉTAL ET UN MÉTALLOÏDE

PREMIER GROUPE

POTASSE, SOUDE, AMMONIAQUE (LITHINE)

§ 97.

1. Potasse.

a. **DISSOLUTION.** La potasse et ses sels à acides minéraux, que nous considérerons ici, seront dissous dans l'eau, ce qui se fait facilement ou assez facilement. — Les sels de potasse à acides organiques seront fréquemment et pour plus de commodité transformés en carbonate de potasse, par leur calcination dans un creuset fermé. Si l'on chauffe jusqu'à la fusion, le charbon réagit sur le carbonate de potasse; il se dégage de l'oxyde de carbone, et le carbonate de potasse renferme de la potasse caustique. Dans la carbonisation il y a toujours une légère perte en potasse, laquelle est plus grande lorsqu'on pousse jusqu'à la fusion, ce que l'on doit éviter.

b. **DOSAGE.** On dose la potasse à l'état de *sulfate* ou d'*azotate*, à l'état de *chlorure de potassium* ou de *chlorure double de platine et de potassium*; ou bien on la précipite à l'état de *fluosilicure de potassium*, et enfin on peut la doser par des liqueurs titrées. Quant au dosage alcalimétrique de la potasse libre ou carbonatée, on le verra aux §§ 219 et 220. Le dosage de la potasse sous forme de tartrate acide, qui ne donne qu'un résultat approximatif, sera indiqué dans le chapitre des applications à propos de l'analyse des sels de potasse.

On transforme plus avantageusement en :

1. **SULFATE DE POTASSE** : les sels de potasse à acides volatils puissants, par exemple le chlorure de potassium, le bromure, l'azotate de potasse, etc., et en outre les sels à acides organiques.
2. **AZOTATE DE POTASSE** : la potasse caustique et les combinaisons de la potasse avec les acides faibles, volatils, non décomposés par l'acide azotique; par exemple le carbonate de potasse (les sels de potasse à acides organiques).
3. **CHLORURE DE POTASSIUM** : en général la potasse caustique et les sels de potasse à acides faibles, volatils, surtout aussi ceux dont les acides seraient décomposés par l'acide azotique, par exemple le sulfure de potassium; en outre dans certains cas le sulfate, le chromate, le chlorate et le silicate de potasse.
4. **CHLORURE DOUBLE DE PLATINE ET DE POTASSIUM** : tous les sels de potasse dont les acides sont solubles dans l'alcool. Ce dosage est surtout important pour les sels dont les acides ne sont pas volatils: par exem-

ple le phosphate, le borate, et en outre aussi pour séparer la potasse d'avec la soude.

5. FLUOSILICIURE DE POTASSIUM : tous les sels de potasse dont l'acide est soluble dans l'alcool faible, excepté le borate.*

1. *Dosage à l'état de sulfate de potasse.*

Si l'on a une dissolution aqueuse de sulfate de potasse, on l'évapore; on chauffe le résidu au rouge dans un creuset ou une capsule de platine et on le pèse (§ 42). Avant la calcination il faut dessécher longtemps le résidu salin, ne le porter au rouge que très lentement, bien couvrir le creuset ou la capsule; autrement la décrépitation occasionnerait des pertes. — S'il y avait de l'acide sulfurique libre, l'évaporation donnerait du bisulfate de potasse; il faut chasser l'excès d'acide d'abord en chauffant au rouge (le mieux au moyen de la flamme du gaz, que l'on dirige obliquement d'en haut sur le couvercle du creuset), puis à la fin en ajoutant un peu de carbonate d'ammoniaque (voir § 68).

Voir au § 68 les caractères du résidu. Il faut surtout remarquer qu'il doit donner avec l'eau une dissolution limpide et parfaitement neutre. — S'il restait des traces de platine, il faudrait les peser, si l'on avait eu soin de peser d'abord la capsule vide, et les retrancher du poids du contenu de la capsule; mais si l'on n'avait pas pesé la capsule vide, on ne pourrait pas faire cette soustraction. — La méthode demande à être bien conduite, mais elle n'a pas de causes d'erreur.

Pour transformer en sulfates les sels énumérés plus haut (chlorure, etc.), on ajoute à leur dissolution aqueuse une quantité d'acide sulfurique pur plus que suffisante pour s'unir à toute la potasse; on évapore le liquide, on chauffe le résidu au rouge et on transforme le sulfate acide qui pourrait rester en sulfate neutre, en traitant par du carbonate d'ammoniaque (§ 68). Comme il est désagréable de chasser de grandes quantités d'acide sulfurique monohydraté, on évite d'en employer un excès. On remarquerait facilement qu'on n'en aurait pas pris une suffisante quantité à ce qu'il ne se dégagerait pas de vapeurs d'acide sulfurique à la fin de l'opération. Dans ce cas on humecte de nouveau le résidu avec de l'acide sulfurique étendu, on évapore et on calcine de nouveau. — On peut très bien traiter avec de l'acide sulfurique étendu de petites quantités de chlorure de potassium, etc., à l'état sec, dans un creuset de platine, pourvu que celui-ci soit grand. — Avec l'iode ou le bromure de potassium il ne faut pas faire usage de vases en platine.

On carbonise les sels à acide organique dans un creuset en platine, à la température la moins élevée possible; après refroidissement on met dans le creuset quelques cristaux de sulfate d'ammoniaque pur, on rassemble la masse charbonneuse avec un peu d'eau, on chasse l'eau par évaporation en chauffant le creuset par en haut, puis ensuite le carbonate d'ammoniaque formé et enfin l'excès de sulfate d'ammoniaque en chauffant le fond. Si le charbon n'était pas alors complètement brûlé, on ajouterait un peu d'azotate d'ammoniaque, jusqu'à oxydation complète du charbon. On pèse le sulfate de potasse obtenu. Il est bon en général de chauffer au rouge à la fin dans une atmosphère de carbonate d'ammoniaque. Résultat exact.

2. Dosage à l'état d'azotate de potasse.

Traitement général comme en 1. Il faut avoir soin de chauffer peu l'azotate de potasse, jusqu'au moment où il entre en fusion; autrement le dégagement d'oxygène causerait une perte. — Caractères du résidu, § 68. L'emploi de la méthode est facile, les résultats sont exacts. — Pour transformer le carbonate de potasse en azotate, il faut faire attention au § 38.

3. Dosage à l'état de chlorure de potassium.

Traitement général comme en 1. Avant la calcination il faut traiter le chlorure de potassium comme le sulfate de potasse, et cela pour les mêmes motifs. Il faut le chauffer dans un creuset bien fermé et pas à trop haute température (seulement jusqu'au rouge sombre); autrement on aurait des pertes par suite de la volatilisation. — Caractères du résidu, § 68. — La méthode donne des résultats très exacts quand on prend les précautions convenables. Au lieu de peser le chlorure de potassium, on peut en déterminer la quantité en dosant son chlore d'après le § 141. b. Cette méthode n'offre aucun avantage quand on ne fait qu'une analyse; mais elle épargne beaucoup de temps lorsqu'on en a une série à faire.

Dans le dosage de la potasse dans le carbonate de potasse, si l'on veut éviter l'effervescence, comme cela arrive avec les résidus de sels de potasse à acides organiques calcinés dans un creuset, on ajoute au carbonate une dissolution de sel ammoniac; ce dernier doit être ajouté en excès. On obtient alors, après l'évaporation et la calcination, du chlorure de potassium, tandis que le carbonate d'ammoniaque formé et l'excès de chlorhydrate d'ammoniaque se dégagent.

Nous indiquerons dans la section II de ce chapitre comment on transforme en chlorure les combinaisons de potasse, que nous avons indiquées plus haut d'une façon spéciale.

4. Dosage à l'état de chlorure double de platine et de potassium.

α. S'il y a un acide volatil, par exemple de l'acide azotique, de l'acide acétique, etc., on ajoute de l'acide chlorhydrique à la dissolution; on évapore à siccité, on reprend le résidu par un peu d'eau, on y ajoute une dissolution concentrée et neutre autant que possible de chlorure de platine en excès (et c'est pourquoi il est bon de savoir quelle est la richesse en platine (§ 63.8) de la dissolution de chlorure), et l'on évapore à consistance sirupeuse dans une capsule en porcelaine et sur un bain-marie, dont on ne porte pas tout à fait l'eau à l'ébullition. On reprend le résidu avec de l'alcool à 80 pour 100, on laisse en digestion pendant quelque temps et enfin on jette le chlorure double qui reste non dissous sur un filtre pesé (cela se fait très facilement avec une fiole à jet remplie d'alcool); on lave avec de l'alcool, on dessèche à 150° et l'on pèse. Comme filtre on se servira avec avantage du petit tube filtrant à asbeste (*fig.* 68, page 84). Pour dessécher, on introduit dans un tube un peu plus large, mais de 4 centimètres plus court, et fixé dans le bain d'air de la figure 38, page 49, le petit tube filtrant débarrassé par succion autant que possible de tout liquide. On fait passer lentement de l'air par aspiration dans le petit tube, pendant que l'on chauffe

le bain d'air, et l'on a soin à la fin de maintenir assez longtemps ce dernier à 150°. On fait passer le courant d'air de la partie large du tube vers la partie étroite et l'on dessèche l'air au préalable avec de l'acide sulfurique concentré. — Après la dessiccation et la pesée du petit tube, on peut, comme contrôle, transformer facilement le chlorure double en platine métallique. Pour cela on chauffe modérément le petit tube avec une lampe et l'on y fait passer un courant d'hydrogène sec. La réduction achevée, on enlève le chlorure de potassium en lavant avec de l'eau, on se débarrasse de celle-ci par succion et en chauffant le tube, puis enfin on pèse le platine, dont un équivalent correspond à un équivalent de potassium.

Si l'on fait usage d'un filtre en papier, on sèche d'abord à 100° et l'on pèse; puis sur une portion du précipité on mesure la petite perte de poids produite en chauffant à 150° et on la calcule pour le tout.

β. S'il y a un acide non volatil, comme par exemple de l'acide phosphorique ou de l'acide borique, on fait d'abord une dissolution aqueuse concentrée du sel; on y ajoute ensuite un peu d'acide chlorhydrique et un excès de chlorure de platine, on additionne d'une quantité notable d'alcool aussi fort que possible. On laisse reposer vingt-quatre heures, on filtre et on achève comme en α.

Caractères du précipité, § 68. La méthode exige qu'on suive exactement la marche indiquée, et alors elle donne des résultats satisfaisants. En général il y a une perte insignifiante, parce que le chlorure double de platine et de potassium n'est pas complètement insoluble dans l'alcool même absolu. Dans les analyses exactes, on évapore presque à siccité et à une température qui ne dépasse pas 75° l'eau de lavage alcoolique, additionnée d'eau et d'un peu de chlorure de sodium, et l'on traite de nouveau le résidu par de l'alcool. On obtient ainsi encore un peu de chlorure double, qu'on ajoute au précipité principal ou que l'on rassemble sur un petit filtre pour le peser à l'état de platine, comme nous allons l'indiquer plus bas. — L'addition d'un peu de chlorure de sodium au chlorure de platine a pour but d'empêcher la décomposition que le chlorure de platine pur subit plus facilement que le chlorure de platine et de sodium, quand on l'évapore dans une dissolution alcoolique. — Il faut éviter l'action de l'atmosphère souvent ammoniacale du laboratoire, qui pourrait former du chlorure double de platine et d'ammoniaque, et augmenterait le poids du sel double de potasse.

Il faut assez de temps pour rassembler un précipité sur un filtre pesé, et encore cette méthode est-elle inexacte lorsqu'on opère sur de petites quantités; aussi quand on ne veut pas employer le petit tube filtrant, il vaut mieux mettre le précipité sur un petit filtre en papier et non pesé, le bien dessécher, placer le précipité enveloppé dans le filtre dans un petit creuset en porcelaine couvert, laisser le papier se carboniser lentement, enlever ensuite le couvercle, brûler le charbon du filtre et laisser le creuset refroidir. On y met ensuite une très petite quantité d'acide oxalique pur, on couvre et on chauffe lentement d'abord, puis on porte fortement au rouge. L'addition d'acide oxalique facilite beaucoup la décomposition complète du chlorure double de platine et potassium, que l'on n'obtiendrait qu'imparfaitement par une simple calcination. Bien entendu qu'on peut remplacer l'acide oxa-

lique par un courant d'hydrogène. On traite le contenu refroidi du creuset par de l'eau, on lave le platine jusqu'à ce que l'eau de lavage ne trouble plus par le nitrate d'argent; on sèche, on chauffe au rouge et l'on pèse le platine. En général le lavage se fait par simple décantation.

5. Dosage à l'état de fluosiliciure de potassium.

A la solution du sel de potasse suffisamment concentrée et dans un vase à précipité, on ajoute une quantité suffisante d'acide hydrofluosilicique (*), puis ensuite un volume égal de fort esprit-de-vin pur. Si le sel de potasse est difficilement soluble, comme le chlorure double de platine, on le chauffe avec l'acide hydrofluosilicique, avant d'ajouter l'alcool. Quand l'hydrofluosilicate de potasse s'est complètement déposé sous forme de précipité transparent, on filtre, on lave le vase et le précipité avec de l'esprit-de-vin faible (volume égal d'eau et d'esprit fort), jusqu'à ce que le liquide ne rougisse plus le papier de tournesol sensible. On met alors le filtre avec le précipité dans le vase même où ce dernier a été produit, on ajoute de l'eau, un peu de teinture de tournesol, on chauffe à l'ébullition et on verse de la lessive normale de potasse ou de soude (§ 215), — ou pour de petites quantités de précipité, de la dissolution normale décime, — jusqu'à ce que le liquide devienne bleu, et reste bleu pendant qu'on prolonge un peu l'ébullition. Comme ici $KFl, SiFl^2$ réagit sur $2.KO$ pour faire $5.KFl + SiO^2$, 2 équivalents d'alcali dans la liqueur normale correspondent à 1 équivalent de potasse dans le fluosilicate précipité (*Fr. Stolba***).

Si la dissolution du sel de potasse renferme beaucoup d'acide libre, surtout de l'acide sulfurique, il faut l'éliminer par la chaleur, avant d'ajouter l'acide hydrofluosilicique. — Les sels ammoniacaux en petite quantité ne gênent pas; s'il y en avait trop il faudrait les chasser. — Il est inutile de dire qu'il ne faut pas qu'il y ait d'autres métaux précipitables par l'acide hydrofluosilicique; les résultats sont satisfaisants. *Stolba* a obtenu 99,2 au lieu de 100. — Comme le chlorure double de platine et de potassium se change, facilement en hydrofluosilicate, on pourrait, dans les analyses techniques, précipiter d'abord la potasse avec le platine, puis doser la potasse dans le chlorure double avec la liqueur titrée (*Stolba*).

§ 98.

2. Soude.

a. DISSOLUTION. Tout ce que nous avons dit de la potasse (§ 97) s'applique, sans exception, à la soude et à ses sels.

b. DOSAGE. La soude, d'après le § 69, est dosée à l'état de *sulfate* ou d'*azotate*, à l'état de *chlorure* ou de *carbonate*. Pour les dosages alcalimétriques de la soude libre ou carbonatée, voir les §§ 219 et 220.

On peut transformer en :

1. SULFATE DE SOUDE, 2. AZOTATE DE SOUDE, 3. CHLORURE DE SODIUM : en général

(*) *W. Knopp* et *W. Wolff*, au lieu de l'acide hydrofluosilicique, prennent l'hydrofluosilicate d'aniline (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 471).

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 298.

les sels de soude analogues à ceux de potasse que l'on fait passer dans les mêmes combinaisons.

4. CARBONATE DE SOUDE : la soude caustique, le bicarbonate de soude, les sels de soude à acides organiques, l'azotate de soude et le chlorure de sodium.

5. HYDROFLUOSILICATE DE SOUDE : les sels de soude à acides solubles dans l'alcool faible, excepté le borate.

Dans le borate de soude, on dose la soude de préférence à l'état de sulfate (voir § 136).

Le dosage de la soude dans le phosphate se fait sous forme de chlorure, azotate ou carbonate (voir § 135).

On dose les sels de soude à acides organiques soit, comme les combinaisons de potasse correspondantes, à l'état de chlorure ou d'azotate, ou on les pèse sous forme de carbonate (ce qui ne peut pas se faire aussi bien avec la potasse). La dernière méthode est préférable. On se souviendra que si le charbon agit sur le carbonate de soude fondu, il se dégage de l'oxyde de carbone et il se forme de la soude caustique en quantité qu'on ne peut pas négliger.

1. Dosage à l'état de sulfate de soude.

Si ce sel est seul en dissolution aqueuse, on l'évapore, on chauffe au rouge et on pèse le résidu dans un vase en platine fermé (§ 42). On n'a pas à craindre, comme avec le sulfate de potasse, une perte par décrépitation. Ici aussi, s'il y avait de l'acide sulfurique libre, on l'écarterait au moyen du carbonate d'ammoniaque (§ 69). Pour changer en sulfate le chlorure, etc., et les sels à acides organiques, tout ce que nous avons dit pour la potasse peut s'appliquer ici. Caractères du résidu (§ 69). — La méthode est d'une application facile et elle est exacte.

2. Dosage à l'état d'azotate de soude.

On opère comme en 1. On appliquera tout ce que nous avons dit pour le dosage de l'azotate de potasse (§ 97). Caractères du résidu, § 69.

3. Dosage à l'état de chlorure de sodium.

On opère comme en 1. On suivra de point en point ce qui a été dit pour le chlorure de potassium. Le dosage est d'autant plus exact que le chlorure de sodium est bien moins volatil que le chlorure de potassium. Caractères du résidu, § 69.

La transformation du sulfate, du chromate, du chlorate et du silicate de soude en chlorure se fera d'après les procédés indiqués pour chaque acide correspondant dans la section II de ce chapitre.

4. Dosage à l'état de carbonate de soude.

Si l'on n'a ce sel qu'en dissolution aqueuse, on évapore à siccité, on chauffe au rouge et on pèse le résidu; les résultats sont tout à fait exacts. Caractères du résidu, § 69.

Si l'on veut doser la soude caustique à l'état de carbonate, on additionne

sa solution aqueuse d'un excès de carbonate d'ammoniaque; on évapore à une douce chaleur et l'on chauffe le résidu au rouge.

Le bicarbonate de soude se change en carbonate neutre par la seule calcination. Il faut élever la température très lentement et tenir le creuset bien fermé. — Si le bicarbonate est en dissolution, on l'évapore à siccité dans une capsule en argent ou en platine suffisamment grande et l'on chauffe au rouge.

Pour pouvoir peser la soude des sels à acides organiques sous forme de carbonate, on les chauffe au rouge dans un creuset en platine couvert; il ne faut élever que très lentement la température. Quand la masse ne se boursoufle plus et que la carbonisation est achevée, on chauffe le contenu du creuset avec un peu d'eau; on filtre pour séparer le charbon non détruit; on lave complètement; on évapore à siccité le liquide filtré avec les eaux de lavage, en ajoutant un peu de carbonate d'ammoniaque, et on calcine le résidu. L'addition du carbonate d'ammoniaque a pour but de transformer en carbonate de soude le peu de soude caustique qui pourrait s'être formée. La méthode bien conduite donne de bons résultats; cependant il est assez difficile d'éviter une légère perte de soude pendant la carbonisation. On brûle le charbon resté sur le filtre: s'il y a un résidu soluble dans l'eau, on ajoute la dissolution au liquide à évaporer.

S'il faut transformer en carbonate l'azotate de soude ou le chlorure de sodium, on y arrive très simplement en évaporant plusieurs fois à siccité la dissolution aqueuse avec un excès suffisant d'acide oxalique parfaitement pur, et renouvelant l'eau à plusieurs reprises. De cette façon tout l'acide azotique se dégage, en partie décomposé, en partie non décomposé, et aussi tout l'acide chlorhydrique. En calcinant ensuite le résidu jusqu'à ce que l'on ait chassé tout l'acide oxalique, il reste du carbonate de soude.

§ 99.

3. Oxyde d'ammonium (ammoniaque).

a. DISSOLUTION. L'ammoniaque et tous ceux de ses sels que nous considérons sont solubles dans l'eau; toutefois, comme nous le verrons plus bas, il n'est pas nécessaire dans toutes les méthodes de faire d'abord dissoudre les sels ammoniacaux.

b. DOSAGE. L'ammoniaque, d'après le § 70, est pesée soit à l'état de *chlorhydrate d'ammoniaque*, soit à l'état de *chlorure double de platine et d'ammoniaque*. On peut lui donner ces formes soit directement, soit indirectement (c'est-à-dire après l'avoir chassée de la première combinaison à l'état d'ammoniaque et l'avoir de nouveau combinée à un acide). — Parfois on dose l'ammoniaque d'après le poids du platine que fournit le chlorure double de platine et d'ammoniaque. — Fréquemment aussi on dose l'ammoniaque par des liqueurs titrées, plus rarement d'après le volume d'azote qu'elle fournit.

1. On peut transformer directement en CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE le gaz ammoniac et sa dissolution aqueuse, et les sels ammoniacaux à acides faibles volatils (carbonate, sulfhydrate, etc.).

2. On donne directement la forme de CHLORURE DOUBLE DE PLATINE ET D'AMMONIAQUE à tous les sels dont les acides sont solubles dans l'alcool, comme par exemple au sulfate, au phosphate, etc.
3. Les dosages faits en CHASSANT L'AMMONIAQUE DE SES COMBINAISONS, ou bien en mesurant le volume d'AZOTE provenant de la décomposition de l'ammoniaque, peuvent s'appliquer dans tous les cas.

Comme l'élimination de l'ammoniaque par la voie sèche (par calcination avec la chaux sodée) et son dosage d'après le volume d'azote (en calcinant avec l'oxyde de cuivre) se font de la même manière que la mesure de l'azote dans les matières organiques, je renvoie pour la description de cette méthode au chapitre qui traite des analyses organiques élémentaires. Quant au dosage par la décomposition des composés ammoniacaux par la dissolution bromée de l'hypochlorite de soude, il en sera question à propos de l'analyse des sels (chapitre des applications). — Quant au dosage alcalimétrique de l'ammoniaque libre, on en parlera aux §§ 219 et 220, et on indiquera la méthode colorimétrique avec le réactif de *Nessler*, à propos de l'analyse des eaux naturelles (§ 205).

1. Dosage à l'état de chlorhydrate d'ammoniaque.

Si l'on a du chlorhydrate d'ammoniaque en dissolution aqueuse, on évapore au bain-marie, on sèche le résidu à 100° jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids (§ 42). La méthode donne de bons résultats. Ce qui pourrait se vaporiser en sel ammoniac est tout à fait insignifiant. Un essai direct (n° 15) a donné 99,94 au lieu de 100. Voir les détails de l'expérience. — La présence de l'acide chlorhydrique libre ne change en rien la manière d'opérer, de sorte que pour doser l'ammoniaque caustique, il n'y a qu'à la sursaturer avec de l'acide chlorhydrique avant l'évaporation. Si l'on a affaire à du carbonate d'ammoniaque, on opère de même, seulement on prend la précaution de faire la neutralisation dans un ballon dont le col est incliné et de chauffer de même jusqu'à ce que tout le gaz acide carbonique soit chassé. Dans l'analyse du sulfhydrate d'ammoniaque on procède de même, seulement après le dégagement complet de l'acide sulfhydrique et avant d'évaporer à siccité, on sépare par filtration le soufre mis en liberté. Au lieu de peser le chlorhydrate d'ammoniaque, on peut en déterminer la quantité par le dosage de son chlore d'après le § 141. b. (*Voyez* chlorure de potassium, § 97. 5).

2. Dosage à l'état de chlorure double de platine et d'ammoniaque.

On opère tout à fait comme il a été indiqué plus haut (§ 97.4) pour le dosage de la potasse à l'état de chlorure double de platine et de potassium, pour les sels à acides volatils d'après α (*), et d'après β pour ceux à acides non volatils.

La méthode donne de bons résultats. Comme contrôle, on peut calciner au rouge le sel double et calculer l'ammoniaque d'après le poids du résidu de

(*) *Gunning* a fait remarquer (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 480) que les liquides qu'on évapore peuvent prendre de l'ammoniaque au gaz d'éclairage dont on fait usage pour chauffer : il faut y faire attention dans les analyses rigoureuses.

platine. Les résultats doivent concorder. Si le sel est dans le petit tube à entonnoir, on y fait passer un courant d'air lent, en chauffant avec précaution à la lampe. S'il est dans un filtre en papier, il vaut mieux l'envelopper dans le filtre, le chauffer longtemps modérément sur le couvercle du creuset, puis brûler le charbon du filtre en mettant le tout dans le creuset incliné, en élevant peu à peu la température. — Si le sel double est pur, ce qu'on peut déjà reconnaître à sa couleur et à ses propriétés, on peut s'épargner ce contrôle. Si l'on ne chauffe pas convenablement, on trouve toujours une perte en calculant l'ammoniaque d'après le résidu de platine, parce qu'il y a un peu de sel double entraîné avec les vapeurs ammoniacales. — Lorsqu'on n'a que de très petites quantités de chlorure double de platine et d'ammoniaque, on les rassemble sur un filtre non pesé, et après la dessiccation on les transforme immédiatement en platine par la calcination (*).

5. Dosage en chassant l'ammoniaque par la voie humide.

Cette méthode, qu'on peut employer pour tous les sels ammoniacaux, peut être appliquée de trois manières. Dans les deux premières méthodes on absorbe l'ammoniaque éliminée; la troisième est un dosage indirect.

a. *Élimination de l'ammoniaque par distillation avec une lessive de potasse, de soude, un lait de chaux ou de la magnésie calcinée.* On prend cette dernière quand il y a des substances organiques azotées, qui par ébullition avec les alcalis ou avec la chaux pourraient fournir de l'ammoniaque.

On pèse la substance où l'on doit doser l'ammoniaque dans un petit tube en verre long de 3 centimètres, large de 1 centimètre, et l'on introduit le tout dans une petite cornue tubulée *a* (fig. 78), contenant une quantité suffisante de lessive de potasse ou de soude assez concentrée, un lait de chaux ou de la magnésie délayée dans de l'eau. On a eu soin préalablement de faire bouillir ces réactifs assez longtemps pour chasser toute trace d'ammoniaque, et on a laissé refroidir. La figure suffit pour faire comprendre la disposition de l'appareil. Comme on le voit, le liquide ammoniacal qui distille n'est en contact ni avec des bouchons, ni avec du caoutchouc, ce qui est important parce que ces substances pourraient facilement retenir un peu de ce liquide ammoniacal.

Si l'ammoniaque doit être dosée volumétriquement, on mesure une certaine quantité d'acide oxalique, d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique normal (§ 215); on en met la plus grande partie dans le récipient et le reste dans le tube en U, en ajoutant encore un peu de teinture de tournesol. Le tube réfrigérant ne plonge pas dans le liquide du récipient: le liquide du tube en U doit en remplir toute la partie inférieure, mais il doit peu s'élever dans les deux branches, sans quoi les bulles d'air qui le traverseront pourraient en projeter un peu. — La quantité d'acide titré employée doit être plus que suffisante pour se combiner à toute l'ammoniaque dégagée.

L'appareil étant monté et toutes les parties étant réunies sans qu'il puisse

(* Un de mes élèves, M. Lucius, a obtenu de 44,1 à 44,50 pour 100, au lieu de 44,50, dans des expériences directes faites avec du chlorure double de platine et d'ammoniaque anhydre et parfaitement pur, calciné avec toutes les précautions.

y avoir des fuites, on chauffe le ballon renfermant le sel jusqu'à l'ébullition faible de son contenu, et on maintient cette ébullition jusqu'à ce que les gouttes de liquide, qui tombent de l'appareil réfrigérant, aient cessé depuis assez longtemps de bleuir le liquide au point de contact. Avant de cesser de

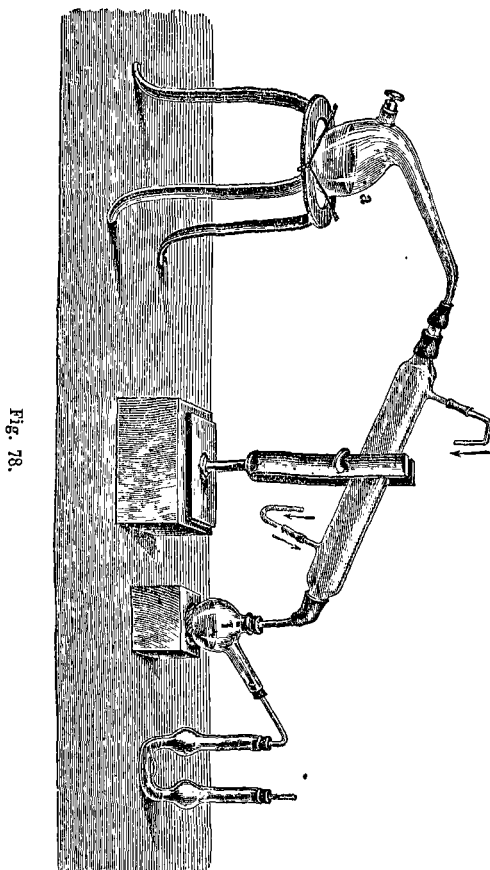


Fig. 78.

chauffer, on introduit une bande de papier de curcuma dans la tubulure et l'on s'assure qu'elle ne brunit pas. On ouvre légèrement le bouchon de la cornue, on laisse reposer une demi-heure, on verse le contenu des récipients dans un vase à précipité, on lave les récipients à plusieurs reprises avec un peu d'eau, on détermine la quantité d'acide encore libre au moyen de la lessive titrée de soude, on en conclut la quantité d'acide combiné à l'ammoniaque et l'on en déduit les proportions de cette dernière (§ 220). Résultats exacts (voir Exp. n° 55).

Si l'on veut doser l'ammoniaque en poids, on emploie une quantité quelconque, mais en excès, d'acide chlorhydrique et on détermine la quantité de sel ammoniac formé soit par une simple évaporation d'après 1, mais mieux d'après 2, par le chlorure double de platine et d'ammoniaque.

b. *Élimination de l'ammoniaque à froid par le lait de chaux, d'après Schlœsing.* Ce procédé repose sur ce fait qu'une dissolution aqueuse contenant de l'ammoniaque libre, exposée à l'air dans un vase large et sous une petite épaisseur de liquide, perd complètement son ammoniaque à la température ordinaire et dans un temps relativement court : cette méthode peut dès lors être appliquée lorsque la présence de matières organiques azotées décomposables par les alcalis bouillants empêche d'employer le procédé 3. a.; par exemple pour doser l'ammoniaque dans les urines, les engrais, etc.

On place le liquide ammoniacal, dont le volume ne doit pas dépasser 35 centimètres cubes, dans un vase large à bords peu élevés et d'un diamètre de 10 à 12 centimètres, et l'on pose ce vase sur une assiette dont on remplit le fond de mercure. On fait, avec une baguette en verre, un trépied que l'on pose dans le vase renfermant le liquide ammoniacal, on pose sur ce trépied une soucoupe ou une capsule peu profonde contenant 10 centimètres cubes d'acide oxalique ou d'acide sulfurique normal (§ 215), on recouvre le tout d'un vase à précipité, qu'on relève d'un côté assez pour pouvoir introduire dans le liquide ammoniacal une quantité suffisante de lait de chaux à l'aide d'une pipette, on rabaisse rapidement le vase à précipité formant cloche et on le charge avec une brique. On laisse reposer 48 heures, au bout desquelles on soulève la cloche et sous laquelle on introduit un papier humide de tournesol rougi. Si celui-ci reste rouge, c'est que toute l'ammoniaque a été chassée; dans le cas contraire, il faut rapidement replacer la cloche. Au lieu du vase à précipité et de l'assiette contenant du mercure, on peut prendre une cloche en verre à bords rodés que l'on garnit de suif et que l'on applique sur une lame plane de verre. Il vaut mieux prendre une cloche tubulée à la partie supérieure et dont la tubulure peut se fermer hermétiquement par un bouchon à l'émeri, parce qu'alors on peut facilement, sans soulever la cloche, essayer si l'absorption de l'ammoniaque est complète, en introduisant sous la cloche, à l'aide d'un fil, un lambeau de papier de tournesol rougi.

Suivant *Schlœsing*, 48 heures suffisent pour chasser 0^r,1 à 1 gramme d'ammoniaque de 25 à 30 centimètres cubes de dissolution. Toutefois je ne pourrais l'affirmer que pour les quantités d'ammoniaque moindres que 0^r,3, et pour des proportions plus grandes il faut le plus souvent plus de temps : c'est pourquoi je recommande de n'opérer toujours que sur des quantités de substance ne renfermant au plus que 0^r,3 d'ammoniaque.

Lorsque toute l'ammoniaque a été chassée et reprise par l'acide, on détermine, avec la solution titrée de soude, la quantité d'acide encore libre, et d'après cela la quantité d'ammoniaque (§ 220).

c. *Méthode indirecte* d'après *F. Mohr*. Elle consiste à chauffer dans l'eau, avec le sel ammoniacal, une quantité connue et en excès d'un alcali, par exemple de carbonate de soude, jusqu'à ce que toute l'ammoniaque soit chassée : dans le résidu on titre alcalimétriquement l'alcali restant, et de la

différence on déduit la quantité équivalente d'ammoniaque. La méthode est d'une application restreinte, car elle ne peut s'appliquer qu'aux sels ammoniacaux à réaction neutre et en l'absence des substances organiques (*). Mais elle est exacte et surtout commode, car l'opération se fait dans un ballon dont on incline le col. Comme liqueur alcalimétrique on emploiera ou la solution normale de potasse, ou une solution normale de carbonate de soude (55^{re},04 de sel anhydre dans un litre). On cesse l'ébullition quand les vapeurs ne bleussent plus le papier rouge de tournesol ou ne brunissent plus le papier de curcuma.

§ 100.

APPENDICE AU PREMIER GROUPE : **Lithine.**

Lorsque la lithine n'est pas associée à d'autres bases, on peut, comme avec la potasse et la soude, la faire passer à l'état de *sulfate anhydre*, que l'on pèse tel quel (LiO, SO^3). Comme il n'y a pas de sulfate acide de lithine, on peut facilement chasser l'excès d'acide sulfurique en chauffant au rouge faible. — On peut aussi peser facilement le *carbonate de lithine*, difficilement soluble dans l'eau et fusible au rouge sans décomposition : mais le chlorure de lithium ne convient pas pour le dosage de la lithine en poids, parce qu'il est déliquescent à l'air et que, si on le chauffe au rouge à l'air humide, il se décompose en acide chlorhydrique et en lithine.

Lorsqu'il y a d'autres alcalis, il vaut mieux pour doser la lithine la transformer en *phosphate basique* ($3\text{LiO}, \text{PhO}^3$). Pour cela on évapore à siccité la dissolution avec une quantité suffisante de phosphate de soude (qui doit être parfaitement exempt de phosphate alcalino-terreux), et assez de lessive de soude étendue pour que la réaction reste alcaline, on ajoute assez d'eau pour dissoudre à une douce chaleur les sels solubles, on verse un volume égal de dissolution d'ammoniaque, on fait digérer à une douce chaleur, on filtre au bout de 12 heures et on lave le précipité avec un mélange, à volume égal, d'eau et de dissolution d'ammoniaque. On évapore le liquide filtré et les premières eaux de lavage et on traite le résidu de la même façon. Si l'on obtient ainsi encore un peu de phosphate de lithine, on l'ajoute à la quantité obtenue tout d'abord. En moyenne, au lieu de 100 parties de lithine on en trouve 99,61 (*Mayer*).

Si la proportion de lithine est relativement très faible, on enlève d'abord, à l'aide de l'alcool absolu, la plus grande partie des composés de potasse ou de soude dans la dissolution aussi concentrée que possible des sels (chlorures, bromures, iodures ou azotates, mais pas de sulfates), afin que pour séparer le phosphate de lithine des sels solubles on n'ait pas besoin d'employer trop d'eau, ce qui occasionnerait des pertes de lithine (*W. Mayer***).

Le phosphate basique de lithine, quand il se dépose, a pour formule

(*) Les matières organiques gênent parce que bouillies avec des alcalis caustiques, elles forment des composés de nature humique, à réaction acide et qui par conséquent neutralisent une partie de l'alcali.

(**) *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCVIII, 195. Dans ce travail, *Mayer* a également démontré la non-existence d'un phosphate double de soude et de lithine de composition déterminée (*Berzelius*), ou de composition variable (*Rammelsberg*).

$3\text{LiO}, \text{PhO}^3 + \text{Aq}$. Il se dissout dans 2539 parties d'eau pure et 5920 parties d'eau ammoniacale; il perd complètement son eau à 100° , et quand il est pur, il ne s'agglomère pas à une chaleur rouge modérée (*Mayer*).

Je n'ai pas trouvé fondées les objections que *Rammelsberg* fait à la méthode de *Mayer* pour le dosage de la lithine. — D'après mes expériences il ne faut pas évaporer à siccité une fois seulement le liquide filtré et l'eau de lavage, mais au moins deux fois, et en général recommencer l'évaporation jusqu'à ce que le résidu se dissolve parfaitement limpide dans l'ammoniaque étendue. Le phosphate de lithine peut être séché à 100° ou chauffé au rouge, d'après le § 53, avant d'être pesé. Dans ce dernier cas on a bien soin de séparer, autant que possible, le précipité du filtre avant d'incinérer ce dernier. De cette façon j'ai trouvé, au lieu de 100 parties de carbonate de lithine, 99,84 — 99,89 et 100,41 après simple dessiccation, et 99,66 et 100,05 après calcination. — Le phosphate de lithine obtenu était exempt de soude.

DEUXIÈME GROUPE DES BASES

BARYTE, STRONTIANE, CHAUX, MAGNÉSIE

§ 101.

1. Baryte.

a. DISSOLUTION. — La baryte caustique et beaucoup de sels de baryte sont solubles dans l'eau. Tous ceux qui sont insolubles dans l'eau, sauf le sulfate de baryte seul peut-être, sont solubles dans l'acide chlorhydrique. On peut dissoudre la baryte combinée à l'acide sulfurique en fondant le composé avec du carbonate de potasse et de soude, etc. (§ 132). Le fluosilicure de baryum, chauffé et évaporé dans une capsule en platine avec de l'acide sulfurique moyennement étendu, se change en sulfate de baryte: on peut aussi le décomposer facilement en le fondant avec le carbonate de potasse sodique.

b. DOSAGE. — La baryte est dosée, d'après le § 71, soit à l'état de *sulfate* ou de *carbonate* et rarement (seulement pour la séparer de la strontiane) à l'état de *fluosilicure de baryum* ou de *chromate de baryte*. Si la baryte est pure ou carbonatée, on peut aussi la doser à l'aide des liqueurs titrées: voir § 223.

On peut transformer en :

1. SULFATE DE BARYTE :

- a. *Par précipitation* : tous les composés de baryte sans exception;
- b. *Par évaporation* : tous les composés de baryte à acides volatils, autant toutefois qu'il n'y a pas d'autres corps non volatils.

2. CARBONATE DE BARYTE :

- a. Tous les composés de baryte solubles dans l'eau;
- b. Les sels de baryte à acides organiques.

Le dosage par la précipitation du sulfate de baryte est le plus fréquem-

ment employé, d'autant plus que cette méthode est préférable pour séparer la baryte de beaucoup d'autres bases. Le procédé par évaporation est très exact et très commode, lorsqu'on peut l'appliquer et qu'il n'y a pas trop de liquide à évaporer. — On ne dose la baryte à l'état de carbonate et par la voie humide que lorsque, pour une cause particulière, on ne veut pas ou l'on ne peut pas la précipiter à l'état de sulfate. — Si un liquide ou une substance solide contient des matières qui gênent la précipitation de la baryte à l'état de sulfate ou de carbonate (citrates alcalins, acide métaphosphorique, § 71. a et b.), il faut les éliminer avant de procéder à la précipitation. Le dosage de la baryte à l'état de fluosilicure ou de chromate sera indiqué au § 154, à propos de la séparation de la baryte d'avec la strontiane.

1. Dosage à l'état de sulfate de baryte.

a. Par précipitation.

La dissolution de baryte modérément étendue et ne devant renfermer qu'un peu d'acide libre (ce qui oblige à la débarrasser d'abord d'un trop grand excès d'acide par évaporation, et si cela ne suffit pas, par addition d'ammoniaque) est chauffée lentement jusqu'à commencement d'ébullition dans une capsule en platine ou en porcelaine, ou même dans un vase en verre : on ajoute alors de l'acide sulfurique étendu tant qu'il se forme un précipité, on maintient quelque temps en remuant à une température voisine de l'ébullition, on laisse déposer, on décante le liquide presque clair sur le filtre, on fait bouillir une fois le précipité avec de l'eau additionnée d'un peu d'acide sulfurique étendu, puis trois à quatre fois avec de l'eau pure, enfin on fait passer le précipité sur le filtre et on le lave avec de l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau qui passe ne se trouble plus avec le chlorure de baryum. On sèche le précipité et on le traite suivant le § 53, en ne chauffant qu'au rouge modéré. — Si l'on suit la marche indiquée pour le lavage, le précipité est tout à fait pur. Il n'y a que lorsque la dissolution renferme des sels alcalins que le sulfate de baryte renferme toujours un peu de sulfate alcalin : voir § 153.

b. Par évaporation.

Dans une capsule en platine pesée, on évapore au bain-marie tout le liquide après addition d'un léger excès d'acide sulfurique monohydraté pur ; on chasse l'excès d'acide en chauffant convenablement, et l'on calcine le résidu au rouge.

Voir au § 71 les caractères du sulfate de baryte. — Les deux méthodes bien conduites donnent des résultats d'une exactitude pour ainsi dire absolue.

2. Dosage à l'état de carbonate de baryte.

a. *Dans les dissolutions.* — On additionne d'ammoniaque la dissolution du sel de baryte placée dans un vase à précipité, on y verse du carbonate d'ammoniaque en léger excès, on abandonne le tout quelques heures dans un lieu chaud, on filtre, on lave le précipité avec de l'eau additionnée d'un peu d'ammoniaque, on sèche et l'on chauffe au rouge (§ 53). Caractères du

précipité § 71. Par cette méthode il y a toujours une légère perte, toutefois à peine appréciable, parce que le carbonate de baryte n'est pas absolument insoluble. L'expérience directe du n° 56 a donné 99,79, au lieu de 100. — Si la dissolution renferme des sels ammoniacaux en grande quantité, la perte est plus considérable, parce que la solubilité du carbonate de baryte est notablement augmentée.

b. *Dans les sels à acides organiques.* — On les chauffe lentement dans un creuset de platine couvert, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs, on incline le creuset, on place le couvercle à côté, on chauffe au rouge jusqu'à ce que tout le charbon soit brûlé et que le résidu soit complètement blanc; ensuite on humecte le résidu avec une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque, on laisse évaporer, on chauffe légèrement au rouge et l'on pèse. On obtient ainsi des résultats tout à fait satisfaisants. L'expérience directe (n° 57) a donné 99,61, au lieu de 100. La perte, toujours constante, que l'on remarque dans ces expériences, vient de ce que pendant la calcination il y a des traces de sel entraînées. Elle est d'autant moindre que l'on chauffe plus lentement en commençant. — Si l'on néglige d'humecter avec le carbonate d'ammoniaque, la perte est plus considérable, parce qu'en calcinant le carbonate de baryte avec du charbon il se forme un peu de baryte caustique, avec dégagement d'oxyde de carbone.

§ 102.

2. Strontiane.

a. *Dissolution.* — On peut dire de la strontiane et de ses sels tout ce que nous avons dit de la baryte au § 101. — Le fluosiliciure de strontium est facilement et complètement soluble dans l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique.

b. *Dosage.* — D'après le § 72, on dose la strontiane à l'état de *sulfate* ou de *carbonate*. Si elle est pure ou carbonatée, on peut lui appliquer la méthode volumétrique (alcalimétrique) : voir § 223.

On peut transformer en :

1. SULFATE DE STRONTIANE :

a. *Par précipitation.* — Toutes les combinaisons de strontiane sans exception.

b. *Par évaporation.* — Tous les sels de strontiane à acides volatils, autant qu'il n'y a pas en présence de substances fixes.

2. CARBONATE DE STRONTIANE :

a. Toutes les combinaisons de strontiane solubles dans l'eau.

b. Les sels de strontiane à acides organiques.

Le dosage de la strontiane à l'état de sulfate, par précipitation, ne donne de résultats exacts qu'autant que l'on peut, sans inconvénients, ajouter de l'alcool au liquide dans lequel doit se faire la précipitation. Si cela ne se peut pas et si l'on ne peut pas non plus opérer par évaporation avec l'acide sulfurique, il faut employer de préférence le dosage à l'état de carbonate de strontiane. — Comme pour la baryte, il faudra avec la strontiane s'assurer

qu'il n'y a pas de corps qui s'opposent à la précipitation (citrate, acide métaphosphorique) et, s'il y en a, les éliminer d'abord.

1. Dosage à l'état de sulfate de strontiane.

a. Par précipitation.

A la dissolution de strontiane, qui ne doit pas être trop étendue, ni contenir beaucoup d'acide azotique ou chlorhydrique libre, on ajoute un excès d'acide sulfurique étendu, puis de l'alcool en quantité au moins égale à celle du liquide, on laisse reposer douze heures, on filtre, on lave avec de l'alcool faible, on sèche et l'on calcine (§ 53).

Si les circonstances empêchent d'employer l'alcool, on a soin de précipiter le liquide dans le plus grand état de concentration possible, et d'employer un notable excès d'acide sulfurique (ce qui est surtout nécessaire en présence de grandes quantités de chlorure de potassium, de sodium ou de magnésium); on laisse reposer au moins 24 heures à froid, on filtre, on lave le précipité avec de l'eau froide jusqu'à ce que le liquide qui passe n'ait plus de réaction acide et ne laisse pas de résidu sensible par évaporation. S'il reste de l'acide sulfurique libre dans le filtre, celui-ci devient noir pendant la dessiccation et se désagrège. Si au contraire on lave trop longtemps, on augmente la perte.

Il ne faut calciner le précipité qu'après une dessiccation complète, autrement des parcelles seraient facilement entraînées. En outre, on aura soin de laisser le moins possible de précipité après le filtre, qu'on en sépare pour être brûlé à part, parce que dans la combustion du filtre il y a une perte, que l'on reconnaît sans peine à la coloration rouge-carmin de la flamme.

Voir au § 72 les caractères du précipité. En ajoutant de l'alcool et en suivant exactement les règles indiquées, les résultats sont exacts; quand on précipite une dissolution aqueuse, il y a toujours une perte, parce qu'une partie du sulfate de strontiane reste en dissolution. Les expériences directes du n° 58, faites d'après la dernière manière, ont donné 98,12 et 98,02, au lieu de 100. Toutefois, si en s'appuyant sur la solubilité du sulfate de strontiane dans l'eau pure et dans l'eau acide, on fait une correction en mesurant ou en pesant le liquide filtré et les eaux de lavage, on peut arriver à une exactitude à peu près complète. L'expérience directe du n° 59 ainsi corrigée a donné 99,77, au lieu de 100. — Pour éviter une pareille correction, on lavera d'abord le précipité avec de l'acide sulfurique étendu (1.50°H₂O + 20. eau), jusqu'à ce que toutes les substances précipitables par l'alcool soient enlevées, puis avec de l'alcool aqueux jusqu'à ce qu'on ait éliminé tout l'acide sulfurique libre. — Le sulfate de strontiane, à un degré moindre que celui de baryte il est vrai, entraîne aussi avec lui de petites quantités des sulfates des autres bases fortes: il ne faudra pas l'oublier dans les analyses exactes (§ 153).

b. Par évaporation.

On opère comme pour la baryte (§ 101. 1. b.): l'exactitude est la même.

2. *Dosage à l'état de carbonate de strontiane.*

a. *Dans les dissolutions.* — On suit exactement la même marche que pour la précipitation de la baryte à l'état de carbonate (101. 2. a.). Voir les caractères du précipité au § 72. — Cette méthode donne de bons résultats, au moins bien plus exacts que ceux par le dosage à l'état de sulfate dans les solutions aqueuses et faits sans correction, parce que le carbonate de strontiane est pour ainsi dire complètement insoluble dans l'eau contenant de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque. L'expérience directe du n° 60 donne 99,82 au lieu de 100. La présence des sels ammoniacaux a une influence bien moins fâcheuse que dans la précipitation du carbonate de baryte.

b. *Dans les sels à acides organiques.* — On opère tout à fait comme pour la baryte (101. 2. b.). Tout ce qui a été dit à propos de l'exactitude des résultats peut se répéter ici.

§ 103.

3. **Chaux.**

a. *Dissolution.* — En général on peut dire de la chaux ce que nous avons dit de la baryte (§ 101). On transforme le fluorure de calcium en sulfate de chaux au moyen de l'acide sulfurique et, si cela est nécessaire, on décompose ultérieurement le sulfate de chaux en le faisant bouillir ou fondre avec un carbonate alcalin (§ 132).

b. *Dosage.* — D'après le § 73, on pèse la chaux à l'état de *sulfate*, de *carbonate* ou de *chaux caustique pure*. On peut l'avoir sous la première forme soit par précipitation, soit par évaporation : on lui donne les deux dernières en la précipitant à l'état d'oxalate ou de carbonate ou bien par calcination. — Si la chaux est pure ou carbonatée, on peut la doser par les liqueurs titrées (§ 223). On peut aussi la doser volumétriquement en la précipitant sous forme d'oxalate, et on a dans ce cas le choix entre une méthode directe et une méthode indirecte.

On peut changer en :

1. **SULFATE DE CHAUX.**

a. *Par précipitation.* — Tous les sels de chaux dont les acides sont solubles dans l'alcool, autant toutefois qu'il n'y a pas dans la liqueur d'autres substances insolubles dans l'alcool.

b. *Par évaporation.* — Tous les sels de chaux à acides volatils, autant qu'il n'y a pas en outre d'autres substances fixes.

2. **CARBONATE DE CHAUX OU CHAUX CAUSTIQUE.**

a. *Par précipitation avec le carbonate d'ammoniaque.* — Tous les sels de chaux solubles dans l'eau.

b. *Par précipitation avec l'oxalate d'ammoniaque.* — Tous les sels de chaux solubles dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique sans exception.

c. *Par calcination.* — Les sels de chaux à acides organiques.

De toutes ces méthodes, celle 2. b. est la plus fréquemment employée : elle donne les résultats les plus exacts avec 1. b. On n'opère guère suivant 1. a. que lorsqu'il s'agit de séparer la chaux des autres bases ; la méthode 2. a. n'est guère appliquée que pour séparer des alcalis la chaux et les autres terres alcalines. — Comme certains corps (citrate, acide métaphosphorique) empêchent ou gênent la précipitation de la chaux par les réactifs indiqués, il faut les enlever d'abord dans le cas où ils se trouveraient dans la substance à analyser.

3. Après les procédés en poids je parlerai des *méthodes volumétriques*, qui sont commodes lorsqu'on a un grand nombre de dosages de chaux à faire.

1. Dosage à l'état de sulfate de chaux.

a. Par précipitation.

A la dissolution de chaux, placée dans un vase à précipité et pouvant contenir un peu d'acide chlorhydrique libre, on ajoute un excès d'acide sulfurique étendu, puis environ 2 volumes d'alcool, on laisse reposer 12 heures, on filtre, on lave *complètement* avec de l'alcool hydraté, on sèche et on chauffe modérément au rouge (§ 53). — Voir au § 73 les caractères du précipité. — En suivant exactement la marche indiquée, le résultat est toujours un tant soit peu trop faible. L'essai direct du n° 61 a donné 99,64. au lieu de 100.

b. Par évaporation.

On opère dans les mêmes circonstances, comme pour la baryte (§ 101. 1. b.).

2. Dosage à l'état de carbonate de chaux ou de chaux caustique

a. Par précipitation avec le carbonate d'ammoniaque.

On opère d'après la méthode donnée pour la baryte (§ 101. 2. a.) et l'on a soin de ne chauffer le précipité qu'au rouge très faible et pendant quelque temps. — Voir au § 73 les caractères du précipité. — La méthode bien conduite donne une perte inappréciable, qui devient cependant plus forte si la dissolution contient en quantité notable du sel ammoniac ou d'autres sels ammoniacaux semblables.

Si au lieu de prendre de l'eau ammoniacale pour le lavage on faisait usage d'eau pure, la perte ne serait pas négligeable. L'expérience directe du n° 62, faite de la dernière manière, a donné 99,17, au lieu de 100. — Si l'on craignait que par une calcination trop prolongée il ne se soit formé de la chaux caustique, on humecterait le résidu avec un peu d'eau, on y ajouterait un petit morceau de carbonate d'ammoniaque, on évaporerait lentement et on chaufferait de nouveau au rouge faible, c'est-à-dire jusqu'à ce que le fond du creuset paraisse seulement rouge sombre. — Si l'on a à sa disposition un chalumeau à gaz, on peut chauffer assez longtemps au rouge vif et changer ainsi le carbonate en chaux caustique, que l'on pèse à cet état : voir b. (*).

(*) *Fritzsche* (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, III, 179) et *A. Cossa* (*ibid.*, VIII, 141), en transformant du carbonate de chaux précipité en chaux caustique, ont trouvé un poids un peu trop faible (99,7 au lieu de 100) : cela tient à ce que le carbonate de chaux (celui de *Fritzsche* était chauffé à 160°) pouvait bien contenir encore un peu d'eau.

b. Par précipitation avec l'oxalate d'ammoniaque.

α. On a un sel de chaux soluble dans l'eau. — Dans la dissolution chaude, renfermée dans un vase à précipité, on verse un léger excès d'oxalate d'ammoniaque, puis un peu d'ammoniaque, jusqu'à ce que le liquide en répande l'odeur; on couvre le vase et on l'abandonne au moins 12 heures dans un lieu chaud, jusqu'à ce que le précipité se soit complètement déposé. On verse le liquide clair sur un filtre assez grand, en prenant la précaution de ne pas entraîner le précipité. Lorsque tout le liquide est passé, on fait tomber sur le filtre le précipité en le chassant avec de l'eau chaude. On a bien soin de ne jamais rejeter de nouveau du précipité sur le filtre avant que tout le liquide qui se trouvait sur ce dernier soit complètement égoutté (*). On enlève les parcelles adhérentes à la paroi du vase avec une barbe de plume coupée droite et courte, ou avec une baguette en verre entourée à l'extrémité par un bout du tube en caoutchouc bien net. Si ce moyen ne réussit pas, on les dissout dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique très étendu, on précipite la dissolution avec de l'ammoniaque dans un petit vase et l'on ajoute le précipité au premier. — Si l'on n'opère pas pour la filtration comme nous l'avons recommandé, il arrive très souvent que le liquide passe trouble. — Après le lavage on sèche le précipité dans l'entonnoir, on le place ensuite dans un creuset de platine et l'on brûle sur le couvercle ou sur un fil de platine le filtre, après lequel on a soin de ne laisser que le moins possible de l'oxalate de chaux, puis on dépose les cendres dans la partie creuse du couvercle (§ 53). Ensuite on pose celui-ci retourné sur le creuset, afin que les cendres du filtre ne se mêlent pas au précipité : on chauffe le creuset, d'abord lentement, puis un peu plus fort, jusqu'à ce que le fond soit faiblement rouge. On le maintient à cette température pendant 5 à 10 minutes, pendant lesquelles on soulève de temps en temps le couvercle. Pour ce chauffage, je crois qu'il vaut mieux tenir la lampe à la main et la promener sous le creuset, car en la laissant fixe dessous, la température peut facilement s'élever trop haut. Enfin on laisse refroidir sous le dessiccateur et l'on pèse. Après la pesée, on humecte avec un peu d'eau le contenu du creuset, qui doit être blanc ou montrer à peine une teinte grisâtre, et on essaye, au bout de quelque temps, avec une bande de papier de curcuma. Si celle-ci brunit (preuve que l'on a trop chauffé), on lave la bande de papier avec un peu d'eau qu'on fait tomber dans le creuset, on y jette un petit morceau de carbonate d'ammoniaque pur, on évapore (le mieux au bain-marie) à siccité, on chauffe très modérément au rouge et l'on pèse. Si le poids a augmenté, on recommence cette opération, et cela jusqu'à ce que le poids reste constant. — Je recommande expressément de suivre bien exactement les conseils que j'indique plus haut pour la manière de calciner, afin d'éviter l'évaporation ennuyeuse avec le carbonate d'ammoniaque. — Voir les caractères du précipité et du résidu au § 73. Cette méthode fournit des résultats d'une exactitude presque absolue. L'expérience directe du n° 63 a donné 99,99, au lieu de 100.

(*) Pour faire déposer rapidement l'oxalate de chaux et filtrer un liquide bien clair, Muck recommande d'ajouter 1 C.C. d'une solution d'alun ammoniacal qui renferme 0,001 gramme d'alumine. Il faut dans ce cas éviter un excès d'ammoniaque et retrancher 0,001 gramme du poids de chaux caustique trouvé (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 451).

Si l'on a à sa disposition un soufflet à gaz ou toute autre disposition qui permette de chauffer un creuset de platine au blanc, on peut transformer l'oxalate de chaux en *chaux caustique*, et obtenir un résultat presque aussi exact : il me semble que plusieurs chimistes sont arrivés à de bons résultats par ce moyen, qui exige moins de patience que le précédent. On place l'oxalate avec les cendres du filtre dans un creuset de platine pas trop grand, on chauffe d'abord sur la lampe ordinaire, puis à peu près 15 minutes au chalumeau à gaz. Après avoir pesé, on chauffe de nouveau 10 minutes sur le chalumeau et on reprend le poids. S'il n'y a pas de différence, l'expérience est finie. Il est bon de peser le creuset de platine vide après l'opération, parce qu'il arrive quelquefois que son poids diminue par l'action prolongée d'une haute température. Les résultats obtenus par *Fritzsche*, *Costa* et *Souchay* s'écartent à peine d'une façon appréciable de ceux donnés par le calcul. Voir au § 73 les caractères de la chaux caustique.

Au lieu de transformer l'oxalate de chaux en carbonate ou en chaux caustique, on pourrait le changer en *sulfate*. A cet effet, ou bien on le chauffe au rouge, suivant la méthode de *Schrötter*, dans un creuset de platine fermé avec du sulfate d'ammoniaque pur, ou bien on le chauffe dans une capsule en platine munie d'un couvercle jusqu'à ce qu'il soit en grande partie caustifié, on ajoute un peu d'eau, puis assez d'acide chlorhydrique pour tout dissoudre, on évapore après addition d'un léger excès d'acide sulfurique pur et enfin on calcine légèrement. Par ce moyen on obtient aussi des résultats très exacts.

Plusieurs chimistes rassemblent l'oxalate de chaux sur un filtre, pesé et se contentent de sécher à 100° avant la pesée. Le précipité ainsi obtenu est $2\text{CaO}, \text{C}^2\text{O}^3 + 2\text{Aq}$. Cette méthode est moins commode et moins exacte que la précédente.

β. *On a un sel insoluble dans l'eau.* — On le dissout dans l'acide chlorhydrique étendu. Si l'acide est de telle nature que par ce traitement il se dégage immédiatement, comme par exemple l'acide carbonique, ou bien s'il peut être séparé par évaporation, comme cela arriverait avec l'acide silicique, on opère d'après α, après avoir éliminé l'acide. Si cela ne peut se faire, comme par exemple avec l'acide phosphorique, on précipite la chaux de la dissolution acide de la façon suivante. On neutralise l'excès d'acide libre avec de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il commence à se faire un précipité, qu'on dissout de nouveau avec une goutte d'acide chlorhydrique, on ajoute un excès d'oxalate d'ammoniaque et enfin de l'acétate de soude; on laisse déposer, et pour le reste on opère suivant α. L'acide chlorhydrique libre se combine de cette façon aux bases de l'acétate de soude et de l'oxalate d'ammoniaque, dont les acides, mis en liberté en quantités correspondantes, dissolvent à peine l'oxalate de chaux. De cette façon la perte est très faible. L'expérience directe du n° 64, faite de cette manière, a donné 99,78 au lieu de 100.

c. Par calcination.

On opère exactement comme pour la baryte (§ 101. 2. b.), et l'on a soin de ne chauffer que très peu au rouge le résidu de l'évaporation avec le carbonate d'ammoniaque (évaporation que l'on fera bien de répéter deux fois).

Pour l'exactitude, c'est la même chose qu'avec la baryte. Comme contrôle, on peut transformer le carbonate de chaux en chaux caustique ou sulfatée, voir b. a., ou doser alcalimétriquement (§ 223).

3. Dosage volumétrique de la chaux.

a. Pour ce qui est du *procédé alcalimétrique* appliqué à la chaux pure ou carbonatée, je renvoie au § 223. En opérant bien, avec un mélange de chaux caustique et de chaux carbonatée tel que celui fourni par la calcination modérée à l'air de l'oxalate de chaux, on obtient de très bons résultats. (Voir exp. n° 65.)

b. Par précipitation à l'état d'oxalate de chaux et dosage direct de l'acide oxalique qu'il renferme.

Dans l'oxalate de chaux bien lavé, mais pas encore sec, on dose l'acide oxalique avec le permanganate de potasse (§ 137), et l'on calcule 7 parties en poids de chaux pour 9 p. d'acide oxalique anhydre (*Hempel*). Résultats très bons. (Voir exp. n° 65.)

c. Par précipitation à l'état d'oxalate de chaux et dosage indirect de l'acide oxalique qu'il renferme (*Kraut**).

Cette méthode suppose un sel de chaux soluble dans l'eau. La dissolution de chaux étant dans un ballon jaugé, on y ajoute un volume de solution normale décime d'acide oxalique (§ 215) bien mesuré et plus que suffisant pour précipiter toute la chaux; on verse de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, on chauffe à l'ébullition, on laisse refroidir, on remplit le ballon jaugé jusqu'au trait avec de l'eau distillée, on agite, on filtre à travers un filtre desséché, on mesure une portion du liquide filtré (au moins la moitié), on y dose l'acide oxalique avec le permanganate de potasse suivant le § 137, on rapporte le résultat au volume total et l'on obtient ainsi la quantité d'acide oxalique combiné à la chaux, d'où l'on conclut le poids de cette dernière. 1 C.C. d'acide oxalique normal décime correspond à 0,0028 gr. de chaux. En opérant bien, la méthode fournit rapidement de bons résultats. Si la quantité de chaux est faible par rapport au volume du liquide, il n'est pas nécessaire de faire de correction pour l'espace occupé par l'oxalate de chaux dans le ballon jaugé.

§ 104.

4. Magnésie.

a. DISSOLUTION. — Beaucoup de composés magnésiens sont solubles dans l'eau; ceux qui y sont insolubles se dissolvent dans l'acide chlorhydrique (excepté quelques silicates et aluminates dont on indiquera la désagrégation aux §§ 105 et 140).

b. DOSAGE. — D'après le § 74, la magnésie est pesée à l'état de *sulfate*, de *pyrophosphate* ou de *magnésie pure*. Quand elle est caustique ou carbonatée, on peut également la doser alcalimétriquement, § 223.

(*) *Chem. Centralbl.*, 1886, 316.

On peut changer en :

1. SULFATE DE MAGNÉSIE.
Tous les sels de magnésie à acides volatils, pourvu qu'il n'y ait pas de substances fixes.
2. PYROPHOSPHATE DE MAGNÉSIE.
Tous les composés de magnésie sans exception.
3. MAGNÉSIE PURE.
 - a. Les sels de magnésie à acides organiques ou à oxacides minéraux facilement volatils.
 - b. Le chlorure de magnésium ou les composés qu'on peut facilement transformer en ce sel.

Le dosage direct à l'état de sulfate de magnésie est préférable lorsqu'on peut l'appliquer. — Le dosage à l'état de pyrophosphate est le plus fréquemment employé, surtout aussi pour séparer la magnésie des autres bases. — On ne fait usage de la transformation du chlorure de magnésium en magnésie pure que pour séparer cette base des alcalis fixes. — Les combinaisons de la magnésie avec l'acide phosphorique seront analysées suivant le § 135.

1. Dosage à l'état de sulfate de magnésie.

A la dissolution on ajoute de l'acide sulfurique étendu en quantité plus que suffisante pour s'unir à toute la magnésie, on évapore à siccité au bain-marie dans une capsule en platine pesée d'avance, on chauffe avec précaution plus fortement après avoir ouvert la capsule, jusqu'à ce que l'excès d'acide sulfurique soit chassé; on porte enfin et on maintient quelque temps au rouge faible, on laisse refroidir et l'on pèse. Si en chauffant plus fortement, après l'évaporation, il ne se dégageait pas de vapeurs d'acide sulfurique, c'est qu'on n'aurait pas mis assez de cet acide; on laisserait refroidir et l'on en ajouterait un peu. — On ne rend pas ce travail plus difficile en ajoutant trop d'acide sulfurique; on a soin de ne pas trop chauffer au rouge le résidu et l'on pèse rapidement. — Caractères du résidu, § 74. Résultats exacts.

2. Dosage à l'état de pyrophosphate de magnésie.

On ajoute à la dissolution de magnésie du sel ammoniac, puis de l'ammoniaque en léger excès. (Si l'ammoniaque produisait un précipité, par suite du manque de sel ammoniac dans la liqueur, on ajouterait de ce dernier sel jusqu'à ce que le précipité formé ait disparu.) On mélange ensuite le liquide avec un excès d'une dissolution de phosphate de soude, on agite en ayant soin de ne pas toucher les parois du verre avec l'agitateur (autrement partout où la paroi serait frottée par la baguette en verre, le sel s'attacherait avec tant de force, qu'il serait fort difficile de l'enlever); on abandonne douze heures le vase bien couvert et dans un endroit pas trop chaud, on réunit le précipité sur un filtre et l'on enlève les parcelles adhérentes aux parois du verre avec une petite barbe de plume, qu'on lave au-dessus du filtre avec une portion du liquide filtré. Quand le précipité est bien égoutté, on le lave

avec un mélange de 3 parties d'eau et 1 partie d'ammoniaque de densité 0,96, et cela jusqu'à ce que quelques gouttes du liquide qui passe ne se troublent plus, quand on les additionne d'acide azotique et d'un peu d'azotate d'argent. Après dessiccation complète, on met le précipité dans un creuset de platine (§ 53) que l'on couvre, et l'on chauffe assez longtemps d'abord à une chaleur modérée, puis à la fin au rouge vif. Le filtre, débarassé autant que possible du précipité, est brûlé sur la spirale en platine; on jette les cendres dans le creuset, on chauffe encore une fois au rouge, on laisse refroidir et l'on pèse. Si le pyrophosphate magnésien n'était pas tout à fait blanc, on l'humecterait avec quelques gouttes d'acide azotique, on ferait évaporer et l'on chaufferait de nouveau le résidu, avec précaution au commencement.

Voir au § 74 la nature et les caractères du précipité et du résidu. En suivant en tous points les indications que nous venons de donner, la méthode fournit des résultats parfaitement exacts. Il ne faut pas laver trop peu, mais aussi ne pas laver trop longtemps, et surtout ne pas oublier d'ajouter de l'ammoniaque à l'eau de lavage.

3. Dosage à l'état de magnésie pure.

a. Dans les sels de magnésie à acides organiques ou à acides minéraux volatils.

On chauffe le sel dans un creuset de platine fermé, en élevant lentement et graduellement la température, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur; on enlève le couvercle, on le place à côté du creuset, que l'on incline et l'on calcine au rouge jusqu'à ce que le résidu soit complètement blanc. — Caractères du résidu, au § 74. La méthode donne des résultats d'autant meilleurs qu'on a chauffé plus lentement au début. En général on obtient toujours un peu moins, parce que des traces de sel sont entraînées avec les produits combustibles. Les sels de magnésie à oxacides très volatils (acide carbonique, acide azotique) se transforment de même en magnésie par le simple chauffage au rouge; le sulfate de magnésie lui-même perd tout son acide sulfurique lorsqu'on le calcine dans un creuset de platine au chalumeau à gaz (*Sonnenschein*). J'ai vérifié l'exactitude de ce fait pour de petites quantités.

b. Dans le chlorure de magnésium.

A la dissolution concentrée, placée dans un creuset en porcelaine, on ajoute du bioxyde de mercure pur délayé dans de l'eau et en quantité telle, que son oxygène soit plus que suffisant pour transformer en magnésie tout le chlorure de magnésium; on évapore au bain-marie, on dessèche avec soin, on couvre le creuset et l'on chauffe graduellement au rouge jusqu'à ce qu'on ait chassé par volatilisation le bichlorure de mercure formé et l'excès de bioxyde de mercure. (On évitera de respirer les vapeurs qui se dégagent pendant la calcination.) La magnésie reste comme résidu: on pourra la peser immédiatement dans le creuset, ou bien, s'il s'agit de séparer la magnésie des alcalis, on ramasse sur un filtre, on lave avec de l'eau chaude, on sèche et l'on calcine (§ 53). Quant aux autres méthodes qui atteignent le

même but, et qui sont souvent plus commodes pour les séparations : voy. § 153, B. 4 (17 à 21).

TROISIÈME GROUPE DES BASES

ALUMINE, SESQUIOXYDE DE CHROME (ACIDE TITANIQUE)

§ 105.

1. Alumine.

a. DISSOLUTION. — Les combinaisons de l'alumine insolubles dans l'eau se dissolvent presque toutes dans l'acide chlorhydrique. L'alumine cristallisée naturelle (saphir, rubis, corindon), celle obtenue artificiellement par une violente calcination, et beaucoup de composés naturels d'alumine doivent, pour pouvoir être attaqués par l'acide chlorhydrique, subir une calcination préalable au rouge avec du carbonate de soude, de la potasse caustique ou de l'hydrate de baryte. Certaines combinaisons alumineuses, qui résistent à l'action de l'acide chlorhydrique concentré, sont décomposées quand on les chauffe assez longtemps avec de l'acide sulfurique concentré ou quand on les fond avec du sulfate acide de potasse; c'est ce qui arrive, par exemple, avec l'argile ordinaire. — Le bisulfate de potasse détermine bien la désagrégation complètement, mais la formation d'un sel double d'alumine et de potasse, assez peu soluble dans l'eau et dans les acides, rend difficile la marche ultérieure de l'analyse (*L. Smith*).

b. DOSAGE. — Presque toujours on pèse l'alumine à l'état d'*alumine pure*, très rarement à l'état de *phosphate* (voir par exemple § 209. 7. II). — On lui donne la première forme soit en la précipitant à l'état d'hydrate et en calcinant, soit par la calcination seule. On ne la précipite à l'état d'acétate basique ou de formiate basique, que pour la séparation. — Nous dirons au § 215 comment on la dose indirectement (acidimétriquement) dans l'alun, etc.

On peut transformer en :

ALUMINE PURE :

- a. *Par précipitation*. Tous les composés d'alumine solubles dans l'eau ainsi que ceux qui y sont insolubles, mais dont l'acide est éliminé par la dissolution dans l'acide chlorhydrique.
- b. *Par la chaleur ou la calcination*. α. Tous les sels d'alumine à acides facilement volatils (azotate d'alumine, etc.). — β. Tous les sels d'alumine à acides organiques.

Dans le procédé a. il faut s'assurer avec soin que la dissolution d'alumine ne renferme pas de substances organiques qui empêchent ou rendent incomplète la précipitation, par exemple, de l'acide tartrique, du sucre, etc. Dans ce cas il faut évaporer la solution à siccité dans une capsule en platine, après y avoir ajouté du carbonate de soude et du salpêtre, mettre le résidu fondu dans un vase à précipité avec de l'eau, faire digérer avec de

l'acide chlorhydrique, filtrer la dissolution et procéder seulement à la précipitation. Les méthodes b. α . et β . ne peuvent s'appliquer qu'autant qu'il n'y a aucune substance fixe ni de chlorhydrate d'ammoniaque, parce que ce dernier, en agissant au rouge sur l'alumine, produit du chlorure d'aluminium volatil. — Dans les combinaisons de l'alumine avec l'acide phosphorique, l'acide borique, l'acide silicique et l'acide chromique, on dose l'alumine d'après les procédés donnés dans la seconde partie de ce chapitre à propos des acides correspondants.

Dosage à l'état d'alumine pure.

a. Par précipitation.

À la dissolution chaude assez étendue on ajoute du sel ammoniac autant toutefois qu'elle n'en contient pas déjà, puis de l'ammoniaque en *léger* excès; on chauffe à une douce ébullition, que l'on maintient jusqu'à ce que toute ou presque toute l'ammoniaque libre soit chassée et qu'une petite goutte du liquide, qu'on remettra dans le vase, ait une réaction neutre ou faiblement alcaline. — Si l'on chauffait trop longtemps, le liquide deviendrait acide par suite de la décomposition du sel ammoniac, et une partie de l'hydrate d'alumine précipité se redissoudrait, ce qu'il faut éviter. — Le mieux serait de faire la précipitation dans une grande capsule en platine; à son défaut on en prendra une en porcelaine, mais il faut éviter l'emploi d'un vase en verre qui serait inévitablement attaqué par un liquide ammoniacal chaud maintenu longtemps en ébullition (page 69). On laisse déposer, on décante le liquide clair sur un filtre, sans y laisser arriver le précipité; on verse de l'eau bouillante dans le vase à précipité, on agite, on laisse de nouveau déposer, on lave ainsi trois fois par décantation, puis on jette le précipité sur le filtre et on le lave complètement avec de l'eau bouillante. — La filtration par succion est très convenable pour l'hydrate d'alumine. Après la succion du liquide, on peut immédiatement calciner le précipité d'après les méthodes indiquées aux pages 90 et 91. Si l'on opère sans succion, la calcination du précipité humide est ennuyeuse. — Si l'on veut d'abord sécher, puis calciner, il faut sécher lentement, longtemps et complètement, puis calciner d'après le § 52. Dans la calcination il faut chauffer très doucement au début et bien fermer le creuset, sans quoi l'on aurait facilement une perte à cause des projections produites par la dessiccation toujours incomplète de l'hydrate d'alumine, dont la consistance est gommeuse.

Que l'on ait calciné le précipité d'une façon ou de l'autre, il faut toujours avant la pesée l'exposer assez longtemps au chalumeau à la température voisine du blanc, pour être certain que les dernières traces d'acide sont expulsées (*A. Mitscherlich*). Cela est surtout nécessaire et doit se faire pendant 5 à 10 minutes, si la solution alumineuse est *sulfurique*, parce qu'alors il se précipite toujours avec l'hydrate d'alumine du sulfate basique d'alumine, qui ne perd complètement son acide sulfurique que par l'action prolongée d'une haute température. Si l'on n'a pas ce qu'il faut pour cela, il faut redissoudre dans l'acide chlorhydrique (en chauffant suffisamment longtemps dans l'acide concentré) le précipité simplement lavé, ou même celui qui n'a été que modérément calciné, le précipiter de nouveau par l'ammo-

niaque : ou bien encore il faut transformer le sulfate en azotate, en le décomposant par un léger excès d'azotate de plomb, enlever l'excès de plomb par l'acide sulfhydrique, et opérer ensuite suivant a. ou suivant b.

A la place de l'ammoniaque on peut employer le carbonate ou le sulfhydrate d'ammoniaque pour précipiter l'alumine. Mais cela n'augmente pas l'exactitude des résultats.

Voyez au § 75 les caractères de l'hydrate d'alumine et ceux de l'alumine calcinée. On aura toujours soin d'essayer si l'alumine ne renferme pas de la silice, ce qui arrive souvent. On le fera facilement en chauffant avec un peu d'acide sulfurique étendu, ou en fondant avec le bisulfate de potasse ou de soude (§ 75). — En suivant les indications précédentes, les résultats sont très exacts; mais si l'on met un trop grand excès d'ammoniaque, surtout quand on n'a pas ajouté de sel ammoniac ou qu'il n'y a pas en général de sels ammoniacaux, et si l'on filtre sans avoir fait partir l'excès d'ammoniaque par l'ébullition ou par un long repos dans un lieu chaud, on peut avoir une perte notable. Celle-ci est d'autant plus grande que la dissolution est plus étendue et que l'excès d'ammoniaque est plus considérable. — Un simple lavage sur le filtre est insuffisant, à cause de la consistance gélatineuse du précipité; un simple lavage par décantation donne trop d'eau de lavage. C'est pourquoi il vaut mieux, comme nous l'indiquons, combiner les deux méthodes.

b. Par calcination.

a. *On a des composés d'alumine à acides volatils.* S'ils sont en dissolution, on les évapore au bain-marie; on met dans un creuset de platine le résidu ou immédiatement le sel solide si on l'a à cet état; on porte au rouge d'abord lentement, puis peu à peu à la température la plus élevée, jusqu'à ce que le poids du creuset ne diminue plus. Voir au § 75 les caractères du résidu. On s'assurera qu'il est pur. Il n'y a pas de causes d'erreur.

β. *On a un sel d'alumine à acide organique.* On opère exactement comme pour la magnésie dans les mêmes circonstances (§ 104. 3. a.).

§ 106.

2. Sesquioxyle de chrome.

a. *Dissolution.* — Beaucoup de composés de chrome sont solubles dans l'eau. L'hydrate de sesquioxyle de chrome et la plupart de ses sels, insolubles dans l'eau, sont dissous dans l'acide chlorhydrique. La calcination rend l'oxyde de chrome et beaucoup de ses sels insolubles dans les acides. Lorsque ce cas se présente, on leur rend leur solubilité dans l'acide chlorhydrique en les fondant avec 3 ou 4 parties d'hydrate de potasse dans un creuset d'argent. La petite quantité de chrome que ce traitement transformera en acide chromique, par le contact de l'air, sera ramenée à l'état d'oxyde par l'action de l'acide chlorhydrique à chaud. L'addition d'un peu d'alcool facilite considérablement cette réduction. — On préfère souvent à la fusion avec l'hydrate de potasse un traitement par lequel l'oxyde de chrome est en même temps oxydé et transformé en chromate alcalin : voy. 2. — Voy. au § 160 la manière de dissoudre le fer chromé.

b. **DOSAGE.** — Dans les dosages directs l'oxyde de chrome est toujours amené à l'état pur. On lui donne cette forme en le précipitant à l'état d'hydrate, puis en le calcinant, ou tout simplement par une calcination immédiate. On peut cependant aussi le transformer en acide chromique, que l'on dose alors soit en poids, soit par les méthodes volumétriques, comme nous l'indiquerons quand nous nous occuperons de l'acide chromique.

On peut transformer en :

1. SESQUIOXYDE DE CHROME PUR :

- a. *Par précipitation*, tous les composés de chrome solubles dans l'eau, de même que ceux qui y sont insolubles, mais dont l'acide chlorhydrique peut éliminer l'acide, autant toutefois qu'il n'y a pas de substances organiques (acide tartrique, acide oxalique, citrique, etc.) qui pourraient contrarier la précipitation.
- b. *Par calcination*. α . Tous les sels de chrome à oxacides volatils, autant toutefois qu'ils ne sont pas mélangés de substances fixes. — β . Tous les sels de chrome à acides organiques.

2. ACIDE CHROMIQUE, ou plus exactement en CHROMATE ALCALIN : le sesquioxycde de chrome et tous ses sels.

Les composés du sesquioxycde de chrome avec l'acide chromique, l'acide phosphorique, l'acide borique et l'acide silicique seront analysés d'après les méthodes indiquées pour chacun de ces oxacides dans la 2^e partie de ce chapitre.

1. *Dosage à l'état d'oxyde de chrome.*

a. *Par précipitation.*

La dissolution pas trop concentrée est chauffée à 100° dans une capsule en platine ; une capsule en porcelaine est moins bonne et il ne faut pas prendre de vase en verre ; on y ajoute un léger excès d'ammoniaque et on maintient la température voisine du point d'ébullition jusqu'à ce que le liquide surnageant le précipité soit complètement incolore (ne paraisse plus rougeâtre) ; on laisse reposer, on lave trois fois par décantation, puis on achève le lavage complet sur un filtre avec de l'eau chaude. On dessèche avec soin et l'on calcine (§ 52). Dans cette dernière opération il faut élever la température lentement jusqu'au rouge, sans quoi il y aurait facilement des pertes par projection, au moment de l'incandescence qui se produit au passage de l'oxyde de chrome soluble à l'état d'oxyde insoluble. — Si l'on a une disposition qui permette le laver par succion, on pourra très bien laver le précipité par ce moyen et le placer tout humide dans le creuset, où se feront la calcination et la pesée. — Voy. au § 76 les caractères du précipité et ceux du résidu. En suivant point par point la marche indiquée, elle donne de très bons résultats. — Si l'on fait usage d'une capsule en porcelaine on trouve un nombre un peu plus grand, mais c'est peu important et cela vient de l'acide silicique qui reste dans l'oxyde de chrome : avec des vases en verre les éléments du verre rendent les résultats beaucoup trop forts pour qu'on puisse négliger cette cause d'erreur (*A. Souchay*). Au lieu d'ammo-

niaque on peut aussi faire la précipitation avec du sulfhydrate d'ammoniaque : dans ce cas elle est complète à froid et l'on peut faire usage de vases en verre.

b. Par calcination.

a. *On a un sel de chrome à acide volatil.* Opérer comme pour un sel d'alumine dans les mêmes circonstances (§ 105).

β. *On a un sel de chrome à acide organique.* Opérer comme pour la magnésie dans les mêmes circonstances (§ 104).

2. *Transformation de l'oxyde de chrome en acide chromique.* (Voy. au § 130 le dosage de ce dernier.) (*)

Pour obtenir ce résultat on peut employer un des procédés suivants.

a. On ajoute à la dissolution du sel de chrome un excès de lessive de potasse ou de soude, jusqu'à redissolution complète de l'hydrate d'oxyde, on fait passer un courant de chlore dans le liquide maintenu froid jusqu'à ce que la couleur devienne jaune rougeâtre ; on ajoute un excès de potasse ou de soude, on évapore à siccité et l'on calcine dans un creuset de platine. Tout le chlorate de potasse se trouve ainsi décomposé et le résidu est formé de chromate et de chlorure alcalin (*Volk*).

b. On fond dans un creuset en argent de l'hydrate de potasse jusqu'à fusion tranquille, on modère un peu la chaleur et l'on ajoute la composition chromée à oxyder après l'avoir complètement déshydratée. Aussitôt qu'elle est complètement couverte par l'hydrate de potasse, on jette de petits morceaux de chlorate de potasse fondu ; il se forme alors une abondante écume par suite du dégagement d'oxygène. En même temps la masse devient de plus en plus jaune et enfin tout à fait claire et transparente. Il faut avoir soin d'éviter les pertes (*H. Schwartz*).

c. On dissout l'oxyde de chrome dans une lessive de potasse ou de soude, on ajoute un excès suffisant de peroxyde de plomb et l'on chauffe ; on obtient un liquide jaune dans lequel tout l'oxyde de chrome est à l'état de chromate de plomb en dissolution alcaline. On sépare par filtration du peroxyde de plomb en excès, on sursature le liquide filtré avec de l'acide acétique et on pèse le chromate de plomb précipité (*G. Chancel* **).

d. On mélange dans une capsule en porcelaine l'oxyde de chrome en poudre fine avec un peu de chlorate de potasse, on ajoute de l'acide azotique de densité 1,367, on couvre avec un entonnoir de diamètre moindre que celui de la capsule, on chauffe au bain-marie et l'on ajoute de temps en temps des cristaux de chlorate de potasse, jusqu'à ce que tout l'oxyde de chrome soit dissous et transformé en acide chromique : même avec l'oxyde de chrome fortement calciné l'opération ne dure pas plus d'une demi-heure à une heure. Dans la

(*) Voir la note 1, à la fin du volume.

(**) *Comptes rendus*, XLIII, 927.

solution on dosera le mieux l'acide chromique à l'état de chromate de baryte (*Storer, Pearson*).

§ 107.

APPENDICE AU 5^e GROUPE : **Acide titanique.**

L'acide titanique est toujours pesé tel quel. On le sépare soit par précipitation au moyen d'un alcali, soit en chauffant avec un acétate alcalin ou en faisant bouillir ses dissolutions acides étendues.

Pour précipiter les dissolutions acides d'acide titanique, on se sert de l'ammoniaque; on évite d'en mettre un trop grand excès. On laisse complètement déposer le précipité, qui ressemble à de l'hydrate d'alumine : on lave par décantation, puis on achève sur le filtre; on sèche et l'on calcine, comme il est indiqué au § 52. Si la dissolution renfermait de l'acide sulfurique, après la première calcination on ajouterait dans le creuset un peu de carbonate d'ammoniaque, pour chasser les dernières traces d'acide. Il faut peser promptement l'acide calciné, car il est hygrométrique.

Parfois il vaut mieux précipiter l'acide titanique de ses dissolutions acides en les neutralisant d'abord presque complètement avec de l'ammoniaque; puis on ajoute de l'acétate de soude ou de l'acétate d'ammoniaque et on fait bouillir. Le précipité ainsi obtenu se filtre et se lave facilement.

Si la dissolution d'acide titanique est sulfurique, ou si elle a été obtenue en traitant par de l'eau froide la masse obtenue par fusion avec le bisulfate de potasse, on peut complètement précipiter l'acide titanique en maintenant la dissolution très étendue à une *ébullition prolongée* et en remplaçant l'eau qui se vaporise, puis on lave avec de l'eau. S'il y a beaucoup d'acide libre, on en neutralise la plus grande partie avec de l'ammoniaque avant de faire bouillir. On opère mieux dans une capsule en platine. Après la filtration on neutralise un peu plus le liquide filtré et l'on s'assure, en le faisant de nouveau bouillir, qu'il ne laisse plus déposer d'acide titanique. En essayant le dernier liquide filtré avec de l'ammoniaque, on s'assurera de la complète précipitation. En calcinant le précipité bien desséché, on ajoute un peu de carbonate d'ammoniaque. Si l'on essaye le même mode de précipitation avec une dissolution chlorhydrique, l'acide titanique ne peut se séparer qu'après une évaporation complète à siccité; et encore en reprenant par de l'eau, la liqueur passe laiteuse à travers le filtre : c'est pourquoi il faut ajouter un peu d'acide.

L'acide titanique hydraté, précipité à froid, lavé avec de l'eau froide et séché sans être chauffé, est complètement soluble dans l'acide chlorhydrique; dans les autres circonstances, il l'est incomplètement. L'acide métatitanique précipité par ébullition de ses dissolutions acides étendues n'est pas soluble dans les acides étendus. L'acide titanique calciné ne se dissout pas non plus dans l'acide chlorhydrique concentré, mais il se dissout quand on le chauffe assez longtemps avec de l'acide sulfurique assez concentré. Le meilleur moyen de l'avoir dissous, c'est de le fondre avec du bisulfate de potasse et de traiter la masse par beaucoup d'eau froide. En fondant avec du carbonate de soude, on obtient du titanate de soude qui, traité par l'eau laisse du titanate acide de soude, soluble dans l'acide chlorhydrique. — En fondant l'acide

titanique avec trois fois son poids de fluorhydrate de fluorure de potassium, il se forme un fluorure double de titane et de potassium, qui se dissout facilement à chaud dans l'acide chlorhydrique très étendu (densité = 1,105). Il faut d'abord chauffer fort doucement, jusqu'à ce que tout l'excès d'acide fluorhydrique soit parti : on élève ensuite rapidement la température jusqu'à la fusion et jusqu'à ce que tout l'acide titanique soit dissous (*Marignac*). — L'acide titanique (TiO_2) renferme 60,98 de titane et 39,02 d'oxygène. En le chauffant avec de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique, il ne forme pour ainsi dire pas de fluorure de titane, mais il s'en produit en chauffant avec l'acide fluorhydrique seul (*Riley*).

Pour doser l'acide titanique par *liqueur titrée*, on le réduit d'abord en sesquioxyde, que l'on oxyde de nouveau en acide titanique avec une solution titrée de permanganate de potasse (§ 112. 2) (*Pisani*). Il ne faut pas prendre de solution sulfurique : on emploie ordinairement la solution chlorhydrique ou la dissolution de fluorure double dans l'acide chlorhydrique étendu. On opère la réduction avec le zinc à l'abri de l'air en chauffant un peu ou simplement à froid. La solution chlorhydrique se colore en violet; celle du fluorure double devient verte. La réduction achevée, on enlève le zinc et on verse la solution de permanganate de potasse jusqu'à l'apparition de la couleur rouge. Le point délicat de la méthode, c'est de saisir le moment où la réduction est achevée. *Marignac* a décrit toutes les précautions à prendre pour arriver à des résultats exacts.

QUATRIÈME GROUPE DES BASES

OXYDE DE ZINC, PROTOXYDE DE MANGANÈSE, PROTOXYDE DE NICKEL, PROTOXYDE DE COBALT, PROTOXYDE DE FER, PEROXYDE DE FER (OXYDE D'URANE)

§ 108.

1. Oxyde de zinc.

a. DISSOLUTION. — Beaucoup de sels de zinc sont solubles dans l'eau. Le zinc métallique, l'oxyde de zinc et les sels insolubles dans l'eau se dissolvent dans l'acide chlorhydrique. Pour dissoudre le sulfure de zinc précipité, on peut aussi employer l'acide chlorhydrique; mais pour la blende il faut d'abord la pulvériser finement, la chauffer avec de l'acide chlorhydrique concentré, puis, pour achever la dissolution, ajouter un peu d'acide azotique ou du chlorate de potasse, ou enfin du brome dissous dans l'acide chlorhydrique.

b. DOSAGE. — Le zinc est pesé à l'état d'oxyde ou de sulfure, d'après le § 77. On donne la première forme aux composés de zinc en les précipitant à l'état de carbonate ou de sulfure, ou encore par calcination. — Outre ces méthodes par les pesées, il y a encore des procédés par les liqueurs titrées.

On peut transformer en :

1. OXYDE DE ZINC :

a. *Par précipitation à l'état de carbonate de zinc*, tous les sels de zinc

solubles dans l'eau, — tous ceux qui, étant insolubles dans l'eau, ont un acide qu'on peut éliminer, et tous les sels à acides organiques volatils.

b. *Par précipitation à l'état de sulfure de zinc*, tous les composés de zinc sans exception.

c. *Par calcination*, les sels à oxacides minéraux volatils.

2. SULFURE DE ZINC :

Tous les composés de zinc sans exception.

La méthode 1. c. ne peut s'employer que pour le carbonate et l'azotate de zinc. On applique les méthodes 1. b. ou 2. quand le procédé 1. a. est insuffisant. Elles sont bonnes surtout pour séparer l'oxyde de zinc des autres bases. On ne peut pas par calcination transformer en oxyde les sels de zinc à acides organiques, parce qu'il y a toujours un peu de zinc réduit et volatilisé. Si les acides sont volatils, on peut doser le zinc immédiatement suivant 1. a. s'ils ne sont pas volatils, il vaut mieux précipiter à l'état de sulfure. Pour l'analyse du chromate de zinc, du phosphate, du borate, du silicate, nous renvoyons à l'acide correspondant. — Les analyses volumétriques de zinc sont surtout employées dans les recherches techniques ; nous en parlerons dans le chapitre des spécialités.

1. *Dosage à l'état d'oxyde de zinc.*

a. *Par précipitation à l'état de carbonate.*

On chauffe la dissolution suffisamment étendue dans un vase assez grand, le mieux dans une capsule en platine, presque jusqu'à l'ébullition : on ajoute goutte à goutte jusqu'à excès du carbonate de soude, on fait bouillir quelques minutes, on laisse déposer. On décante le liquide clair sur un filtre, on fait de nouveau et par trois fois bouillir le précipité avec de l'eau, en décantant chaque fois ; on jette le précipité sur le filtre, on le lave complètement avec de l'eau chaude, on le dessèche. On le calcine au rouge, comme il est indiqué au § 53, en ayant soin de séparer autant qu'on pourra du précipité le filtre avant de l'incinérer. — Pour éviter la réduction de l'oxyde de zinc et la volatilisation du métal, il vaut mieux, après avoir autant que possible séparé le précipité du filtre, humecter celui-ci avec une solution d'azotate d'ammoniaque, le sécher et alors seulement le brûler. — Si la dissolution renferme des sels ammoniacaux, il faut continuer l'ébullition jusqu'à ce que, après une nouvelle addition de carbonate de soude, les vapeurs ne brunissent plus le papier de curcuma. S'il y avait beaucoup de sels ammoniacaux, il faudrait évaporer à siccité en faisant bouillir : aussi est-il plus commode dans ce cas de précipiter le zinc à l'état de sulfure (voy. b.).

Il faut avoir soin qu'il y ait le moins possible d'acide en liberté dans la dissolution, afin que l'effervescence produite par le dégagement d'acide carbonique soit faible. — Il faut chaque fois s'assurer, avec le sulfhydrate d'ammoniaque versé dans le liquide filtré, que le zinc est bien complètement précipité. En général cela produit presque toujours un léger précipité. Toutefois, en opérant convenablement, il est si peu important que, même après plusieurs heures de repos, il se rassemble à peine en quelques légers flocons.

qu'on ne pourrait pas peser, et qu'on peut généralement négliger; mais s'il est en quantité appréciable, on le traite suivant b. et on ajoute le poids de l'oxyde de zinc au poids principal. — Voy. les caractères du précipité et ceux du résidu au § 77. — En opérant bien, les résultats sont toujours un peu trop faibles, d'abord à cause de la précipitation incomplète et parce que, pendant l'incinération du filtre, un peu d'oxyde est réduit et du métal se volatilise. Il arrive souvent que par suite d'un lavage incomplet on a des résultats trop élevés; dans ce cas le résidu est toujours alcalin. On essaye aussi s'il peut se dissoudre dans l'acide chlorhydrique sans résidu de silice, ce qui n'arrive presque jamais si l'on a opéré dans des vases en verre.

b. Par précipitation à l'état de sulfure.

La dissolution convenablement étendue étant dans un ballon pas trop grand, on y ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque, puis de l'ammoniaque jusqu'à ce que la réaction soit légèrement alcaline; on verse un léger excès de sulfhydrate d'ammoniaque incolore ou faiblement jaunâtre, on remplit le ballon d'eau jusqu'au col (et si l'on a bien choisi la grosseur du ballon, la quantité d'eau ne doit pas être trop considérable), on le ferme, on l'abandonne de douze à vingt-quatre heures dans un lieu chaud. On lave le précipité d'abord par décantation, s'il est en quantité suffisante, puis sur le filtre, et cela avec de l'eau contenant toujours un peu de sulfhydrate d'ammoniaque et du sel ammoniac, dont on diminue graduellement la quantité. — Si le sulfure de zinc doit être pesé tel quel, il vaudra mieux remplacer le chlorhydrate d'ammoniaque par l'azotate. — Si l'on opère par décantation, on ne verse pas la liqueur sur le filtre, mais immédiatement dans un autre ballon. Après trois décantations on filtre d'abord le liquide transvasé, puis on jette le précipité sur le filtre et on le lave sans interruption avec de l'eau contenant du sulfhydrate d'ammoniaque. On a soin pendant cette opération de couvrir le filtre avec une plaque de verre. Si l'on ne préfère pas doser le sulfure d'après 2., on place le précipité humide avec le filtre dans un verre, on y ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique moyennement étendu. On laisse dans un lieu chaud jusqu'à ce que la dissolution ne répande plus l'odeur d'hydrogène sulfuré, on étend d'un peu d'eau, on filtre; on lave bien avec de l'eau chaude le papier du premier filtre qui reste et on précipite d'après a. la dissolution de chlorure de zinc ainsi obtenue.

Dans une dissolution d'acétate de zinc même avec excès d'acide acétique, mais pourvu qu'il n'y ait pas d'autre acide, on peut avec l'acide sulfhydrique précipiter le zinc complètement ou au moins presque complètement (Exp. n° 66). On ajoute du carbonate de soude, à la fin goutte à goutte, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité permanent que l'on redissout par addition d'une goutte d'acide chlorhydrique; on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que le précipité ne paraisse plus augmenter, et on continue encore quelque temps le courant de gaz. Après avoir lavé avec de l'eau contenant de l'acide sulfhydrique, ce qui n'offre pas de difficulté quand il s'agit du sulfure précipité dans une liqueur acétique, on le traite comme nous l'avons déjà indiqué. — On peut également transformer en oxyde de petites quantités de sulfure de zinc, en les chauffant dans un creuset de platine ou-

vert, d'abord au rouge faible, puis en élevant la température peu à peu autant que possible. Voyez les caractères du sulfure de zinc au § 77. c.

c. Par calcination.

On chauffe le sel dans un creuset de platine couvert, d'abord modérément, puis à une température de plus en plus élevée, jusqu'à ce que le résidu ne diminue plus de poids. Il faut éviter avec soin l'action réductrice des gaz.

2. Dosage à l'état de sulfure de zinc.

Au lieu de dissoudre dans l'acide chlorhydrique le précipité de sulfure de zinc, on peut le chauffer au rouge dans un courant d'hydrogène et le peser. *H. Rose* (*), qui a indiqué et appliqué ce procédé, se sert pour cela de l'appareil représenté figure 79.

a. renferme de l'acide sulfurique concentré, b. du chlorure de calcium. Le creuset de porcelaine c. est muni d'un couvercle en porcelaine ou en platine percé d'un trou, à travers lequel passe le tube d. en porcelaine ou

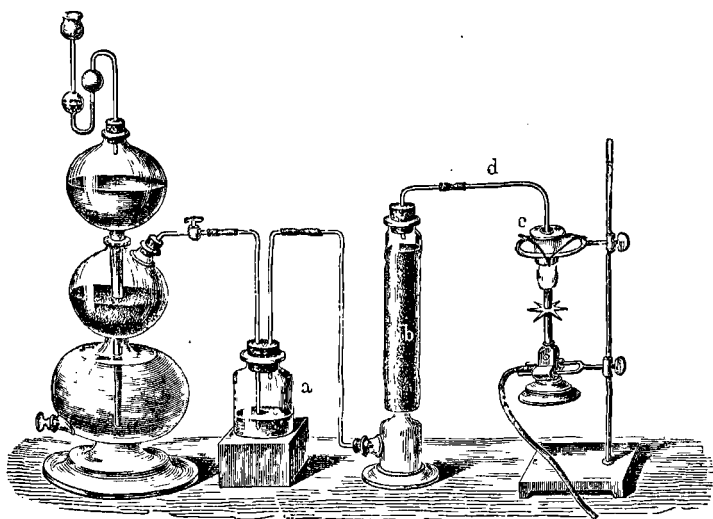


Fig. 79.

en platine qui amène le gaz. Il est soutenu sur le bord de l'ouverture au moyen d'un renflement annulaire, et il plonge presque jusqu'au fond du creuset. — Quand le sulfure de zinc a été desséché sur le filtre, on le place dans le creuset en porcelaine pesé d'avance, on ajoute les cendres du filtre;

(*) *Pogg. Ann.*, CX, 128.

on recouvre le contenu avec du soufre en poudre, on place le couvercle. On fait arriver un courant lent d'hydrogène, on chauffe d'abord doucement, puis au rouge vif; on laisse refroidir en maintenant le courant d'hydrogène et l'on pèse le sulfure de zinc.

Au lieu de l'appareil précédent, que tout le monde peut ne pas avoir à sa disposition, on peut certainement en prendre d'autres; mais le premier est toutefois plus commode, parce qu'il permet de régler à volonté le courant de gaz.

Les expériences de *ØEsten*, que *H. Rose* cite à l'appui de l'exactitude de cette méthode, ont donné de très bons résultats.

On peut par ce procédé transformer également en sulfure le sulfate, le carbonate et l'oxyde pur de zinc, mais il faut mêler ces composés avec un excès de soufre; autrement, par suite de la réduction de l'oxyde de zinc par l'hydrogène, on aurait facilement des pertes. — Il est bon de calciner d'abord le sulfate de zinc seul au contact de l'air, avant de le mélanger avec le soufre et de faire passer l'hydrogène.

Voir, § 77, les caractères du sulfure de zinc hydraté et du sulfure anhydre. Il n'y a que lorsqu'on fait usage du chalumeau à gaz (ce qui est inutile) et qu'on chauffe plus de cinq minutes, qu'il peut y avoir des pertes (*H. Rose*).

§ 109.

2. Protoxyde de manganèse.

a. DISSOLUTION. — Beaucoup de sels de protoxyde de manganèse sont solubles dans l'eau. Le protoxyde pur et ses sels insolubles dans l'eau peuvent se dissoudre dans l'acide chlorhydrique. — Les oxydes d'un degré supérieur au protoxyde sont également attaqués par l'acide chlorhydrique; pendant cette dissolution il se dégage du chlore en quantité équivalente à la quantité d'oxygène que l'oxyde attaqué renferme de plus que le protoxyde. Le liquide, après avoir été préalablement chauffé, renferme du protochlorure de manganèse.

b. DOSAGE. — D'après le § 78, on pèse le manganèse à l'état d'oxyde salin, de sulfure, de sulfate de protoxyde ou de pyrophosphate de protoxyde. On lui donne la forme d'oxyde salin, tantôt en précipitant à l'état de carbonate de protoxyde ou d'hydrate de protoxyde, opération que l'on fait précéder quelquefois d'une séparation à l'état de sulfure ou de peroxyde, tantôt en calcinant directement. — Le manganèse peut se doser par trois méthodes volumétriques différentes, dont l'une peut s'appliquer à toutes les dissolutions de manganèse ne renfermant aucune substance capable de réduire le ferricyanure de potassium alcalin, tandis que la seconde suppose l'absence du peroxyde de fer. Enfin la troisième méthode n'est applicable que lorsqu'on a le manganèse à un degré supérieur d'oxydation bien connu et exempt de tout corps qui pourrait dégager du chlore par son ébullition avec l'acide chlorhydrique.

On peut transformer en :

1. OXYDE SALIN DE MANGANÈSE :

- a. *Par précipitation à l'état de carbonate de protoxyde*, tous les sels solubles dans l'eau à acides inorganiques ; en outre les sels insolubles dont les acides peuvent être éliminés par dissolution, et tous les sels à acides organiques volatils.
- b. *Par précipitation à l'état d'hydrate de protoxyde*, toutes les combinaisons de manganèse énumérées en a.
- c. *Par précipitation à l'état de sulfure*, tous les composés de manganèse sans exception.
- d. *Par séparation à l'état de peroxyde de manganèse*, toutes les combinaisons de manganèse dans lesquelles il y a peu d'acide libre, en particulier l'acétate et le nitrate de protoxyde de manganèse.
- e. *Par calcination*, tous les composés oxygénés du manganèse, — les sels de manganèse à acides facilement volatils et ceux à acides organiques.

2. SULFURE DE MANGANÈSE :

Tous les composés de manganèse sans exception.

3. SULFATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE :

Tous les oxydes de manganèse, tous les sels à acides volatils, autant qu'il n'y a pas de substances fixes.

4. PYROPHOSPHATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE :

Tous les sels de protoxyde de manganèse solubles dans l'eau et les sels insolubles, dont les acides peuvent être éliminés dans la solution.

La méthode 1. e. est simple et exacte, mais elle n'est applicable que rarement. La méthode 1. a. est la plus commode, et il faudra la préférer à 1. b. lorsqu'on sera libre de choisir. Les méthodes 1. c. et 2. sont généralement employées quand on ne peut pas appliquer 1. a. ou b., à cause, par exemple, de la présence d'une substance organique non volatile ; on s'en sert aussi pour séparer le manganèse des autres métaux. La méthode 1. d. peut servir dans ce dernier but. Le procédé 3. est souvent commode, mais les résultats n'en sont qu'approchés. La méthode 4. a été souvent appliquée dans ces derniers temps : elle conduit relativement vite au but, mais elle ne donne pas des résultats assez exacts, à cause de la solubilité du phosphate double d'ammoniaque et de manganèse. — Dans le phosphate et le borate de protoxyde de manganèse, on dose celui-ci soit d'après 2., ou d'après 4. dans le premier. — Dans les silicates on détermine la quantité de manganèse d'après 1. a., après avoir séparé la silice (§ 140). — On décompose le chromate de manganèse d'après le § 130. — Parmi les procédés volumétriques les deux premiers conviennent surtout pour les recherches purement techniques, là où il ne faut pas la plus grande exactitude. — Le dosage du manganèse, d'après la quantité de chlore que dégagent ses oxydes par leur

ébullition avec l'acide chlorhydrique, est surtout en usage pour déterminer le degré d'oxydation du métal, et permet aussi de doser le manganèse en présence des autres métaux (voy. chap. V).

1. Dosage à l'état d'oxyde salin de manganèse.

a. Par précipitation à l'état de carbonate de protoxyde.

On procède à cette opération absolument comme pour le carbonate de zinc (§ 108. 1. a.) dans une capsule en platine ou en porcelaine et on lave de la même manière. Comme le liquide filtré et les eaux de lavage souvent troubles ne sont pas tout à fait exempts de manganèse, on les évapore tous deux à siccité dans une capsule en platine ou en porcelaine, on reprend le résidu par l'eau bouillante, on sépare sur un petit filtre spécial les flocons insolubles d'hydrate d'oxyde salin de manganèse et on les lave à l'eau chaude. Après avoir desséché les deux filtres avec les précipités, on les chauffe au rouge d'après le § 53, on traite plusieurs fois l'oxyde salin formé avec de l'eau bouillante, en filtrant chaque fois sur un petit filtre; enfin on brûle ce dernier sur un fil de platine ou le couvercle du creuset, on met les cendres dans le creuset, on chauffe fortement au rouge le creuset ouvert dans une bonne flamme d'oxydation, en empêchant les gaz réducteurs d'agir sur le contenu du creuset et jusqu'à ce que le résidu ne change plus de poids, et l'on pèse l'oxyde salin obtenu. — Voir § 78 les caractères du précipité et du résidu. Si l'on ne tient pas compte de la petite quantité de manganèse des eaux de lavage et du liquide filtré, ou si l'on pèse l'oxyde salin avant de l'avoir traité par l'eau bouillante, on ne devra s'attendre qu'à des résultats approximatifs, bien que les deux causes d'erreur puissent jusqu'à un certain point se compenser. Après la pesée on s'assurera si l'oxyde se redissout dans l'acide chlorhydrique sans résidu de silice.

b. Par précipitation à l'état d'hydrate de protoxyde de manganèse.

On précipite la dissolution pas trop concentrée, le mieux dans une capsule en platine, avec une lessive pure de potasse ou de soude, en opérant du reste comme en a. On pourrait prendre une capsule de porcelaine, mais non un vase en verre. — Caractères du précipité, § 78. Exactitude et essai du précipité comme en a.

c. Par précipitation à l'état de sulfure de manganèse (voy. 2).

d. Par précipitation à l'état de peroxyde de manganèse.

La dissolution d'acétate de protoxyde de manganèse, ou toute autre dissolution de protoxyde de manganèse contenant peu d'acide libre et additionnée d'une quantité suffisante d'acétate de soude, est chauffée entre 50 et 60°, puis on y fait passer un courant de chlore gazeux ou l'on ajoute du brome (*Kammerer-Waage*). Le manganèse se dépose à l'état de peroxyde hydraté (*Schiel, Rivot, Beudant et Daguin*). La présence des sels ammoniacaux peut, dans certaines circonstances, empêcher la précipitation complète. On lave d'abord par décantation, puis sur le filtre; on sèche, on met le précipité dans un ballon, on ajoute les cendres du filtre, on chauffe avec de l'acide chlorhydrique, on filtre et on précipite d'après a. — Comme par suite d'une proportion peu convenable entre l'acide libre (surtout l'acide

chlorhydrique) et l'acétate de soude, il peut arriver que la précipitation du manganèse par le chlore soit incomplète, il est bon de traiter une seconde fois par le chlore ou le brome le liquide filtré, additionné de nouveau d'acétate de soude. Si le liquide filtré était coloré en rose par l'acide permanganique, on le chaufferait avec un peu d'alcool pour précipiter la petite quantité de manganèse. — Je ne conseille pas de transformer immédiatement par calcination l'hydrate de peroxyde en oxyde salin, parce qu'il retient toujours de l'alcali avec une facilité extraordinaire. — La transformation du manganèse en peroxyde par l'évaporation de sa dissolution dans l'acide azotique et le chauffage du résidu jusqu'à 155°, sera indiquée quand nous traiterons des séparations.

e. Par calcination.

On chauffe d'abord doucement dans un creuset de platine bien couvert, puis ensuite le plus fortement possible après avoir enlevé le couvercle, et en évitant l'arrivée des gaz réducteurs; on pousse jusqu'à ce que le poids du résidu soit constant. Pour transformer en oxyde salin les oxydes supérieurs, il faut l'action prolongée d'une température plus élevée (qu'on ne peut guère obtenir qu'avec le chalumeau à gaz) que celle qui est nécessaire pour la transformation du protoxyde. (Aussi pour ceux-là il vaut mieux les chauffer avec du soufre dans un courant d'hydrogène, pour les transformer en sulfure: voy. 2.) — Si l'on a des sels à acides organiques, on a soin que tout le charbon soit brûlé. Si ce n'était pas, on dissoudrait le résidu dans l'acide chlorhydrique et on précipiterait d'après a.; ou bien on évaporerait à plusieurs reprises le résidu avec de l'acide azotique jusqu'à complète oxydation du charbon. — En conduisant bien l'opération, les résultats sont exacts; mais si l'on néglige les précautions, il faut s'attendre à des erreurs graves. — Dans la décomposition des sels à acides organiques, on obtient des nombres trop faibles, pour les mêmes raisons que nous avons données à propos de la magnésie, § 104. 5.

2. Dosage à l'état de sulfure de manganèse.

On peut précipiter le manganèse à l'état de sulfure de deux manières: la seconde est surtout préférable lorsqu'on veut opérer relativement vite.

a. La solution pas trop étendue étant dans un petit ballon, on y ajoute un peu de sel ammoniac (s'il n'y a pas déjà un sel ammoniacal), puis de l'ammoniaque si la liqueur est acide jusqu'à ce qu'elle soit neutre ou ait une réaction à peine alcaline: on verse un excès suffisant de sulfhydrate d'ammoniaque jaunâtre, on remplit le ballon d'eau jusqu'au col, mais il ne faut pas naturellement que la quantité de celle-ci soit trop considérable: on ferme, on laisse déposer 24 heures dans un lieu chaud, jusqu'à ce que le liquide surnageant soit parfaitement limpide: on lave le précipité d'abord par décantation s'il est un peu volumineux, puis sur un filtre, en employant de l'eau additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque à laquelle on ajoute d'abord du sel ammoniac, dont on diminue peu à peu la quantité, jusqu'à n'en plus mettre du tout. — En décantant on ne verse pas de suite le liquide sur le filtre, mais dans un ballon. Après avoir décanté trois fois, on filtre

d'abord les liquides décantés, puis on met le précipité sur le filtre et on le lave sans interruption. On a soin de couvrir l'entonnoir avec une lame de verre.

b. A la dissolution bouillante et préalablement neutralisée par l'ammoniaque, on ajoute une solution chaude de sulfhydrate d'ammoniaque, on fait bouillir dix minutes, on laisse refroidir de quelques degrés, on ajoute encore du sulfhydrate d'ammoniaque et l'on filtre à travers un double filtre le liquide, qui doit encore avoir l'odeur du sulfhydrate d'ammoniaque. Si le liquide passe trouble, on le rejette sur le filtre jusqu'à ce qu'il soit limpide (*R. Finkener**). Souvent par l'ébullition le sulfure de manganèse se précipite à l'état anhydre et alors il est vert, surtout si la solution renferme peu de sels ammoniacaux, mais beaucoup d'ammoniaque libre. On lave aussi ce précipité avec de l'eau additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque.

Autrefois on avait coutume de redissoudre dans l'acide chlorhydrique le sulfure de manganèse lavé, puis on précipitait la solution d'après 1. a. Il est bien plus commode et moins long, après l'avoir séché, de lui ajouter les cendres du filtre et une quantité suffisante de soufre pur et de le chauffer fortement au rouge (jusqu'à ce qu'il soit noir) dans un courant d'hydrogène : on pèse ensuite le sulfure anhydre (*H. Rose***). (Voy. le zinc § 108. 2.) — Voir au § 78 et les propriétés du précipité et celles du résidu, ainsi que les circonstances qui déterminent, favorisent, ou entravent la précipitation du manganèse à l'état de sulfure. Les résultats obtenus par *Oesten* et ceux donnés par *H. Rose* sont très satisfaisants, ainsi que ceux que j'ai trouvés moi-même. — Si l'on a bien opéré, on ne trouvera que des traces de manganèse dans les eaux séparées du sulfure par filtration. — L'acide tartrique retarde la précipitation, mais ne l'empêche pas d'être complète : l'acide citrique la gêne et tout au moins la rend incomplète.

En chauffant au rouge avec du soufre dans un courant d'hydrogène, on peut aussi transformer en sulfure le sulfate de protoxyde de manganèse et les différents oxydes.

3. Dosage à l'état de sulfate de protoxyde de manganèse.

On opère comme pour la magnésie dans les mêmes circonstances. On évite de mettre un trop grand excès d'acide sulfurique et l'on a soin en chauffant de ne pas dépasser le rouge faible. — Caractères du résidu, § 78. Ce n'est guère que par hasard que les résultats sont exacts. Si l'on chauffe trop peu, on a un poids trop fort ; si l'on chauffe trop, il est trop faible, parce qu'il se perd de l'acide sulfurique (*H. Rose*) (***) . Si l'on veut de bons résultats, on transforme le sulfate en sulfure d'après 2.

4. Dosage à l'état de pyrophosphate de protoxyde de manganèse, d'après *W. Gibbs* (****).

La dissolution pas trop étendue est versée dans une capsule en platine, ou aussi en porcelaine, mais pas dans un vase en verre ; on y ajoute une

(*) *Traité d'analyse chim.* de *H. Rose*.

(**) *Pogg. Ann.*, CX, 122.

(***) *Pogg. Ann.*, CX, 125.

(****) *Sillim. Amer. Journ.* [III], XLIV, p. 216. *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 101.

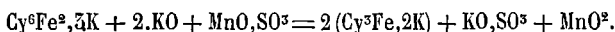
quantité de phosphate de soude bien plus grande que celle nécessaire pour former le phosphate de manganèse : on redissout dans l'acide chlorhydrique le précipité sans l'avoir filtré : on chauffe au commencement d'ébullition, on verse un excès d'ammoniaque, on maintient 10 à 15 minutes à l'ébullition, on laisse encore une heure dans la liqueur presque bouillante le précipité devenu cristallin et transformé en phosphate double d'ammoniaque et de manganèse, on filtre, on lave, suivant *Gibbs*, avec de l'eau bouillante, on calcine au rouge et l'on pèse ce pyrophosphate.

D'après mes propres expériences, il vaut mieux filtrer par succion, ce qui permet d'employer moins d'eau pour le lavage, et de se servir d'eau froide plutôt que d'eau chaude, parce que je n'ai pas vu se confirmer ce que dit *Gibbs*, à savoir que ce précipité est insoluble dans l'eau bouillante (*). Et même pour que les résultats soient exacts, il faut évaporer à siccité le liquide filtré et les eaux de lavage, dissoudre ce résidu dans l'eau et l'acide chlorhydrique, chauffer à l'ébullition, ajouter de l'ammoniaque, etc. ; en un mot, il faut recommencer les opérations précédentes pour précipiter et doser le peu de manganèse qui reste dissous, ordinairement de 2 à 4 milligrammes.

5. Dosage volumétrique du protoxyde de manganèse (**).

a. Dosage par réduction du ferricyanure de potassium, suivant *E. Lensen* (***) .

La méthode repose sur ce fait, que si l'on fait agir une dissolution alcaline de ferricyanure de potassium sur une dissolution d'un sel de protoxyde de manganèse, contenant assez de peroxyde de fer pour qu'à 1 équ. MnO corresponde 1 équ. Fe_2O_3 , tout le manganèse se dépose à l'état de peroxyde à la température de l'ébullition, tandis qu'il se forme une quantité correspondante de ferrocyanure de potassium. En dosant donc ce dernier, on en peut conclure la quantité de manganèse d'après l'équation



2 équiv. de prussiate jaune formé correspondent à 1 équiv. de manganèse.

Cette méthode suppose, bien entendu, l'absence de toute autre substance réductrice : il faut aussi que tout le manganèse soit à l'état de protoxyde ou de protochlorure, et non pas à un plus haut degré d'oxydation ou de chloruration. Si la liqueur ne contient pas de peroxyde de fer, le précipité de manganèse est un mélange de beaucoup de peroxyde avec un peu de protoxyde et cela dans des proportions qui sont variables.

Pour opérer on ajoute à la dissolution acide du sel de protoxyde de manganèse assez de perchlorure de fer pour être certain qu'à 1 équiv. de MnO

(*) D'après mes expériences, 1 partie de 2MnO , AzH^4O , $\text{PhO}^5 + 2\text{Aq}$. se dissout dans 32002 p. d'eau froide, 20122 p. d'eau bouillante, 17753 p. d'eau renfermant du sel ammoniac (1 : 70). Le sel double forme des houppes rouge-rose pâle à éclat nacré : sur le filtre il devient un peu plus rougeâtre : si sur le filtre il paraît rouge foncé, c'est que tout le métal n'est pas passé dans la combinaison ammoniacale. Dans ce cas il faut redissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique et recommencer la précipitation en prenant plus de phosphate de soude. — Le pyrophosphate (2MnO , PhO^5) obtenu en calcinant le phosphate double est blanc.

(**) Voir la note 2, à la fin du volume.

(***) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXX, 49.

correspond au moins 1 équiv. Fe^2O^3 , puis on verse peu à peu le mélange dans une dissolution bouillante de ferricyanure de potassium, rendue fortement alcaline avec de la potasse ou de la soude hydratée. Après une courte ébullition, le précipité noir brun suspendu dans le liquide jaune foncé devient grenu et n'occupe plus qu'un faible volume. On laisse *complètement* refroidir, on sépare le précipité par filtration, on le lave, on acidule le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique et l'on y dose le ferrocyanure de potassium avec le permanganate de potasse d'après le § 147. II. g. Si l'on filtrait chaud, on aurait des résultats trop forts, car le filtre agirait comme réducteur. On peut abrégér les opérations en mettant après l'ébullition la dissolution avec le précipité dans un ballon jaugé; après refroidissement on remplit avec de l'eau jusqu'au trait, on agite et on laisse déposer. On filtre à travers un filtre sec et l'on prend avec une pipette un volume déterminé dans lequel on dose le prussiate jaune; par le calcul on ramène le résultat à la quantité totale. Comme ici on ne tient pas compte du volume du précipité, on voit qu'on aura un peu trop élevé. — Les nombres que *Lenssen* cite à l'appui de cette méthode sont très concordants. J'ai souvent essayé le procédé et j'ai été conduit à faire les observations suivantes :

a. Si l'on fait bouillir pendant quelque temps une dissolution de ferricyanure de potassium avec de l'hydrate de potasse pur, il se forme toujours un peu de ferrocyanure.

b. L'hydrate de potasse doit être exempt de substances organiques; aussi, quand on n'en est pas bien certain, il faut avant de l'employer le fondre dans une capsule en argent; autrement la cause d'erreur signalée en a. serait bien plus grande.

c. Le lavage complet du volumineux précipité est si difficile et si long, que cette méthode est moins commode que celle par les pesées.

d. La méthode simplifiée au contraire peut rendre de bons services dans quelques cas, entre autres lorsqu'on aura une grande série de dosages de manganèse à faire, que la quantité de manganèse ne sera pas trop petite et qu'on n'aura pas besoin d'une grande rigueur. — Dans des essais faits dans mon laboratoire, on a obtenu 97,9 — 100,12 — 98,12 — 98,99 et 100,4 au lieu de 100 avec un faible excès de sel de peroxyde de fer; en prenant un grand excès de ce dernier les inexactitudes sont plus grandes.

b. Dosage par précipitation du manganèse au moyen du permanganate de potasse, suivant *A Guyard* (*).

La méthode repose sur la réaction suivante: si l'on fait réagir à 80° une dissolution de permanganate de potasse sur une dissolution neutre ou faiblement acide de protoxyde de manganèse, tout le manganèse, celui de la solution à analyser et celui du liquide précipitant, se précipite à l'état de $5\text{MnO}, \text{Mn}^2\text{O}^7 + 5.\text{H}_2\text{O}$ ou $5(\text{MnO}^2, \text{H}_2\text{O})$. On reconnaît la fin de la réaction à la coloration rose du liquide. — Si l'on connaît la valeur chimique de la solution de permanganate (au moyen d'une quantité connue de protoxyde de manganèse ou de fer), le volume du liquide employé pour précipiter la quantité inconnue de manganèse permettra de calculer celle-ci.

(*) *Chem. News*, 1865, 292. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 373. — Voir la note 3, à la fin du volume

On dissout dans l'eau régale 1 à 2 grammes de la substance, on fait bouillir quelque temps pour transformer tout le manganèse en chlorure, on neutralise presque complètement avec un alcali, on étend avec beaucoup d'eau bouillante (1 à 2 litres), on porte à 80° et l'on maintient cette température pendant que l'on verse peu à peu la solution titrée de permanganate de potasse. Il se fait de suite un précipité floconneux brun. On le laisse de temps en temps se déposer et l'on arrête l'opération aussitôt que la liqueur offre nettement la coloration rouge.

Les épreuves critiques auxquelles cette méthode a été soumise dans mon laboratoire par *R. Habich* ont donné les résultats suivants : a. La méthode est bonne avec des dissolutions neutres. — b. Un très léger excès d'acide sulfurique libre augmente d'une façon sensible la quantité de solution de caméléon : les résultats sont donc moins exacts, mais le procédé peut encore s'appliquer pour les besoins industriels. — Avec un peu plus d'acide sulfurique libre la réaction sur laquelle repose le dosage n'a plus lieu. — On peut dire de l'acide chlorhydrique la même chose que de l'acide sulfurique et encore à un plus haut degré (cependant, suivant *Winkler*, on peut éviter son influence fâcheuse en ajoutant de l'oxyde de mercure en poudre fine). — c. La méthode n'est pas applicable s'il y a de l'oxyde de fer ou de l'oxyde de chrome. — d. La présence du protoxyde de nickel, de celui de cobalt, de l'oxyde de zinc, de l'alumine ou de la chaux n'altère pas l'exactitude des résultats.

c. Dosage volumétrique par la quantité de chlore que dégagent les oxydes de manganèse des degrés supérieurs, quand on les fait bouillir avec l'acide chlorhydrique.

Toutes ces méthodes sont réunies dans la partie des spécialités sous les titre commun d'*Essai des manganèses*.

§ 110.

5. Protoxyde de nickel.

a. DISSOLUTION. — Beaucoup de sels de protoxyde de nickel sont solubles dans l'eau. Les sels insolubles, ainsi que le protoxyde pur dans sa modification ordinaire, sont, sans exception, solubles dans l'acide chlorhydrique. La modification du protoxyde de nickel cristallisée en octaédres, découverte par *Genth*, ne se dissout pas dans les acides, mais est attaquée par le bisulfate de potasse fondu. Le nickel métallique se dissout lentement à chaud avec dégagement d'hydrogène dans l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendu. L'acide azotique le dissout facilement. — Le sulfure de nickel est peu attaqué par l'acide chlorhydrique, il l'est facilement par l'eau régale. — Le peroxyde de nickel se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore et formation de protochlorure.

b. DOSAGE. — D'après le § 79, le nickel est pesé à l'état de *protoxyde* ou de *métal*, parfois aussi sous forme de *sulfate anhydre de protoxyde*. On lui donne ordinairement la première forme en le précipitant à l'état d'hydrate; parfois on fait précéder cette précipitation d'une autre pour avoir le sul-

ture de nickel : on peut aussi l'avoir par calcination. — On peut aussi employer des méthodes volumétriques.

On peut transformer en :

1. PROTOXYDE DE NICKEL :

- a. *Par précipitation à l'état de protoxyde de nickel hydraté.* — Tous les sels solubles à acides inorganiques, — ceux qui sont insolubles et dont les acides peuvent être éliminés pendant la dissolution dans les acides, — tous les sels à acides organiques volatils.
- b. *Par précipitation à l'état de sulfure.* — Toutes les combinaisons de nickel sans exception.
- c. *Par calcination.* — Les sels de nickel à acides oxygénés facilement volatils ou décomposables par la chaleur ($\text{CO}^2, \text{AzO}^2$).

2. NICKEL MÉTALLIQUE :

Le protoxyde de nickel (par conséquent toutes les combinaisons indiquées en a., b. et c.) et les composés du nickel avec le chlore, le brome, l'iode.

3. SULFATE DE PROTOXYDE DE NICKEL :

Les sels de nickel dont les acides peuvent être complètement éliminés en chauffant et évaporant avec l'acide sulfurique.

Les procédés qui consistent à simplement calciner le protoxyde de nickel, ou à chauffer au rouge les combinaisons de nickel dans un courant d'hydrogène, pour avoir le nickel métallique, sont très exacts, mais ne peuvent s'appliquer que dans quelques cas. La méthode 1. a. est celle qu'on emploie le plus souvent, parfois en la combinant avec 2. — En présence du sucre ou d'autres substances organiques fixes, on ne peut pas s'en servir, à moins de détruire d'abord par calcination les matières organiques : on pourrait aussi dans ce cas opérer suivant 1. b., ce que l'on ne fait cependant en général que pour séparer les métaux. — La transformation des combinaisons de nickel en sulfate permet d'opérer vite, mais les résultats ne sont exacts que si l'on prend beaucoup de précautions. — Les combinaisons du protoxyde de nickel avec les acides chromique, phosphorique, borique et silicique seront analysées quand nous parlerons des acides correspondants. — Les méthodes volumétriques présentent rarement un avantage et laissent du reste beaucoup à désirer, autant pour la simplicité que pour l'exactitude.

1. *Dosage à l'état de protoxyde de nickel.*

a. *Par précipitation de l'hydrate de protoxyde de nickel.*

On ajoute à la dissolution un excès de lessive de potasse ou de soude, on chauffe quelque temps à une température voisine de l'ébullition, on décante, on chauffe avec de nouvelle eau à l'ébullition, on décante de nouveau, on répète cela encore deux fois, on filtre, on lave avec de l'eau chaude, on sèche et l'on calcine fortement, en ayant soin toutefois que les gaz réducteurs ne puissent pas agir sur l'oxyde de nickel (§ 53). Il vaut mieux faire la précipitation dans une capsule en platine : en présence de l'eau régale ou si l'on

n'avait pas une capsule de platine assez grande, on en prendrait une en porcelaine, mais il serait moins bon de se servir de vase en verre. La présence des sels ammoniacaux ou de l'ammoniaque libre ne gêne pas l'opération. — Caractères du précipité et du résidu § 79. La méthode bien conduite donne de très bons résultats. Il faut faire attention à ce que le lavage soit bien complet et essayer si l'oxyde pesé n'a pas de réaction alcaline et donne dans l'acide chlorhydrique une dissolution bien limpide.

b. Par précipitation à l'état de sulfure de nickel.

Ce procédé exige qu'on prenne de grandes précautions. On peut opérer de l'une des trois manières suivantes :

α. La dissolution convenablement étendue et froide étant dans un ballon pas trop grand, on y ajoute s'il est nécessaire de l'ammoniaque jusqu'à neutralité (la réaction doit être plutôt légèrement acide qu'alcaline), puis du sel ammoniac s'il n'y en a pas déjà assez, ou un autre sel ammoniacal agissant comme le chlorhydrate, par exemple de l'acétate, et enfin avec précaution, en évitant un trop grand excès, du sulfhydrate de sulfure d'ammonium incolore ou légèrement jaunâtre, bien saturé d'acide sulfhydrique, et on en met tant qu'il se forme un précipité. Après le mélange on remplit le ballon jusqu'au col avec de l'eau, qui ne doit pas être en grande quantité, on ferme, on laisse 24 heures sans chauffer ou seulement à une très douce chaleur. Le précipité est alors complètement déposé et le liquide surnageant est incolore ou légèrement jaunâtre. On décante, on filtre et on lave avec soin, ainsi qu'il est recommandé pour le sulfure de manganèse (§ 109. 1. c.). Le liquide filtré doit être incolore ou légèrement jaunâtre. On dessèche le précipité dans l'entonnoir, on le fait tomber aussi complètement que possible dans un vase en verre. On incinère le filtre sur la spirale en fil de platine ou sur le couvercle renversé d'un creuset de platine, on ajoute les cendres au précipité desséché. On verse enfin sur celui-ci de l'eau régale concentrée, on fait digérer à une douce chaleur, jusqu'à ce que tout le sulfure de nickel soit dissous et que le soufre séparé soit d'un jaune bien pur, on étend d'eau, on filtre et l'on précipite la dissolution d'après a. — Caractères du précipité, § 79. En opérant bien, les résultats sont exacts. Si, au moment de la précipitation, la dissolution contient de l'ammoniaque libre ou ne renferme pas de sel ammoniac, le liquide séparé du sulfure de nickel par filtration est toujours plus ou moins coloré en brun et contient encore du sulfure de nickel (§ 79. e.), qu'il faut alors précipiter en acidulant la liqueur avec de l'acide acétique et en faisant bouillir. — Si l'on ne lave pas le précipité comme cela est indiqué, il peut passer bien facilement un peu de nickel dans l'eau de lavage. — Si l'on traite par l'eau régale le précipité avec son filtre, le nickel n'est plus précipité complètement de la dissolution par la potasse ou la soude (parce qu'il y a des matières organiques en présence).

β. A la dissolution de nickel un peu acidulée on ajoute du bicarbonate d'ammoniaque, de façon à neutraliser l'acide libre et que la solution renferme un léger excès de bicarbonate d'ammoniaque et de l'acide carbonique libre, puis on fait passer un courant d'acide sulfhydrique gazeux.

Aussitôt que le nickel est précipité, ce qui se fait facilement, on filtre et l'on traite comme en α .

γ . Dans la solution du nickel on verse d'abord de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, puis relativement beaucoup d'acétate de soude ou d'ammoniaque, du sulfhydrate d'ammoniaque en excès, enfin de l'acide acétique jusqu'à forte réaction acide et l'on porte à l'ébullition. Le précipité formé se dépose facilement et on le traite comme en α . On essaye le liquide filtré en le neutralisant par l'ammoniaque et en ajoutant du sulfhydrate d'ammoniaque. S'il y a coloration noire, on acidifie avec l'acide acétique et l'on chauffe pour précipiter les dernières traces de nickel à l'état de sulfure.

c. Par calcination.

On opère comme pour le manganèse, § 109. 1. e.

2. Dosage à l'état de nickel métallique.

Dans un creuset de porcelaine haut et mince, on chauffe au rouge le protoxyde de nickel, le chlorure, etc., à réduire dans un courant lent d'hydrogène pur (§ 108. 2) : on chauffe d'abord lentement, puis peu à peu on élève la température jusqu'à ce que le poids soit constant. Voir § 79. c. les caractères du résidu. Si, en dissolvant le nickel métallique dans l'acide azotique, il y avait un résidu de silice, on le retrancherait du métal trouvé.

3. Dosage à l'état de sulfate de protoxyde de nickel.

On évapore à siccité dans une capsule en platine avec un léger excès d'acide sulfurique pur la solution de nickel, débarrassée de tout sel fixe : on chauffe pendant 10 à 15 minutes de façon à chasser tout l'excès d'acide sulfurique hydraté, mais sans faire noircir, même sur les bords, le sulfate de nickel jaune. Comme il n'est pas facile d'atteindre exactement ce résultat, la méthode est entachée d'une certaine incertitude, qui atteint par conséquent aussi le procédé proposé par *Gibbs* pour doser le nickel et qui consiste à dissoudre le sulfure de nickel dans l'acide azotique et à évaporer la dissolution avec de l'acide sulfurique. Voir au § 79. d. les caractères du sulfate de nickel.

4. Dosage volumétrique du nickel.

En raison de ce qui a été dit plus haut à propos du dosage volumétrique du nickel, je me contenterai d'indiquer les méthodes et les sources où l'on pourra les trouver.

Kunzel (*) précipite avec le sulfure de sodium et reconnaît la fin de la réaction avec le nitro-prussiate de soude ou une solution ammoniacale d'argent; — *Wicke* (**) et *Fleischer* (***) précipitent à l'ébullition avec de l'hypochlorite de soude et une lessive de soude et ils déterminent la quantité d'oxyde formé par son action oxydante, le premier sur l'acide arsénieux, le second sur le protoxyde de fer; *F. Mohr* (****) prend l'iode de potassium.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 373.

(**) id. VI, 421.

(***) id. X, 219.

(****) *Traité d'analyse par les liqueurs titrées*, 4^e édition. Paris, 1875.

Gibbs (*) précipite avec l'acide oxalique additionné d'alcool et dose l'acide oxalique dans le précipité avec la solution de caméléon.

§ 111.

4. Protoxyde de cobalt.

a. DISSOLUTION. — Le protoxyde de cobalt, ses combinaisons et le cobalt métallique se comportent avec les dissolvants comme les composés analogues du nickel. L'oxyde salin de cobalt, obtenu en octaèdres microscopiques par *Schwartzenberg*, est insoluble dans l'acide chlorhydrique bouillant, dans l'acide azotique et l'eau régale, mais il se dissout dans l'acide sulfurique concentré et dans le bisulfate de potasse fondu.

Le cobalt se dose, suivant le § 80, à l'état de *cobalt métallique* ou de *sulfate de protoxyde* : on arrive le plus souvent à ces formes en commençant par le précipiter, soit comme hydrate de protoxyde, soit comme sulfure ou azotite double de cobalt et de potasse. On peut aussi employer des méthodes volumétriques.

On peut transformer en :

1. COBALT MÉTALLIQUE :

a. Par réduction directe :

Tous les sels de cobalt qui peuvent être immédiatement réduits par l'hydrogène (chlorure, azotate, carbonate, etc., de protoxyde).

b. Par précipitation à l'état d'hydrate de protoxyde :

Tous les sels solubles dans l'eau à acides inorganiques, les sels insolubles dont les acides peuvent être chassés par un dissolvant, tous les sels à acides organiques fixes.

c. Par précipitation à l'état de sulfure :

Toutes les combinaisons cobaltiques sans exception.

d. Par précipitation à l'état d'azotite double :

Tous les sels de cobalt solubles dans l'eau ou dans l'acide acétique.

2. SULFATE DE PROTOXYDE DE COBALT :

a. Par simple évaporation et calcination :

Les combinaisons oxygénées du cobalt et tous les sels dont les acides peuvent être chassés par évaporation avec l'acide sulfurique.

b. Par précipitation à l'état de sulfure :

Tous les composés de cobalt sans exception.

La méthode 1. a., quand on pourra l'appliquer, devra être préférée à toutes les autres : elle est d'une exécution rapide et donne de bons résultats. — La méthode 1. b. est meilleure qu'on ne l'a cru longtemps. — La transformation directe, quand elle est possible, des composés cobaltiques en sulfate est aussi fort bonne. Ce n'est guère que lorsqu'il y a des sépara-

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 259.

tions à faire que l'on précipite en sulfure ou en azotite. — Les méthodes volumétriques sont plutôt industrielles que purement scientifiques.

1. Dosage à l'état de cobalt métallique.

a. Par réduction directe.

On évapore à siccité la dissolution de chlorure de cobalt ou d'azotate de protoxyde (qui doit être exempte d'acide sulfurique et d'alcali) dans un creuset de porcelaine pesé, on couvre le creuset avec un couvercle percé d'une ouverture centrale, par laquelle on fait arriver un courant modéré d'hydrogène pur et sec, et l'on chauffe le creuset d'abord doucement, puis peu à peu plus fort et enfin au rouge vif. Si l'on pense que la réduction est achevée, on laisse refroidir en maintenant le courant de gaz; on pèse, on calcine de nouveau de la même façon, et l'on ne juge l'essai terminé que quand les pesées dernières sont d'accord. — Les résultats sont exacts. Caractères du cobalt, § 80.

Voir § 108. 2. l'appareil que l'on pourra employer.

b. Par précipitation à l'état d'oxyde hydraté.

On chauffe presque à l'ébullition dans une capsule en platine (ou à son défaut en porcelaine, mais pas dans un vase en verre) la dissolution du sel de protoxyde de cobalt à précipiter, que l'on aura préalablement débarrassée par évaporation, si c'est nécessaire, d'un trop grand excès d'acide; on ajoute un léger excès de lessive de potasse pure, et l'on continue à chauffer jusqu'à ce que le précipité soit brun. On verse le liquide surnageant sur un filtre, on lave plusieurs fois par décantation avec de l'eau bouillante, on met enfin le précipité sur le filtre et l'on continue le lavage à l'eau bouillante, jusqu'à ce que le liquide qui passe ne renferme plus trace de substance en dissolution. On sèche, on calcine au rouge dans un creuset à bords élevés (§ 52), jusqu'à ce que le filtre soit complètement brûlé; on réduit dans le courant d'hydrogène, on lave plusieurs fois le cobalt métallique à l'eau bouillante, on le sèche, on le calcine une seconde fois dans le courant d'hydrogène et enfin on le pèse. — Il est prudent de redissoudre le cobalt réduit dans l'acide azotique. S'il reste de la silice, on en tient compte. On ajoute du sel ammoniac et du carbonate d'ammoniaque à la dissolution: s'il se forme un précipité léger (alumine, peroxyde de fer), il faut également le recueillir et le retrancher du poids trouvé. — Les résultats obtenus de cette façon sont tout à fait satisfaisants, parce que les traces d'alcali que peut retenir le cobalt sont insignifiantes. Voir § 80. a.

c. Par précipitation à l'état de sulfure de cobalt.

On ajoute à la solution, dans un ballon pas trop grand, du sel ammoniac, puis de l'ammoniaque en excès, et l'on y verse du sulfhydrate d'ammoniaque tant qu'il se forme un précipité: on remplit d'eau jusqu'au col, on ferme et on abandonne 12 à 24 heures dans un lieu chaud. On décante, on filtre et on lave tout à fait comme pour le sulfure de manganèse (§ 110. 2.). A la fin on sèche le précipité et l'on opère, pour redissoudre le cobalt, comme il a été dit à propos du sulfure de nickel (§ 110. b. α.). — Dans la

solution on dose le cobalt suivant b. — La précipitation du sulfure n'entraîne pas de cause d'erreur. — Voy., § 80, les caractères du sulfure.

Il n'est pas possible de peser le sulfure de cobalt après sa calcination dans un courant d'hydrogène, parce que le résidu est un mélange variable de divers degrés de sulfuration (*H. Rose*).

Outre ce procédé, on peut encore précipiter le sulfure de cobalt par les moyens indiqués pour le nickel, et la précipitation complète réussit plus facilement avec le cobalt qu'avec le nickel.

d. Par précipitation à l'état d'azotite double de cobalt et de potasse.

A la dissolution assez concentrée du sel de cobalt on ajoute un excès de lessive de potasse, puis de l'acide acétique jusqu'à ce que le précipité qui s'était formé soit de nouveau dissous; on verse ensuite une solution concentrée d'azotite de potasse faiblement acidulée avec de l'acide acétique, et l'on abandonne 24 heures à une douce chaleur. On filtre, on lave le précipité avec une solution de 1 p. d'acétate de potasse dans 9 p. d'eau additionnée d'un peu d'azotite de potasse, jusqu'à ce que tous les corps étrangers soient enlevés: on sèche le précipité, on le chauffe avec les cendres du filtre dans l'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution, et dans la liqueur on dose le cobalt suivant 1. b. Cette modification du procédé de *A. Stromeyer* (*), indiquée d'abord par *H. Rose* et perfectionnée par *Fr. Gauhe* (**), donne avec certitude de bons résultats. Voy. au § 80. e. les caractères de l'azotite double.

2. Dosage à l'état de sulfate de cobalt.

a. Par transformation directe.

Si la solution renferme du sulfate de cobalt, on l'évapore directement; si elle renferme un acide volatil, on ajoute une quantité convenable d'acide sulfurique (un excès, mais très léger). L'évaporation se fera de suite, ou au moins vers la fin dans une capsule ou un creuset en platine. On chauffe avec précaution en élevant graduellement la température, que l'on pousse à la fin jusqu'au rouge sombre et que l'on maintient pendant 15 minutes. Les bords de la capsule ne doivent pas noircir. Si cela arrivait par suite d'une trop grande élévation de température, il faudrait humecter ce résidu avec un peu d'acide sulfurique, sécher et calciner de nouveau en prenant plus de précautions. Voy. au § 80 les propriétés du résidu. Résultats bons en opérant bien (**).

b. Par précipitation préalable du sulfure de cobalt.

On précipite le cobalt à l'état de sulfure suivant 1. c., et on le redissout comme cela est indiqué; on évapore à siccité avec un léger excès d'acide sulfurique dans une capsule en porcelaine, on reprend ce résidu par l'eau, on le verse dans une capsule en platine pesée et l'on achève suivant 2. a.

(*) *Ann. d. Chem. u. Ph.*, XCVI, 218.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 60.

(***) Voir *Gauhe. Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 53.

3. Dosage volumétrique du cobalt.

1. Méthode de Cl. Winckler (*).

Principe. — Si l'on ajoute à une solution aqueuse de protochlorure de cobalt du bioxyde de mercure (§ 60. 4) en poudre fine, le premier ne sera pas décomposé et il ne se précipitera pas d'hydrate de protoxyde de cobalt; mais si l'on verse du permanganate de potasse, il se précipite des hydrates de peroxyde de manganèse et de peroxyde de cobalt ($6.\text{CoCl} + 5.\text{HgO} + 11.\text{HO} + \text{KO}, \text{Mn}^{\text{O}7} = 3(\text{Co}^{\text{O}5}, 3\text{HO}) + 2(\text{MnO}^{\text{O}5}, \text{HO}) + 5.\text{HgCl} + \text{KCl}$). Toutefois, comme la formule n'exprime pas exactement la réaction, mais qu'il y a toujours avec le sesquioxyde de cobalt une certaine quantité proportionnelle d'hydrate de protoxyde (ou plutôt sans doute d'un oxyde intermédiaire entre $\text{Co}^{\text{O}5}$ et CoO), on ne peut pas déterminer la quantité de cobalt d'après la force chimique du caméléon fixée avec le protoxyde de fer ou l'acide oxalique (§ 112. 2). Il faut mesurer la valeur du caméléon d'après une solution de chlorure de cobalt de force connue.

Marche de l'opération. — On dissout environ 0,1 à 0,2 grammes de cobalt pur (**) dans l'acide chlorhydrique chaud; on étend d'eau dans un flacon à l'émeri de 300 C.C. de façon à faire à peu près 200 C.C., on ajoute l'oxyde de mercure en excès, puis on verse dans le liquide froid avec une burette une solution de permanganate de potasse (5 à 6 grammes de sel cristallisé pur dans un litre) par petites portions et en agitant, jusqu'à ce que le liquide se colore en rouge. Au commencement on reconnaît difficilement la couleur, mais elle est de plus en plus nette, parce que le précipité se dépose d'autant mieux qu'on approche de la fin de la réaction. L'addition d'une nouvelle quantité d'oxyde de mercure favorise la clarification. On ne se préoccupera pas de la disparition lente de la couleur, qui se produit toujours quand on abandonne longtemps la liqueur. Les C.C. de solution de caméléon employés correspondent alors au poids de cobalt dissous. — Pour doser une quantité inconnue de cobalt on opère tout à fait de la même façon, en ayant soin de se placer autant que possible dans les mêmes conditions pour la quantité de cobalt, celle d'oxyde de mercure ajoutée, et la dilution du liquide.

Si la dissolution cobaltique renferme de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique, de l'acide arsénique, des acides oxygénés de l'azote ou du chlore, des acides organiques, la méthode n'est plus applicable telle qu'elle vient d'être décrite. La présence du perchlorure de fer n'a pas d'inconvénient, parce que l'oxyde de mercure précipite aussitôt tout le fer à l'état de peroxyde hydraté.

On peut éliminer l'acide sulfurique en ajoutant un léger excès de chlorure de baryum : on peut empêcher l'influence fâcheuse de quantités pas trop

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 265, 420. — VII, 48.

(**) Voici suivant Winckler le meilleur moyen de se procurer du cobalt pur. Dans un grand creuset en platine, muni d'un couvercle percé et d'un tubo pour amener les gaz, on place un creuset en porcelaine émaillée, que l'on remplit au tiers avec du perchlorure purpuréo-cobaltique (chlorhydrate roséo-cobaltique de Fremy) exempt de nickel et purifié par plusieurs cristallisations : on chauffe dans un courant d'hydrogène pur, d'abord lentement, puis (quand la plus grande partie du sel ammoniac est chassé) on chauffe plus fortement en allant jusqu'au rouge vif, de façon que toute trace d'acide chlorhydrique soit chassée : on laisse refroidir dans le courant d'hydrogène.

considérables d'acide phosphorique ou arsénique en ajoutant à la solution une proportion suffisante de perchlorure de fer, puis ensuite l'oxyde de mercure : si l'on a soin que pour 1 p. d'acide arsénique ou phosphorique il y ait environ 1 p. de peroxyde de fer, les acides seront complètement précipités à l'état de sels basiques. Il n'est pas nécessaire d'enlever les précipités par filtration, on peut titrer de suite.

S'il y a du manganèse, on ne peut pas employer la méthode. De petites quantités de nickel ne font pas grand'chose ; mais il ne faudrait pas qu'il y en eût trop (voy. la séparation du nickel et du cobalt). Les résultats ne sont pas d'une grande rigueur, mais ils sont suffisants pour les besoins de l'industrie.

2. Quant aux autres procédés proposés pour doser volumétriquement le cobalt, nous renvoyons à ce que nous avons dit pour le nickel ; toutes les méthodes que nous y indiquons peuvent s'appliquer au cobalt. Nous parlerons aussi de la méthode de *Fleischer*, à propos de la séparation du cobalt et du nickel (§ 160).

§ 112.

5. Protoxyde de fer.

a. DISSOLUTION. — Beaucoup de composés du protoxyde de fer sont solubles dans l'eau. Le protoxyde pur ainsi que ses combinaisons insolubles dans l'eau sont, presque sans exception, solubles dans l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on n'a pas eu soin d'empêcher complètement l'accès de l'air et que le dissolvant n'a pas été lui-même parfaitement purgé d'air, la solution renferme toujours plus ou moins de perchlorure. S'il faut dans la dissolution éviter toute oxydation du protoxyde, on opérera dans un petit ballon, dans lequel on fera passer un courant lent d'acide carbonique et l'on maintiendra le liquide froid. — Beaucoup de combinaisons de protoxyde de fer naturelles ne peuvent pas se dissoudre de cette façon. En les fondant avec du carbonate de soude, elles peuvent, il est vrai, être rendues solubles ; mais alors le protoxyde de fer passe en grande partie à l'état de peroxyde. Il vaut mieux dans ce cas, après les avoir réduites en poudre très fine, les chauffer avec un mélange de 3 parties d'acide sulfurique monohydraté et 1 partie d'eau dans un fort tube en verre de Bohême fermé aux deux bouts, en portant la température vers 210° environ ; ou bien, si ce sont des silicates, on les chauffe dans une capsule en platine couverte avec un mélange de 2 parties d'acide chlorhydrique et 1 partie d'acide fluorhydrique concentré (*A. Mitscherlich**). On fera bien de fermer le bain-marie sur lequel on chauffe la capsule avec un anneau en gypse de 1 centimètre de hauteur, sur lequel on met une plaque de gypse : on ménage sur le haut une ouverture par laquelle on fait passer un courant d'acide carbonique, de façon que pendant l'opération la capsule soit dans une atmosphère d'acide carbonique. — Le fer métallique se dissout dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique étendu avec dégagement d'hydrogène, à l'état de protochlorure ou de sulfate de protoxyde,

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXI, 116.

dans l'acide azotique chaud à l'état d'azotate de peroxyde et dans l'eau régale à l'état de perchlorure.

b. Dosage. — On peut doser le protoxyde de fer : 1) en dissolvant, le faisant passer à l'état de peroxyde et dosant celui-ci, soit par les pesées, soit volumétriquement ; — 2) en précipitant d'abord le protoxyde de fer à l'état de sulfure pur, en pesant celui-ci tel quel ou en le transformant en peroxyde ; — 3) par une analyse volumétrique directe ; — 4) d'après la quantité d'or provenant de la réduction du chlorure d'or.

Les méthodes 1. et 2. ne peuvent naturellement s'appliquer que lorsqu'il n'y a pas de peroxyde mêlé au protoxyde ; la méthode 2. n'est presque employée que pour séparer le protoxyde des autres bases. Les méthodes 3. peuvent s'appliquer le plus souvent et sont surtout fort commodes quand il n'y a pas d'autres substances réductrices. La méthode 4. sera brièvement indiquée dans l'appendice qui fait suite §§ 112 et 113.

Comme les dosages par les pesées ou les liqueurs titrées du fer à l'état de peroxyde seront décrites au § 113, et que la transformation du protoxyde de fer en sulfure se fait absolument de la même manière que pour le peroxyde (§ 113), il ne nous reste ici qu'à indiquer la manière de transformer le protoxyde de fer en peroxyde et à dire quelques mots des méthodes indiquées sous le n° 3.

1. Transformation du protoxyde de fer en peroxyde, ou en perchlorure (*).

a. Méthode applicable dans tous les cas.

On chauffe la dissolution de protoxyde de fer à peroxyder avec de l'acide chlorhydrique et l'on y jette par petites portions du chlorate de potasse jusqu'à ce que le liquide, même après une longue ébullition, répande encore fortement l'odeur du chlore. On arrive au même but en faisant passer dans la solution un courant de chlore gazeux ou, pour de petites quantités, en ajoutant de l'eau de chlore : on peut aussi prendre une solution de brome dans l'acide chlorhydrique. — Si la liqueur ne doit pas contenir de chlore en excès, on la chauffe jusqu'à ce que l'odeur de ce métalloïde (ou du brome) ait totalement disparu.

b. Méthode qui ne peut s'appliquer que si le fer doit être précipité par l'ammoniaque à l'état de peroxyde hydraté.

A la solution de sel de protoxyde placée dans un ballon on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, si elle n'en contient pas déjà ; on y verse un peu d'acide azotique et l'on chauffe longtemps à une température voisine de l'ébullition. On reconnaît facilement à la couleur de la liqueur si la quantité d'azide azotique est suffisante. Un excès de cet acide n'aurait pas d'inconvénients : toutefois il ne serait pas prudent d'en mettre une trop grande quantité, à cause de la précipitation à faire ultérieurement. Dans les dissolutions concentrées l'addition de l'acide azotique fait naître une couleur brun foncé, qui disparaît quand on chauffe. Rappelons-nous qu'elle est due à la dissolution du bioxyde d'azote dans le sel de protoxyde de fer non encore décomposé.

(*) Voir la note 4 à la fin du volume.

c. Méthodes applicables seulement quand le peroxyde de fer doit être dosé par des liqueurs titrées.

On met dans la dissolution chlorhydrique de petites quantités de peroxyde de manganèse artificiel, exempt de fer, jusqu'à ce que la dissolution soit colorée en vert olive foncé, à cause du chlorure de manganèse, et on fait bouillir jusqu'à ce que la couleur et l'odeur du chlore aient disparu (*Fr. Mohr*). On peut encore verser dans le sel de fer une dissolution concentrée de permanganate de potasse ou bien y jeter de ce sel en morceaux, jusqu'à ce que la liqueur ait pris la couleur rouge du caméléon, puis on fait bouillir jusqu'à disparition de la couleur et de l'odeur de chlore. Ces méthodes ont l'avantage de produire une oxydation complète, sans qu'on emploie un excès notable de l'agent oxydant.

2. Dosage du protoxyde de fer par les liqueurs titrées.

a. Procédé de Margueritte.

Le principe est le suivant. Si dans une dissolution d'un sel de protoxyde de fer contenant un excès d'acide, on ajoute du permanganate de potasse (caméléon), celui-ci est réduit et le sel de fer est peroxydé : $10(\text{FeO},\text{SO}^5) + 8(\text{HO},\text{SO}^5) + \text{KO},\text{Mn}^2\text{O}^7 = 5(\text{Fe}^2\text{O}^3,5\text{SO}^5) + \text{KO},\text{SO}^5 + 5(\text{MnO},\text{SO}^5) + 8.\text{HO}$. Si donc on a une dissolution de permanganate de potasse et si l'on sait combien 100 C. C. de cette solution peuvent transformer de protoxyde de fer en peroxyde, elle pourra servir facilement à mesurer une quantité inconnue de fer : il suffira de dissoudre ce dernier à l'état de protoxyde dans une liqueur acide et de le peroxyder ensuite exactement avec ce caméléon, dont on mesurera le nombre de centimètres cubes employés pour opérer cette transformation.

Je ferai remarquer que la réaction ne se produit suivant l'équation précédente que lorsque l'acide libre est de l'acide sulfurique : en présence de l'acide chlorhydrique ce n'est plus aussi net, et la méthode, tout en pouvant encore être employée en prenant certaines précautions, perd cependant de son exactitude (*Læwenenthal et Lenssen**). J'indiquerai plus bas (§) comment il faut opérer avec les solutions chlorhydriques.

α. Préparation et fixation du titre du caméléon.

On dissout 5 grammes (pesés approximativement) de permanganate pur cristallisé dans de l'eau distillée, on étend pour faire un litre et l'on conserve dans un flacon à l'émeri. On évitera l'action directe des rayons du soleil sur la liqueur.

Bien que le titre d'une pareille dissolution ne change pas quand on la conserve avec soin, cependant comme chaque fois qu'on ouvre le flacon on ne peut pas empêcher l'action réductrice des poussières organiques de l'air, il est bon après qu'on en a fait usage un certain temps d'en reprendre le titre.

aa. Fixation du titre par le fer métallique.

On pèse 1 gramme de fil de fer doux, mince, bien frotté avec du papier à l'émeri ; on le met dans un ballon jauge de 250 C.C., contenant 100 C.C. d'acide

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 52.

sulfurique pur étendu (1 p. H_2O , $\text{SO}^5 + 5$ p. H_2O), on y jette 1 gramme de bicarbonate de soude pour chasser l'air du ballon par l'acide carbonique qui se dégage, et aussitôt on ferme le ballon avec un bouchon en caoutchouc, muni d'un tube à dégagement, comme l'indique la figure 80. On chauffe d'abord doucement, puis ensuite à une légère ébullition jusqu'à ce que tout le fer soit dissous. Pendant ce temps la pince *b* est ouverte : l'hydrogène traverse l'eau en *c*, dont le volume ne dépassera pas 20 à 30 C.C. Pendant ce temps on chauffe environ 500 C.C. d'eau distillée à l'ébullition pour chasser l'air dissous et on la laisse refroidir. Quand le fer est dissous, on éteint la lampe et on ferme la pince *b*. Lorsque le ballon est un peu refroidi, on ouvre la pince

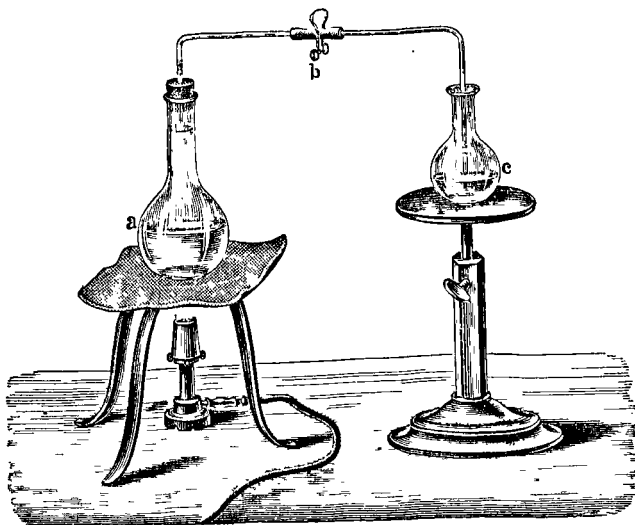


Fig. 80.

et on laisse arriver d'abord l'eau du vase *c*, que l'on remplace à mesure qu'elle monte par l'eau distillée bouillie. On remplit le ballon presque jusqu'au trait. On remplace le bouchon percé par un bouchon non percé, on laisse refroidir à la température de la chambre, on remplit exactement d'eau jusqu'au trait, on agite pour bien mélanger et on laisse reposer pour que le carbone non dissous se dépose; avec une pipette on prend 50 C.C. du liquide limpide, presque incolore (représentant $\frac{1}{2}$ du poids du fer), on le verse dans un vase en verre d'environ 400 C.C. de capacité, on étend d'eau de façon à faire en tout environ 200 C.C. On place le vase sur une feuille de papier blanc ou mieux sur une lame de verre recouvrant la feuille de papier blanc.

On fait couler le caméléon goutte à goutte dans la solution de fer que l'on remue constamment avec une baguette en verre. Au commencement les gouttes rouges disparaissent promptement, puis vers la fin avec plus de lenteur. Le liquide qui était d'abord incolore devient peu à peu jaunâtre. Quand

la disparition de la couleur est plus lente, on ajoute le caméléon avec plus de précaution et goutte par goutte, jusqu'à ce que l'addition de la dernière goutte donne au liquide une teinte rougeâtre faible, non équivoque et persistante malgré l'agitation. On laisse le liquide titré rentrer dans la burette et on note le nombre de C.C. employés. — Il faut faire la lecture (§ 22) avec une exactitude telle, qu'on n'ait pas de doute au moins pour les dixièmes de centimètre cube.

Si l'on a préparé la liqueur de caméléon comme il est dit, on emploiera environ 20 C.C., c'est-à-dire la quantité convenable pour un travail facile et une lecture exacte. — On recommencera l'essai avec 50 nouveaux centimètres cubes de la dissolution de fer. Si l'on trouve le même nombre de C.C. de caméléon, ou une différence qui ne dépasse pas 0,1 C.C., on peut s'en tenir là. Si la différence est plus grande, on fait un troisième essai et l'on prend la moyenne des nombres qui s'accordent le mieux. On calcule ensuite la quantité de fer que 100 C.C. de caméléon font passer de l'état de protoxyde à l'état de peroxyde; le problème n'est pas difficile. D'abord le fer n'étant pas pur, on a trouvé qu'en moyenne il renferme 0,4 pour 100 de carbone, etc. On multiplie donc d'abord le poids du fer, soit 1,050 grammes, par 0,996 pour avoir le poids de fer pur. Puis, comme on n'a opéré que sur 50 C.C. de la solution de fer dont le volume total était de 250 C.C., on prend le cinquième du poids de fer : $\frac{1,050 \times 0,996}{5}$. Supposons qu'on ait employé 21,3 C.C. de caméléon,

on dira : 21,3 C.C. de caméléon changent $\frac{1,050 \times 0,996}{5}$ grammes de fer pur

de protoxyde en peroxyde, donc 100 C.C. en changeront $\frac{1,050 \times 0,996 \times 100}{5 \times 21,3}$,

soit 0,98197 grammes. — S'il n'y a pas d'acide libre dans la liqueur, celle-ci prend une teinte brune, elle se trouble et il se forme un précipité brun de peroxyde de fer et de manganèse. Cela peut aussi arriver si l'on ajoute trop rapidement le caméléon et si l'on n'agit pas. Quand ces anomalies se présentent, il vaud mieux recommencer l'expérience. — Il ne faut pas se préoccuper de la décoloration que subit au bout de quelque temps la liqueur rougie par les dernières gouttes : cela arrive toujours, parce qu'une solution étendue d'acide permanganique libre ne peut pas se conserver longtemps.

bb. Fixation du titre avec le sulfate double de fer et d'ammoniaque.

On pèse exactement 1,4 grammes de sel pur, préparé exactement comme il est dit au § 65.4; on le dissout dans environ 200 C.C. d'eau distillée, additionnés de 20 C.C. d'acide sulfurique étendu, et l'on achève comme en aa.

En divisant le poids de sulfate double par 7,0014 (ou par 7 seulement pour les recherches moins rigoureuses), on a la quantité de fer qu'il renferme.

Si le sel double est impur, s'il contient par exemple des bases isomorphes avec le protoxyde de fer (protoxyde de manganèse, magnésie, etc.), ou du peroxyde de fer, ou s'il est humide, le titre de caméléon est trop élevé, parce que l'on suppose dans le mélange salin, dont on détermine le rapport avec la liqueur de caméléon, une plus grande quantité de protoxyde de fer, et par suite de fer, que celle qui y existe réellement.

cc. Fixation du titre avec l'acide oxalique.

Ce procédé repose sur la réaction suivante.

Si dans une dissolution chaude d'acide oxalique additionnée d'acide sulfurique, on verse goutte à goutte de la solution de caméléon, l'acide permanganique mis en liberté oxyde aussitôt l'acide oxalique et le transforme en acide carbonique : $5(\text{HO}, \text{C}^2\text{O}^5) + 3(\text{HO}, \text{SO}^5) + \text{KO}, \text{Mn}^2\text{O}^7 = 10. \text{CO}^2 + 2(\text{MnO}, \text{SO}^5) + \text{KO}, \text{SO}^5 + 8. \text{HO}$. Pour oxyder un équivalent d'acide oxalique (supposé monobasique) et 2 équivalents de fer (à l'état de protoxyde) il faut donc la même quantité de permanganate de potasse, et par conséquent sous ce rapport 65 p. (1 éq.) d'acide oxalique cristallisé équivalent à 56 p. (2 éq.) de fer.

Comme la dissolution d'acide oxalique s'altère sous l'action de la lumière, c'est-à-dire que la proportion d'acide oxalique diminue, il vaut mieux pour titrer le caméléon ne dissoudre que la quantité d'acide nécessaire pour faire les essais. Pour cela on dissout, de façon à faire 250 C.C., 1 gramme à 1,2 gramme exactement pesé d'acide oxalique cristallisé pur, préparé suivant le § 45. 1. On en met 50 C.C. dans un vase à précipité, on étend avec environ 100 C.C. d'eau distillée, on verse 6 à 8 C.C. d'acide sulfurique pur et l'on chauffe vers 60°. On place alors le vase sur une feuille de papier blanc et l'on fait couler goutte à goutte la dissolution de caméléon. Si l'on opère bien exactement comme nous l'indiquons, la couleur rouge ne disparaît pas très vite au commencement, mais lorsqu'une fois la réaction a commencé, la décoloration se fait longtemps presque instantanément. Aussitôt que les gouttes disparaissent plus lentement, on fait couler avec beaucoup de précaution et il est alors très facile de saisir la fin de l'opération, par la belle couleur rouge que la dernière goutte de caméléon donne au liquide jusque-là incolore. Pour trouver la quantité de fer qui correspond au nombre de C.C. de caméléon employés, on n'a qu'à multiplier par 8 le poids d'acide oxalique contenu dans les 50 C.C. de la dissolution décomposés et à diviser le produit par 9.

Si l'acide oxalique n'était pas tout à fait sec ou tout à fait pur, on obtiendrait naturellement un titre trop fort. — Au lieu d'acide oxalique pur on peut aussi (d'après *Saint-Gilles*) employer de l'oxalate d'ammoniaque cristallisé ($\text{AzH}^2\text{O}, \text{C}^2\text{O}^5 + \text{Aq.}$). Ce sel peut se préparer facilement, il se conserve bien et peut se peser exactement. 71,04 p. de ce sel cristallisé correspondent à 56 p. de fer.

De ces trois moyens de fixer le titre du caméléon, le premier, avec le fer métallique, a été donné dans l'origine par *Marquerite*; l'emploi du sulfate de fer et d'ammoniaque est dû à *Fr. Mohr* et celui de l'acide oxalique à *Hempel*. Tous trois donnent des résultats parfaitement d'accord, quand on opère bien et avec des produits purs et bien secs.

Pour moi la première méthode est celle qui offre le plus de garantie; d'abord elle est la plus directe, ensuite il n'y a d'incertitude que dans la supposition que le fil de fer contient 99,6 pour 100 de fer est fondée, incertitude peu importante au fond, car on ne peut se tromper de plus de 1 à 2 dixièmes pour 100 (*). L'emploi des deux autres méthodes est, il est

(*) Si l'on a à faire de nombreux dosages de fer, il vaut mieux naturellement faire provision de fil de fer doux et mesurer une fois pour toutes exactement la totalité des éléments étrangers qui s'y trouvent.

vrai, un peu plus commode; mais elle n'offre la même garantie de certitude que lorsqu'on est certain de la pureté et de la dessiccation convenable des composés qu'on emploie.

S'il faut doser le fer dans des dissolutions très étendues, par exemple dans des eaux minérales; où l'on peut rapidement et avec une assez grande exactitude peroxyder le protoxyde de fer au moyen du permanganate de potasse, il faut préparer une dissolution de caméléon très étendue, telle par exemple que celle qu'on obtiendrait en mélangeant 1 p. de la solution indiquée plus haut avec 9 p. d'eau, ou bien en dissolvant 0,5 grammes de permanganate cristallisé dans 1 litre d'eau. On en déterminera le titre directement avec une quantité correspondante et faible de fer, ou de sulfate double, ou d'acide oxalique.

Dans ces dernières opérations il y a un inconvénient, c'est que pour colorer de l'eau pure acidulée il faut une certaine quantité de caméléon négligeable, il est vrai, quand les liqueurs sont plus concentrées, mais dont il faut ici tenir compte; car on peut s'assurer que ce qu'il faut en prendre pour donner à la masse d'eau employée la teinte rose nécessaire est parfaitement mesurable.

Dans ce cas, pour déterminer le titre du caméléon, on fait avec de l'eau bouillie une dissolution de fer ou de sulfate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque renfermant à peu près autant de fer qu'on peut en supposer dans l'eau minérale à analyser, et l'on prend un volume de cette dernière égal au volume du liquide qui sert à déterminer le titre: ou bien, par une expérience préalable, on mesure combien il faut de 1/10 de C.C. de caméléon pour donner la même teinte rose à des volumes d'eau pure acidulée égaux à celui de la dissolution servant à fixer le titre et à celui du liquide ferrugineux à essayer. On retranche alors ces dixièmes de C.C. de la quantité de caméléon employée dans les deux essais, et on a des résultats parfaitement certains. — Il est bien entendu que, dans le dosage du protoxyde de fer des eaux minérales, nous supposons qu'elles ne renferment aucune autre substance pouvant décolorer le caméléon, par exemple qu'il n'y a ni hydrogène sulfuré, ni matière organique, ni azotites; voy. § 208.

β. Marche de l'expérience.

Elle est naturellement indiquée par ce que nous avons dit en α. On dissout la combinaison de protoxyde de fer à essayer, et le mieux employant toujours un courant d'acide carbonique (fig. 81), dans de l'eau, de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide chlorhydrique; on laisse refroidir dans le courant d'acide carbonique, on étend convenablement d'eau (si cela se peut de façon que pour environ 2 grammes de fer dans la substance il y ait 200 C.C.), on ajoute, s'il n'y a pas déjà assez d'acide libre, à peu près 20 C.C. d'acide sulfurique étendu; on fait couler goutte à goutte la dissolution de caméléon qui est dans la burette jusqu'à coloration rouge faible, et l'on fait la lecture. Le titre du caméléon étant connu, un calcul simple donne la quantité du protoxyde de fer. — Supposons que 100 C.C. de caméléon correspondent à 0,98 gr. de fer et que pour l'oxydation du protoxyde cherché on ait employé 25 C.C., on posera : $100 : 0,98 = 25 : x$, $x = 0,245$ gr. Il y avait donc 0,245 gr. de fer à l'état de protoxyde.

Si la dissolution contenait du protoxyde fer avec du peroxyde, nous indiquerons au § 113 comment il faudrait opérer pour connaître la quantité

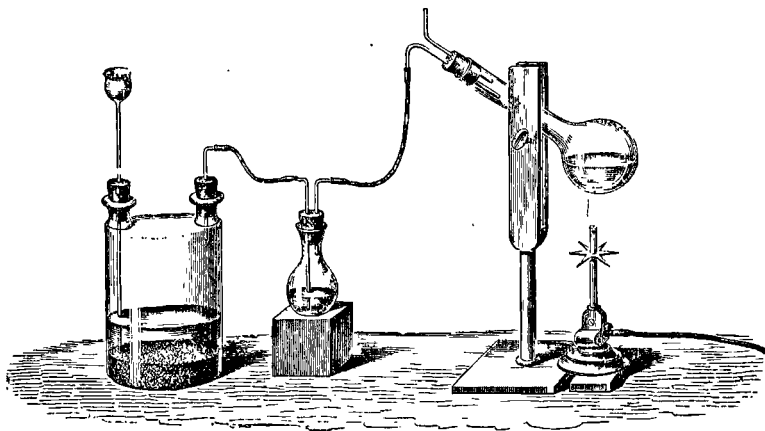


Fig. 81.

totale en fer; nous dirons dans le cinquième chapitre comment il faudra s'y prendre pour savoir la proportion de chaque oxyde séparé.

γ. Marche à suivre pour titrer les solutions chlorhydriques avec le caméléon.

Lorsqu'on opère avec une solution chlorhydrique de protoxyde de fer, on n'obtient des résultats exacts que lorsqu'on a la précaution de se mettre dans les mêmes conditions que pour la fixation du titre du caméléon, au point de vue de la quantité d'acide chlorhydrique, du degré de dilution des liqueurs et de la température. C'est que, dans ce cas, outre la réaction principale ($10.FeO + Mn^{2}O_{7} = 5.Fe_{2}O_{5} + 2.MnO$), il s'en fait une secondaire ($7.HCl + Mn^{2}O_{7} = 5.Cl + 2.MnCl + 7.HO$) qui donne un dégagement de chlore. Quand la liqueur est très étendue, le chlore n'a pas d'action oxydante sensible sur le protoxyde de fer; il se forme une sorte d'équilibre d'action dans le liquide renfermant le protoxyde de fer, le chlore et l'acide chlorhydrique; mais cet état se détruit par l'addition d'une plus grande quantité de chacun de ces corps, et celui-ci a une action prédominante variable avec la quantité primitive d'acide chlorhydrique (*Lawenthal et Lenssen**).

Voici, d'après mes propres expériences (**), la méthode qui fournit les meilleurs résultats dans une solution chlorhydrique (***)

On fixe le titre du caméléon avec du fer dissous dans de l'acide sulfurique étendu : on fait 1/4 de litre avec la liqueur à essayer renfermant le fer à l'état de protoxyde, on ajoute à une grande quantité d'eau fortement acidifiée

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 529.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 361.

(***) Voir la note 5 à la fin du volume.

avec de l'acide sulfurique (environ 1 litre) 50 C. C. de la solution de protoxyde de fer ; on titre avec le caméléon : on ajoute de nouveau 50 C. C. de la liqueur ferrugineuse au même liquide, on titre une seconde fois : on ajoute encore 50 C. C. de liquide à essayer, etc., et on ne prend que les nombres donnés par la troisième et la quatrième opération, qui sont constants (tandis que ceux de la première et souvent aussi de la deuxième en diffèrent). En calculant pour la totalité, on a la quantité de caméléon assez exactement.

b. Procédé de *Penny* (employé plus tard par *Schabus*).

Si à une dissolution de protoxyde de fer fortement acidulée on ajoute du bichromate de potasse, le protoxyde passe à l'état de peroxyde, tandis que l'acide chromique se change en sesquioxycde de chrome ($6.FeO + 2.CrO^3 = 3.Fe^2O^3 + Cr^2O^5$).

Si l'on fait une dissolution d'un litre avec 0,1 équiv. de bichromate de potasse = 14^{gr},761, on pourra s'en servir pour peroxyder 0,6 équiv. = 16^{gr},8 de fer préalablement à l'état de protoxyde, et 50 C. C. de cette dissolution correspondront à 0^{gr},84 de fer.

Il faut avoir soin que le bichromate soit parfaitement pur ; on le chauffe dans un creuset en platine jusqu'à ce qu'il commence à fondre, on le verse sur des fragments de porcelaine, on le laisse refroidir sous le dessiccateur où il se fendille naturellement, et on pèse. — Outre la dissolution précédente, on en prépare une seconde dix fois plus faible, contenant par conséquent dans un litre un centième d'équivalent de bichromate.

Il est bon de s'assurer de l'exactitude de la solution, en s'en servant pour oxyder une quantité connue de protoxyde de fer (voy. § 112. 2. a. α. aa.).

Pour opérer on étend suffisamment la dissolution du protoxyde de fer, on y ajoute une assez notable quantité d'acide sulfurique étendu et l'on fait couler goutte à goutte de la burette la dissolution de bichromate. La dissolution presque incolore devient d'abord au commencement vert de chrome pâle, puis peu à peu plus foncée. De temps en temps avec la baguette mince en verre qui sert à agiter le liquide, on prend une goutte de celui-ci, que l'on dépose dans une des gouttes de prussiate rouge de potasse que l'on a d'avance étalées sur une assiette en porcelaine. Si la coloration bleue qui se produit est foncée, on peut sans crainte verser encore du bichromate : mais si la teinte bleue est faible, on marche avec plus de précaution et l'on essaye avec le prussiate après chaque deux gouttes et même chaque goutte. L'oxydation est achevée quand il n'y a plus de coloration bleue. La réaction est tellement sensible qu'on saisit à une goutte près la fin de l'opération. Au commencement, pour que la perte de la substance soit aussi faible que possible, on ne prend pour les essais à la touche que de très petites gouttes ; mais à la fin on les prend plus grosses pour que la réaction soit plus nette, et l'on n'observe qu'au bout de quelque temps l'effet du réactif. — L'exactitude des résultats est bien plus grande si, après avoir employé la dissolution de bichromate jusqu'à ce que l'opération soit presque achevée, on la termine avec la liqueur au dixième. — Il vaut mieux encore faire 250 C. C. avec la solution de protoxyde de fer et, pour éviter des pertes de substances, prendre d'abord 50 C. C. pour y déterminer approximativement la quantité de chromate nécessaire ; puis sur 50 nouveaux centimètres cubes on fait un dosage exact.

Si l'on dissout juste 0,84^r de la substance ferrugineuse, les C. C. de la dissolution de chromate concentrée employés donnent la quantité pour 100, ceux de la dissolution étendue les dixièmes pour 100 de fer pur contenu à l'état de protoxyde. — Nous dirons au § 113 comment il faudrait faire s'il y avait du peroxyde. — Si la dissolution manquait d'acide libre, il pourrait se faire du chromate brun d'oxyde de chrome, sur lequel la dissolution de protoxyde fer n'a aucune action désoxydante.

De ces deux méthodes volumétriques, la première a le grand avantage que la fin de l'oxydation est indiquée immédiatement par un phénomène de coloration qui se produit au sein même du liquide; la seconde a pour elle que la liqueur titrée se prépare très facilement et se conserve sans altération.

Depuis que l'on a reconnu que le dosage par le caméléon pouvait donner des résultats erronés avec les solutions chlorhydriques, on a repris le procédé par le chromate de potasse, qui depuis quelque temps était tombé dans l'oubli.

Il faut encore observer que si l'on a le choix de dissoudre le fer dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique, il faudra encore donner la préférence au dernier acide, parce que la solution sulfurique est moins sensible à l'action de l'oxygène de l'air que la solution chlorhydrique (*Pattinson*).

§ 113.

6. Peroxyde de fer.

a. DISSOLUTION. — Beaucoup de combinaisons de peroxyde de fer se dissolvent dans l'eau; le peroxyde pur et les composés insolubles dans l'eau sont pour la plupart attaqués par l'acide chlorhydrique. Dans beaucoup de cas la dissolution est difficile à opérer; aussi faut-il finement pulvériser la matière et employer de l'acide chlorhydrique concentré. On opère alors dans un ballon, et l'on active l'action en chauffant, souvent même pendant plusieurs heures. Il faut éviter de pousser la chaleur jusqu'à l'ébullition. — Parfois, surtout quand on a du peroxyde de fer calciné, on se sert de bisulfate de potasse que l'on fond avec l'oxyde, ou bien on le chauffe avec un mélange de 8 p. d'acide sulfurique monohydraté et 3 p. d'eau. — Maintes fois aussi il vaudra mieux réduire d'abord l'oxyde au rouge dans un courant d'hydrogène, puis dissoudre le fer obtenu. — Quant aux silicates ferrugineux indécomposables par l'acide chlorhydrique, on les désagrège suivant le § 140. b.

b. DOSAGE. — Le peroxyde de fer, d'après le § 81, est généralement pesé tel quel, rarement après l'avoir transformé en sulfure. On peut en outre employer des procédés indirects ou enfin le doser par des liqueurs titrées soit directement, soit après l'avoir ramené à l'état de protoxyde. — La transformation en peroxyde se fait soit en précipitant à l'état de peroxyde hydraté, que précède parfois une précipitation à l'état de sulfure de fer, ou bien — pour la séparation du peroxyde de fer d'après les bases fortes, par exemple le protoxyde de manganèse, — en transformant en perchlorure très basique, ou en acétate basique, ou en formiate basique, ou enfin par calcination. — Les

analyses volumétriques et les dosages par les moyens indirects, bien que rarement employés, peuvent s'appliquer dans presque tous les cas.

On peut transformer en :

1. PEROXYDE DE FER :

a. *Par précipitation à l'état d'hydrate :*

Tous les sels solubles dans l'eau à acides minéraux ou à acides organiques volatils, — les sels insolubles dont les acides peuvent être éliminés par la dissolution.

b. *Par précipitation à l'état de sulfure :*

Tous les composés de fer sans exception.

c. *Par calcination.*

Tous les sels de peroxyde de fer à oxacides volatils

2. SULFURE DE FER :

Tous les composés de fer sans exception.

La méthode 1. c. sera préférée aux autres toutes les fois qu'on le pourra, à cause de la promptitude dans la marche opératoire et de l'exactitude des résultats. Le procédé 1. a. est le plus fréquemment en usage; les méthodes 1. b ou 2. servent principalement à opérer la séparation du peroxyde de fer et des autres bases. En outre on s'en servira chaque fois qu'on ne pourra pas appliquer a., par exemple en présence du sucre ou d'autres matières organiques non volatiles, et aussi pour doser le peroxyde de fer dans ses combinaisons avec l'acide phosphorique et l'acide borique. — Dans les chromates et les silicates on détermine le fer d'après le § 130 et le § 140. — Le dosage par les liqueurs titrées (surtout après une réduction préalable à l'état de protoxyde) est presque exclusivement en usage dans les recherches industrielles et fréquemment aussi dans les travaux purement scientifiques. Nous ferons connaître dans le V^e chapitre les moyens de précipiter le peroxyde de fer à l'état de sels basiques.

1. *Dosage à l'état de peroxyde.*

a. *Par précipitation à l'état de peroxyde hydraté.*

A la dissolution placée dans une capsule en porcelaine, moins bien dans un vase en verre, on ajoute un excès d'ammoniaque; on chauffe presque à l'ébullition, on décante plusieurs fois en versant le liquide sur un filtre: on filtre, on lave avec soin à l'eau chaude, on dessèche complètement (opération pendant laquelle le précipité se contracte considérablement) et l'on calcine comme il est indiqué au § 53.

Caractères du précipité et du résidu, § 81. La méthode n'a pas de causes d'erreur. — On a bien soin de laver complètement le précipité dans tous les cas, même quand il n'y aurait pas de matières fixes à enlever par le lavage; s'il restait en effet du sel ammoniac, il y aurait une perte, car du fer se volatiliserait à l'état de perchlorure. Il ne faut pas négliger non plus, après avoir pesé le précipité, de le redissoudre tout ou partie dans de l'acide chlorhydrique concentré ou de le fondre avec du bisulfate de potasse, et de

traiter la masse fondue avec de l'acide chlorhydrique, afin de s'assurer s'il n'y a pas de silice qui resterait insoluble. — Si l'on a sous la main un appareil à hydrogène, cet essai se fait facilement en réduisant d'abord l'oxyde et en dissolvant dans l'acide chlorhydrique étendu.

b. Par précipitation à l'état de sulfure.

La dissolution étant dans un ballon pas trop grand, on y verse de l'ammoniaque pour neutraliser tout l'acide libre (en l'absence de matières organiques non volatiles, il se précipite un peu d'hydrate de peroxyde, mais cela n'a aucun inconvénient); on ajoute du sel ammoniac s'il n'y en a pas en quantité suffisante, puis du sulfhydrate d'ammoniaque incolore ou jaune en excès convenable, enfin de l'eau pour emplir le ballon jusqu'au col. On le ferme, on laisse reposer dans un lieu chaud, jusqu'à ce que tout le précipité soit déposé et que le liquide surnageant soit parfaitement clair et jaunâtre (sans teinte verdâtre). On lave le précipité d'abord par décantation s'il est assez abondant, puis sur le filtre, et on prend pour cela de l'eau renfermant d'abord assez de sel ammoniac, puis de moins en moins, mais toujours un peu de sulfhydrate d'ammoniaque. Dans la décantation on ne verse pas le liquide sur le filtre, mais dans un autre ballon. Quand le lavage par décantation est terminé, on filtre d'abord les liquides décantés, puis on ajoute le précipité sur le filtre et on le lave sans interruption. On a soin de couvrir l'entonnoir avec une lame en verre. — Si l'on néglige ces précautions, on a toujours une perte; car le sulfure de fer s'oxyde peu à peu aux dépens de l'oxygène de l'air, et la liqueur filtrée contient du sulfate de fer. Comme ce dernier est de nouveau précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque que contient le liquide qui passe, celui-ci se colore dans ce cas-là en vert et ensuite il laisse peu à peu déposer un précipité noir. L'addition du sel ammoniac empêche beaucoup cet inconvénient.

Quand le lavage est terminé, si l'on ne préfère pas peser le sulfure hydraté à l'état de sulfure anhydre d'après 2., ou met le précipité humide avec le filtre dans un vase à précipité; on ajoute un peu d'eau, puis de l'acide chlorhydrique jusqu'à la dissolution complète du sulfure. On chauffe jusqu'à ce que l'odeur de l'acide sulfhydrique ait disparu, on filtre dans un ballon, on lave avec soin le papier du premier filtre, que l'on incinère: on chauffe les cendres avec un peu d'acide chlorhydrique fort: si la liqueur est jaunâtre, on l'étend d'eau, on la filtre dans la solution principale, que l'on chauffe enfin avec de l'acide azotique (§ 112. 1), pour opérer la peroxydation, et l'on précipite d'après a. avec de l'ammoniaque.

Si une dissolution de tartrate double de peroxyde de fer et d'un alcali contient un grand excès de carbonate alcalin, la précipitation du fer à l'état de sulfure sera plus ou moins empêchée, suivant *Blumenau*. Dans ce cas il faudra presque complètement neutraliser la liqueur avec un acide avant de traiter par le sulfhydrate d'ammoniaque.

c. Par calcination.

Dans un creuset couvert, on chauffe d'abord doucement, puis peu à peu aussi fort que possible, jusqu'à ce que le poids de l'oxyde restant ne change plus.

2. Dosage à l'état de sulfure anhydre.

On peut parfaitement déterminer la quantité de sulfure hydraté obtenu en 1. b. par précipitation, en le transformant en sulfure anhydre. On opère comme pour le zinc (§ 108. 2). La température rouge à laquelle il faut soumettre le sulfure dans le courant d'hydrogène ne doit pas être trop faible, car il pourrait facilement retenir du soufre. Je recommande, après la première pesée du résidu, de le calciner encore fortement dans le courant d'hydrogène et de le peser de nouveau. Il importe peu que le sulfure hydraté se soit ou non oxydé pendant la dessiccation. — On peut de la même manière transformer en sulfure le sulfate de protoxyde et celui de peroxyde de fer, pourvu qu'on les déshydrate dans un creuset en porcelaine avant la calcination (*H. Rose**). Les résultats de *OEsten*, cités par *H. Rose*, ainsi que ceux que j'ai obtenus dans mon laboratoire, sont très satisfaisants (Exp. n° 67).

3. Dosage par les liqueurs titrées.

a. Après une réduction préalable du peroxyde de fer à l'état de protoxyde.

Les méthodes suivantes reposent sur la transformation du peroxyde de fer en protoxyde, dont on détermine la quantité comme plus haut (§ 112). Nous n'avons donc à indiquer ici que les moyens d'opérer la réduction.

On peut employer une foule de substances réductrices (le zinc, le protochlorure d'étain, l'acide sulfhydrique, l'acide sulfureux, etc.); mais il ne faudra conserver que celles qu'on pourra mettre en excès sans inconvénients. Si l'agent réducteur ne peut pas être employé en excès ou si l'on ne peut l'enlever qu'avec peine, la méthode devient incommode ou n'est plus susceptible d'exactitude. C'est pour cela que le zinc, bien qu'agissant moins promptement, est cependant la substance la plus avantageuse.

La dissolution chlorhydrique ou sulfurique exempte d'acide azotique libre (***) et renfermant un excès suffisant d'acide est chauffée dans un petit ballon à long col incliné, et l'on y projette de petits morceaux de zinc exempt de fer (§ 60), avec un fil de platine en spirale ou une lame de platine : en même temps on fait arriver par le col un courant d'acide carbonique (*fig. 81*, page 236). Il se dégage aussitôt de l'hydrogène et la couleur devient de plus en plus pâle à mesure que le peroxyde passe à l'état de protoxyde; on favorise la réaction en chauffant légèrement, et s'il est nécessaire on ajoute encore un peu de zinc. Aussitôt que la dissolution chaude est totalement décolorée (si la liqueur est froide on peut moins bien saisir la fin de l'opération, parce que la couleur du perchlorure de fer est bien plus tranchée à chaud) et que tout le zinc est dissous (***), on laisse complètement refroidir dans le courant d'acide carbonique, ce qu'on peut hâter en plongeant le ballon dans de l'eau froide, on étend d'eau, on verse dans un vase à précipité avec précaution, en laissant autant que possible tous les flocons de plomb qui

(*) *Ann. de Pogg.*, CX, 126.

(**) En présence de l'acide azotique il se forme par l'action du zinc de l'acide azoteux, qui réduit le permanganate de potasse et conduit à des résultats erronés (*Terreil*).

(***) S'il reste du zinc non dissous, les résultats peuvent être trop faibles, parce que souvent du fer se précipite sur le zinc et ne se redissout qu'avec celui-ci. (*A. Mitscherlich, Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 72).

peuvent être séparés du zinc, on lave à plusieurs reprises avec de l'eau qu'on ajoute au liquide, et l'on achève l'opération comme il est dit à la page 235, suivant β . si la solution est sulfurique, et suivant γ . si elle est chlorhydrique. — Si la dissolution renfermait des métaux précipitables par le zinc, ceux-ci se déposeraient, et l'on serait peut-être obligé de filtrer. Dans ce cas, avant de titrer il faudrait chauffer encore le liquide filtré avec du zinc. — Si l'on ne pouvait pas se procurer du zinc exempt de fer, il faudrait par un essai préalable déterminer la quantité de fer qu'il contiendrait, opérer la réduction avec un poids connu du zinc, et soustraire du résultat le poids de fer qu'il renferme.

Si les combinaisons de peroxyde de fer à analyser sont solides, il vaudrait mieux ajouter le zinc pendant qu'on les dissout dans l'acide chlorhydrique. La dissolution sera par là facilitée et activée (*O. L. Erdmann**).

Quant à la réduction d'une dissolution de perchlorure de fer par le protochlorure d'étain, voy. b (**).

b. Sans réduction préalable à l'état de protoxyde.

Toutes ces méthodes ont pour but d'ajouter à la dissolution contenant tout le fer à l'état de peroxyde un agent réducteur jusqu'à ce que tout le peroxyde soit ramené à l'état de protoxyde, et de déterminer ensuite, soit directement, soit indirectement, la quantité de l'agent réducteur employé.

Parmi tous les essais tentés dans cette voie, il n'y a guère que les méthodes α . et β . qui me semblent applicables.

*a. Réduction par le protochlorure d'étain (**).*

Pour appliquer cette méthode, qui, bien conduite, donne de bons résultats et que je puis recommander comme l'ayant souvent employée, il faut :

a. Une dissolution de perchlorure de fer d'une force connue. On l'obtient en dissolvant 10,04 gr. de fil fin de clavecin, correspondant à 10 gr. de fer pur, au moyen de l'acide chlorhydrique dans un ballon à long col incliné ; on oxyde ensuite la solution avec du chlorate de potasse, on chasse complètement le chlore par une douce ébullition prolongée et l'on étend d'eau pour faire un litre.

b. Une dissolution limpide de protochlorure d'étain. Son degré de concentration doit être tel, qu'un volume puisse en réduire deux de la solution de perchlorure de fer.

c. Une dissolution d'iode dans l'iodeure de potassium, contenant 0,010 gr. environ d'iode par C.C. Il est inutile de connaître exactement la force de cette liqueur.

On opère de la manière suivante :

1. On mesure 2 C.C. de la solution de protochlorure d'étain, on ajoute un peu d'empois d'amidon, 5 C.C. d'eau, puis de la solution d'iode jusqu'à ce que le liquide prenne une couleur bleue permanente. On note la quan-

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXVI, 175.

(**) Voir la note 6 à la fin du volume.

(***) La réduction du perchlorure de fer par le protochlorure d'étain a été appliquée antérieurement par *Wallace* et *Penny* d'une autre façon ; mais je crois que la méthode n'a pris une forme pratique que depuis que j'ai indiqué le moyen d'employer le sel d'étain (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, 1, 26).

tité employée. Pour 1 C.C. de protochlorure d'étain il faudra environ 5 C.C. de la solution d'iode (*).

2. On mesure 50 C.C. de la dissolution de perchlorure de fer, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, on chauffe le petit ballon renfermant le liquide, le mieux sur une plaque de fer chaude, jusqu'à ce que le contenu arrive à l'ébullition. Au moyen d'une burette on verse alors du protochlorure d'étain, d'abord en assez grande quantité, puis en quantité plus faible, à des intervalles de temps égaux, en maintenant le liquide à une douce ébullition. La couleur jaune devient de plus en plus pâle à mesure que la réduction s'avance. Vers la fin on n'ajoute le chlorure d'étain que goutte à goutte, en laissant le temps à la réaction de s'opérer. On peut ainsi saisir assez facilement le point où la réduction est achevée, car on voit bien le moment où la liqueur jaunâtre devient incolore. — On refroidit ensuite le ballon, on ajoute de l'empois d'amidon, puis de la dissolution d'iode avec une burette, jusqu'à coloration bleue permanente. La quantité d'iode donne, d'après les rapports trouvés en 1., la quantité de perchlorure d'étain en excès (**). En retranchant cette dernière des centimètres cubes versés dans la solution de perchlorure, on sait combien il faut de C.C. de solution de protochlorure d'étain pour transformer 0,5 gr. de fer de peroxyde en protoxyde.

3. Connaissant la valeur chimique de cette dissolution de protochlorure d'étain, on s'en servira maintenant pour déterminer une quantité inconnue de fer. On dissoudra celui-ci dans de l'acide chlorhydrique, on transformera en perchlorure le peu de protochlorure de fer qu'il pourrait y avoir, en appliquant une des méthodes du § 112. 1. a. ou c., on chassera toute trace de chlore, on fera agir jusqu'à décoloration la dissolution de protochlorure d'étain, ainsi que cela est indiqué plus haut en 2., et au moyen de la solution d'iode on déterminera le petit excès de protochlorure d'étain, s'il y en a un. Une règle de trois simple donnera la quantité de fer d'après le volume de la liqueur réductrice. Supposons que 25 C.C. de celle-ci correspondent à 0,5 gr. de fer (c'est-à-dire, suffisent pour transformer en protoxyde 0,5 gr. de fer préalablement peroxydé) et qu'il ait fallu pour réduire la quantité inconnue de fer 20 C.C. de protochlorure d'étain, cette quantité de fer est alors égale à 0,40 gr. de fer, car $25 : 0,50 = 20 : 0,40$.

La méthode donne en moyenne des résultats satisfaisants (***), mais à la condition toutefois que toutes les opérations seront faites de suite les unes après les autres, afin que le changement de titre, que l'air fait subir à la solution d'étain, ne puisse pas avoir d'influence sur le résultat. — C'est pour cette raison aussi qu'il vaut mieux opérer avec une solution un peu

(*) La quantité de dissolution d'iode qu'il faut employer est un peu différente, suivant qu'on ajoute plus ou moins d'acide chlorhydrique au protochlorure d'étain. Mais les différences sont si faibles que dans la méthode en question, où l'on n'a toujours que de très petits excès de protochlorure d'étain à déterminer, cela n'a pas d'influence appréciable sur les résultats.

(**) Si vers la fin on a ajouté la dissolution de protochlorure d'étain avec précaution, et si surtout on opère sur des dissolutions concentrées, on n'a souvent pas d'excès de sel d'étain à déterminer. Cependant cela n'arrive pas dans beaucoup de cas. Pour que la méthode ait toute son exactitude, il est indispensable d'essayer s'il n'y a pas un excès de protochlorure d'étain et d'en déterminer alors exactement la quantité.

(***) Mes expériences sur ce sujet sont consignées dans le *Zeitschr. f. anal. Chem.*, I, 26

concentrée de protochlorure d'étain et dès lors employer une plus grande quantité de fer, que de prendre une liqueur d'étain étendue, sur laquelle la même action de l'air est proportionnellement plus grande.

Pour préparer le protochlorure d'étain, on fond de l'étain pur dans une capsule en porcelaine, on enlève la lampe et l'on remue pendant le refroidissement avec un pilon pour avoir le métal en poudre. On le chauffe avec de l'acide chlorhydrique de densité 1,12, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène avec un excès d'étain non dissous. Un volume de la dissolution claire et limpide décantée, et filtrée si c'est nécessaire, additionné de trois volumes d'acide chlorhydrique et de six volumes d'eau, donne une liqueur de concentration convenable. — Pour la conserver il faut prendre une disposition qui empêche l'action de l'air ou au moins en diminue l'effet.

Autrefois je forçais l'air, qui rentrait dans le flacon pour remplacer le liquide, à traverser des tubes remplis de phosphore et de pyrogallate de potasse; mais je préfère la disposition représentée dans la figure 82, qui permet de conserver de grandes quantités de protochlorure, sans nécessiter un appareil tenant beaucoup de place.

a flacon contenant le protochlorure d'étain, *f* siphon que l'on remplit en

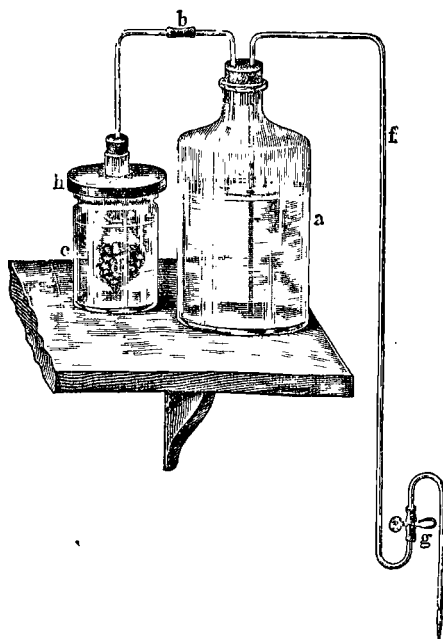


Fig. 82.

soufflant en *b*. La pince *g* étant fermée, on relie au tube *b* l'appareil *c*, qui produit continuellement de l'acide carbonique: on débouche un peu le

flacon et on chasse l'air par un courant d'acide carbonique, puis on ferme le flacon. Il suffit de voir la figure pour comprendre le jeu de l'appareil. En ouvrant la pince *g*, le liquide coule par le siphon et est remplacé par l'acide carbonique que fournit le ballon *d* : quand on ferme *g*, le dégagement d'acide carbonique cesse aussitôt que le liquide acide a été refoulé hors du ballon *d*. Le petit ballon plein de marbre est maintenu par une plaque de plâtre *h*.

β. Réduction par l'iodeure de potassium et dosage de l'iode mis en liberté par l'hyposulfite de soude (*).

Voici le principe de cette méthode : Si l'on fait agir à une douce chaleur sur le perchlorure de fer un excès de dissolution aqueuse d'iodeure de potassium, il se forme du protochlorure de fer, du chlorure de potassium, et de l'iode mis en liberté se dissout dans l'excès d'iodeure de potassium ($\text{Fe}^2\text{Cl}^2 + \text{KI} = 2.\text{FeCl} + \text{KCl} + \text{I}$). Si donc on détermine la quantité d'iode libre, ce qui se fera très facilement avec une solution titrée d'hyposulfite de soude ($2.\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2 + \text{I} = \text{NaO}, \text{S}^4\text{O}^5 + \text{NaI}$), on aura la quantité de fer à l'état de peroxyde ou de perchlorure, puisque 1 équivalent d'iode = 126,85 correspond à 2 équivalents de fer = 56.

Pour appliquer la méthode, il faut : 1) une solution d'hyposulfite de soude renfermant environ 12 gr. de sel cristallisé par litre ; 2) de l'iodeure de potassium, bien exempt d'iodate (§ 65. 6) ; 3) une solution de perchlorure de fer de force connue : elle doit être exempte de protochlorure et de chlore libre : celle préparée d'après ce qui est dit au § 113. b. 2., qui renferme 0,1 de fer dans 10 C.C., est très convenable ; 4) quelques flacons à l'émeri de 100 à 150 C.C. ; enfin 5) de l'empois d'amidon frais et peu épais.

On commence par bien établir le titre de la solution d'hyposulfite de soude, et pour cela on verse dans deux des petits flacons 10 C.C. de la solution de perchlorure de fer. Pour que la liqueur ne soit que faiblement acide, on y ajoute de la lessive étendue de soude jusqu'à ce qu'il se forme quelques flocons d'hydrate de peroxyde de fer, que l'on redissout avec de l'acide chlorhydrique faible (environ 0,5 à 1 C.C. de densité 1,10), de façon que la liqueur soit de nouveau limpide. Sa couleur n'est plus brune, mais plutôt jaune foncé. Dans chaque flacon on met 3 gr. d'iodeure de potassium, on

(*) Cette méthode a passé par bien des modifications avant d'arriver à être telle qu'on l'applique maintenant. Après que *Duflos* et *Streng* ensuite eurent appliqué la réduction du perchlorure de fer par l'acide iodhydrique au dosage du fer, *C. Mohr* (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CV, 53) étudia en 1858 l'influence de la dilution des liqueurs sur la réaction. En 1860, *F. Mohr* (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXIII, 257) décrit un procédé dans lequel l'iodeure de potassium n'était pas ajouté en excès, et jouait plutôt le rôle d'indicateur. Toutefois ce moyen ne remplissait pas encore les conditions d'une bonne méthode. La même année, *C. D. Braun* (*Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXI, 423) employa ce procédé pour déterminer la quantité de fer transformé de protochlorure en perchlorure par l'acide azotique ; mais il y apporta un perfectionnement important par l'addition d'un excès d'iodeure de potassium, l'action de la chaleur pour favoriser la réaction et le dosage de l'iode libre après le refroidissement. En 1863, *Fr. Mohr* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 245) décrit la méthode avec les perfectionnements de *Braun*, mais en fixant le titre de la solution d'hyposulfite de soude par l'iode précipité par le bichromate de potasse ; et en 1864, *Braun* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 452) décrit encore sa méthode en indiquant toutes les particularités qu'elle peut présenter.

ferme solidement les bouchons, on les assujettit avec du parchemin humide ou une simple ficelle et l'on chauffe les flacons vers 50° à 60°, en les suspendant au-dessus d'un bain-marie, de façon à les chauffer par la vapeur d'eau. La réduction du chlorure de fer est terminée au bout de 15 à 20 minutes, le contenu des fioles est fortement coloré en brun. Après refroidissement complet, on fait couler d'une burette la solution d'hyposulfite de soude jusqu'à ce que le liquide soit jaune vineux, on ajoute 0,5 à 1 C.C. d'empois d'amidon, puis de nouveau de l'hyposulfite de soude jusqu'à ce que la couleur bleue disparaisse. Le nombre de C.C. correspond à l'iode précipité par 0,1 gr. de fer et par conséquent à 0,1 gr. de fer à l'état de perchlorure.

Le dosage du fer dans une liqueur, qui en contient une quantité inconnue, se fait exactement de la même manière que pour fixer le titre de l'hyposulfite. On a soin que tout le fer soit à l'état de peroxyde ou de perchlorure et que le liquide ne renferme pas de substance autre capable de décomposer l'iodure de potassium : ainsi pas de chlore et pas d'acide azotique. Il sera bon aussi de prendre un volume de la solution de fer renfermant une quantité de fer approximativement peu différente de 0,1 gr., afin que pour doser l'iode mis en liberté, il ne faille pas employer trop ou trop peu d'hyposulfite. Il faudra aussi diminuer tant qu'on pourra l'acide libre dans la liqueur à doser.

Si 18,4 C.C. de la solution d'hyposulfite correspondent à 0,1 gr. de fer et si pour enlever l'iode mis en liberté par la solution à analyser il a fallu

24,5 C.C. d'hyposulfite, la quantité de fer sera $\frac{0,1}{18,4} \times 24,5 = 0,13315$ gr.

La méthode donne de bons résultats : elle est surtout commode pour doser de petites quantités de fer.

γ. Réduction par l'hyposulfite de soude, en présence d'un sel de cuivre, suivant Oudemans (*).

Principe. Si à une dissolution acide de perchlorure de fer on ajoute un peu d'une solution de sulfate de cuivre et un peu de sulfocyanure de potassium, puis de l'hyposulfite de soude, la couleur rouge du sulfocyanure de fer devient de plus en plus pâle et finit par disparaître. Il n'est pas nécessaire de chauffer. Comme il n'est pas facile de saisir le moment où la décoloration est juste achevée, on dépasse un peu ce point, et l'on revient avec une solution titrée d'iode pour savoir l'excès d'hyposulfite ajouté ; on connaît alors la quantité de ce dernier employée pour réduire le peroxyde de fer. La réaction a lieu suivant l'équation, $\text{Fe}^2\text{Cl}^5 + 2.\text{NaO},\text{S}^2\text{O}^2 = 2.\text{FeCl} + \text{NaO},\text{S}^2\text{O}^5 + \text{NaCl}$. Le sulfate de cuivre a pour effet de la faciliter et de l'activer, parce qu'il devient d'abord sel de protoxyde et agit comme réducteur sur le sel de fer en repassant à l'état de sulfate de bioxyde. Si par l'addition de l'excès d'hyposulfite il se forme aussi à la fin un sel de protoxyde

(*) L'hyposulfite de soude a d'abord été employé par Scherer (*Journ. de l'Académ. de Bavière*, 31 août 1839), puis plus tard par Kremer et Landolt (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 214). La méthode de Oudemans se trouve dans le *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, 129. Mohr la critique dans son traité d'analyses par liqueurs titrées : Oudemans répond aux objections de Mohr dans le n° IX, 342 du *Zeitschr.*, et dans le même journal, IX, 99, C. Balling discute aussi le procédé.

de cuivre, cela n'amène pas d'erreur, parce que celui-ci décolore autant de la solution d'iode que l'hyposulfite qui l'a formé. — Comme la méthode n'est exacte qu'autant que le liquide reste limpide, c'est-à-dire, qu'il ne se dépose ni sulfocyanure de cuivre, ni proto-iodure de cuivre, ni soufre, il faut mettre tous ses soins à n'employer que les quantités de réactifs nécessaires et à étendre convenablement les liqueurs.

Application. C'est la même marche que pour la méthode β . On établit le titre de la solution d'hyposulfite avec une solution de perchlorure de fer de force connue, puis on fait agir cette solution d'hyposulfite sur la solution de fer à analyser.

Il faut : 1) une solution d'hyposulfite de soude ; 2) une solution de perchlorure de fer contenant un poids connu de fer (voir pour ces deux liqueurs la méthode β .); 3) une solution de sulfate de cuivre, contenant 1 gr. de vitriol bleu dans 100 C.C. d'eau ; 4) une solution de sulfocyanure de potassium, 1 gr. dans 100 C.C. d'eau ; 5) une solution d'iode dans de l'iodure de potassium, dont la quantité d'iode n'a pas besoin d'être exactement connue : elle contiendra environ 5 ou 6 gr. d'iode libre par litre (voir § 146. 3); 6) de l'empois d'amidon clair.

On fait d'abord agir la solution d'iode sur un volume bien connu d'hyposulfite de soude additionné d'empois d'amidon (§ 146. 3), pour connaître la relation entre les deux liqueurs. On verse 10 à 20 C.C. de chlorure de fer de force connue dans un vase à précipité, 2 C.C. d'acide chlorhydrique concentré, 100 à 150 C.C. d'eau, 5 C.C. de solution de cuivre et 1 C.C. de sulfocyanure de potassium ; on verse avec une burette de la solution d'hyposulfite jusqu'à la décoloration du liquide, puis l'empois d'amidon, sans faire de mousse, et avec une seconde burette on ajoute la liqueur d'iode jusqu'au moment juste où se produit la réaction de l'iodure d'amidon. On en conclut l'excès d'hyposulfite ajouté et par conséquent le volume de cette liqueur qui a servi à la réduction d'une quantité connue de peroxyde de fer. — En faisant agir de même l'hyposulfite sur une solution dont la teneur en fer est inconnue et en se plaçant autant que possible dans les mêmes conditions, on en conclura facilement la quantité cherchée de fer.

Cette méthode a l'avantage de conduire rapidement au but : si elle n'atteint pas toute l'exactitude des procédés α . et β ., elle est cependant suffisante dans certains cas industriels (*).

ADDITION AUX §§ 112 ET 113.

Indépendamment des moyens de doser le fer indiqués aux §§ 112 et 113, il y en a beaucoup d'autres, surtout indirects, recommandés les uns autrefois, les autres tout récemment. Comme ils n'ont pas d'avantages sur ceux que nous avons décrits ou qu'ils ne sont que d'une application restreinte, je me dispenserai de les décrire en détail, et je me contenterai d'indiquer brièvement les plus importants.

1. *Méthode de Fuchs* (**). — On fait bouillir avec de la tournure de cuivre, jusqu'à ce que le liquide soit devenu vert clair, la dissolution conte-

(*) Voir la note 7 à la fin du volume.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, XVII, 160

nant le fer à l'état de peroxyde, exempt d'acide azotique et additionnée d'acide chlorhydrique : on détermine le fer d'après la perte de poids du cuivre ($\text{Fe}^2\text{Cl}^3 + 2.\text{Cu} = 2.\text{FeCl} + \text{Cu}^2\text{Cl}$). Cette méthode ne donne de bons résultats que lorsqu'on évite avec soin l'accès de l'air. Les circonstances dans lesquelles elle réussit le mieux ont été étudiées dans ces derniers temps par *J. Læwe* et *Kœnig*, et nous les rappellerons dans le chapitre des spécialités, à propos de l'analyse des minerais de fer.

2. Le liquide contenant le fer à l'état de peroxyde, exempt des métaux du cinquième et du sixième groupe, et de toute substance pouvant décomposer l'acide sulfhydrique, est additionné d'un excès d'une dissolution claire et limpide d'acide sulfhydrique, en évitant toute élévation de température; au bout de quelques jours on mesure la quantité de soufre déposée et l'on calcule la quantité de fer d'après la réaction : $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{H}_2\text{S} = 2.\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$. (*H. Rose.*) — Résultats exacts; voir aussi *Delffs* (*).
5. A la dissolution contenant le fer à l'état de protoxyde, on ajoute une dissolution de chlorure d'or et de sodium en excès, on ferme le flacon et l'on détermine le poids d'or réduit : $6.\text{FeCl} + \text{AuCl}^3 = 3.\text{Fe}^2\text{Cl}^3 + \text{Au}$. (*H. Rose.*)

§ 114.

APPENDICE AU 4^e GROUPE.

7. Oxyde d'urane.

Si la combinaison dans laquelle on doit doser l'urane ne renferme pas d'autres substances fixes, on le transforme le plus souvent en *oxyde salin* ($\text{UrO}, \text{Ur}^2\text{O}^3$) par une simple calcination. — S'il y a de l'acide sulfurique, on ajoute seulement un peu de carbonate d'ammoniaque dans le creuset vers la fin de l'opération.

Si l'on ne peut pas agir ainsi, on précipite d'abord la dissolution d'urane avec de l'ammoniaque en léger excès, après avoir chauffé presque à l'ébullition dans une capsule en platine ou en porcelaine (si la dissolution renfermait du protoxyde, il faudrait d'abord le transformer en peroxyde en faisant chauffer avec de l'acide azotique). Pour empêcher le liquide de passer laiteux à la filtration, on lave avec une dissolution étendue de sel ammoniac le précipité jaune d'*oxyde d'urane ammoniacal* hydraté. Après la dessiccation, on le calcine d'après le § 53. Pour être certain d'avoir de l'oxyde salin, on chauffe longtemps au rouge le creuset ouvert et incliné, on le couvre ensuite pendant la calcination, on laisse refroidir sous le dessiccateur et l'on pèse (*Rammelsberg*).

Si la dissolution dans laquelle on doit précipiter l'oxyde d'urane renferme d'autres bases (terres alcalines et même des alcalis), le précipité d'oxyde d'urane ammoniacal n'est pas pur de ces bases. Il faudra dès lors suivre les règles que nous donnerons dans le cinquième chapitre.

(*) *Chem. Centralblatt*, 1858, 859.

Il faudra toujours, pour contrôler la pureté et en même temps la composition de l'oxyde salin, le réduire à l'état de protoxyde (UrO) ; parfois *Péligot* a trouvé des proportions différentes d'oxygène dans l'oxyde salin. On fera cette réduction au moyen de l'hydrogène, comme cela est indiqué pour le cobalt (§ 111.) ; seulement on se rappellera que si l'on opère sur une quantité notable d'oxyde, la réduction n'est complète qu'à la condition de répéter plusieurs calcinations successives dans l'hydrogène, en remuant avant chacune avec un fil de platine. Pendant le refroidissement on activera le dégagement d'hydrogène pour éviter la peroxydation facile du protoxyde. Par une forte calcination au rouge on lui enlève aussi la propriété de s'enflammer à l'air. — Si l'on avait à réduire le résidu de l'évaporation d'une solution chlorhydrique, il faudrait chauffer d'abord très faiblement et longtemps dans le courant d'hydrogène pour éviter la volatilisation d'un peu de chlorure d'urane ; ensuite on élèverait graduellement la température. — L'oxyde d'urane peut se séparer de l'acide phosphorique en fondant la combinaison avec du cyanure de potassium et du carbonate de soude. En reprenant par l'eau l'acide phosphorique reste en dissolution et l'urane se sépare à l'état de protoxyde. C'est la méthode suivie par *Knopp* et *Arendt*.

L'oxyde salin d'urane, dont l'équivalent = 210,2 contient 178,2 d'urane et 32 d'oxygène, renferme sur 100 parties : 84,77 d'urane et 15,23 d'oxygène ; — le protoxyde pour 1 équivalent = 67,5 renferme 59,4 = Ur et 8 = O ou en centièmes 88,15 urane et 11,87 oxygène.

Suivant *Belohoubeck* (*), on peut doser volumétriquement l'urane en réduisant par le zinc la solution du sulfate ou de l'acétate ; cela se fait absolument comme pour le fer (§ 113. 3. a.). Comme on ne peut pas reconnaître à la couleur de la liqueur si la réduction est achevée, il faut laisser longtemps le zinc en contact avec la liqueur. Suivant *Belohoubeck*, il faut de un quart d'heure à une demi-heure, suivant la quantité. La solution de protoxyde d'urane additionnée d'eau et d'acide sulfurique est alors traitée jusqu'à coloration rouge par une solution de caméléon, dont la force ou le titre sera fixé comme il est dit au § 112. 2. La fin de l'opération se reconnaît très facilement.

D'après *Belohoubeck*, le dosage se ferait aussi bien dans les solutions chlorhydriques ; mais les expériences faites dans mon laboratoire démontrent que les mêmes inconvénients ne se présentent que dans le dosage du fer, surtout quand la quantité d'acide chlorhydrique est un peu notable (voir p. 236. γ .).

Comme pour transformer le protoxyde d'urane en peroxyde, deux équivalents du premier prennent un équivalent d'oxygène, c'est-à-dire autant que deux équivalents de protoxyde de fer, pour se changer en sesquioxyde, pour avoir le titre du caméléon en urane, quand on le connaît en fer, on n'a qu'à calculer 59,4 d'urane pour 28 de fer.

*) *Zeitschr. j. analyt. Chem.*, VI, 129.

CINQUIÈME GROUPE DES BASES

OXYDE D'ARGENT, OXYDE DE PLOMB, PROTOXYDE DE MERCURE, BIOXYDE DE MERCURE, OXYDE DE CUIVRE, OXYDE DE BISMUTH, OXYDE DE CADMIUM (PROTOXYDE DE PALLADIUM).

§ 115.

1. Oxyde d'argent.

a. DISSOLUTION. — Les composés d'argent insolubles dans l'eau et l'argent métallique seront dissous dans l'acide azotique, lorsque cela sera possible. En général il suffit de prendre l'acide étendu; pour le sulfure d'argent il faut qu'il soit concentré. On fera la dissolution dans un ballon. Les chlorure, bromure et iodure d'argent ne sont attaqués ni par l'eau, ni par l'acide azotique; pour mettre en dissolution l'argent que les deux premiers renferment, on les met dans l'eau, le mieux après les avoir fondus, avec un peu de cadmium pur, ou de zinc, ou de fer et de l'acide sulfurique étendu. La réduction achevée, on lave la boue d'argent d'abord avec de l'acide sulfurique étendu, puis avec de l'eau, et on la dissout enfin dans l'acide azotique. Cependant, pour en faire l'analyse, il n'est pas besoin, comme nous allons le voir, de faire dissoudre ces combinaisons.

b. DOSAGE. — On peut, d'après le § 82, doser l'argent à l'état de *chlorure*, de *sulfure*, de *cyanure* ou à l'état *métallique*. En outre on fait fréquemment usage de liqueurs titrées.

On peut changer en :

1. CHLORURE D'ARGENT. — Tous les composés d'argent sans exception.
2. SULFURE D'ARGENT, 3. CYANURE D'ARGENT. — Tous les composés d'argent solubles dans l'eau ou dans l'acide azotique.
4. ARGENT MÉTALLIQUE. — L'oxyde d'argent et quelques-uns de ses composés à acides facilement volatils; en outre les sels à acides organiques, et enfin les chlorure, bromure, iodure et sulfure d'argent.

La méthode 4. est la plus commode, quand on peut l'employer. La méthode 1. est la plus ordinaire; 2. et 3. servent le plus généralement pour séparer l'oxyde d'argent des autres bases.

Le dosage de l'argent par les liqueurs titrées, d'après le procédé de *Gay-Lussac*, se fait dans les ateliers des monnaies. — Le titrage d'après *Pisani* est surtout bon quand il n'y a que de très petites quantités d'argent. Nous décrirons dans le chapitre des spécialités le procédé de coupellation, à propos de l'analyse des galènes.

1. Dosage de l'argent à l'état de chlorure.

a. Par la voie humide.

On chauffe vers 70° dans un vase à précipité la solution d'argent assez étendue et additionnée d'un peu d'acide azotique, et en remuant constam-

ment on verse peu à peu de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Il faut éviter un excès d'acide chlorhydrique, dans lequel le chlorure d'argent n'est pas tout à fait insoluble. On continue de chauffer, en évitant l'action directe des rayons du soleil, jusqu'à ce que le précipité se dépose complètement. On verse le liquide clair surnageant sur un petit filtre, puis on y fait arriver tout le chlorure d'argent avec de l'eau chaude additionnée d'un peu d'acide azotique : on lave d'abord avec de l'eau acidulée avec de l'acide azotique, puis avec de l'eau chaude pure ; on sèche bien ; on fait tomber aussi complètement que possible le contenu du filtre sur un verre de montre ; on incinère le filtre dans un creuset de platine pas trop grand et pesé : comme les cendres renferment toujours un peu d'argent métallique, on les traite à chaud par un peu d'acide azotique, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on évapore à siccité avec précaution ; on verse maintenant dans le creuset tout le chlorure d'argent, en employant un pinceau fin pour détacher les dernières parcelles ; on chauffe avec précaution jusqu'à ce que la fusion commence sur les bords, on laisse refroidir et l'on pèse.

Pour retirer la masse fondue du creuset, sans altérer celui-ci, on place un petit morceau de fer ou de zinc sur le chlorure d'argent, on y verse un peu d'acide sulfurique étendu ou d'acide chlorhydrique. La réduction terminée, le creuset peut se nettoyer facilement.

Voir au § 82 les caractères du précipité. La méthode donne des résultats très exacts, autant toutefois qu'il n'y a pas dans la dissolution une trop grande quantité de sels, dans lesquels le chlorure d'argent serait un peu soluble. Voir § 82. Pour avoir une certitude à cet égard, il est bon avant de jeter les liquides clairs décantés de les essayer avec l'acide sulfurique.

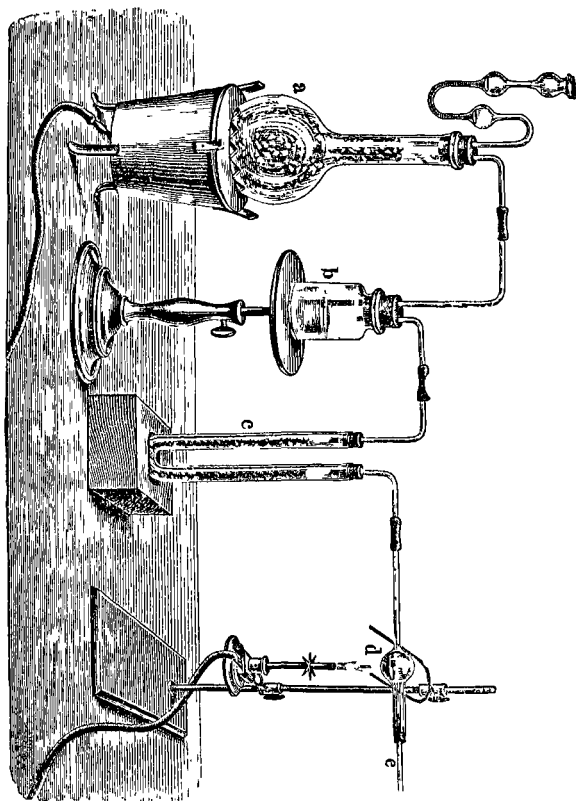
b. Par la voie sèche.

Cette méthode ne s'emploie guère que pour l'analyse du bromure et de l'iodeure d'argent, bien qu'on pourrait l'appliquer aux autres combinaisons. On place la combinaison à analyser dans la boule d'un tube à boule, on l'y fond, on pèse et l'on fait passer un courant très lent de gaz chlore pur et sec. On dispose l'appareil de la manière suivante (*fig. 83*) : *a* est un ballon d'où se dégage du chlore, *b* renferme de l'acide sulfurique concentré, *c* du chlorure de calcium, *d* est le tube à boule dans lequel est le bromure ou l'iodeure d'argent, *e* conduit le chlore au dehors ou dans un lait de chaux. Quand le courant de chlore a commencé depuis un certain temps, on chauffe à fusion le contenu de la boule, on l'y maintient environ un quart d'heure, en l'agitant deci delà. On enlève le tube, et après refroidissement on le tient incliné pour que l'air remplace le chlore et enfin on pèse. On fait de nouveau passer du chlore comme précédemment, on pèse de nouveau. Si le poids n'a pas changé, l'expérience peut être regardée comme terminée pour la plupart des cas. Si l'on voulait atteindre toute l'exactitude possible, on chaufferait encore une fois le chlorure d'argent jusqu'à la fusion, et pour chasser les traces de chlore qu'absorbe le chlorure fondu, on ferait passer dans le tube un courant lent d'acide carbonique pur et sec. Après refroidissement on incline le tube pour remplacer l'acide carbonique par l'air atmosphérique et l'on pèse.

2. Dosage de l'argent à l'état de sulfure.

On peut précipiter complètement l'argent de ses dissolutions acides, neutres ou alcalines par l'acide sulfhydrique et de ses dissolutions neutres et alcalines par le sulfhydrate d'ammoniaque : mais ce précipité ne se dépose rapidement et la liqueur ne s'éclaircit bien qu'autant que le liquide renferme

Fig. 85.



un peu d'acide libre (azotique par exemple) ou un sel comme un azotate alcalin. Pour de petites quantités d'argent on peut employer une dissolution d'acide sulfhydrique récemment préparée et parfaitement limpide ; pour des proportions un peu fortes d'argent, on fera passer dans la dissolution convenablement étendue et pas trop acide un courant de gaz hydrogène sulfuré lavé. La précipitation achevée et le précipité déposé à l'abri du contact de l'air, on le met sur un filtre pesé, puis on lave, on sèche à 100° et l'on pèse. Caractères du précipité § 82. Cette méthode bien conduite fournit

de bons résultats. — On aura soin pendant la filtration de préserver autant que possible du contact de l'air et d'opérer promptement, afin qu'il ne se sépare pas de soufre de l'acide sulphydrique, ce qui augmenterait le poids du sulfure d'argent. Si l'on craignait qu'il n'y eût un peu de soufre, on traiterait à plusieurs reprises par le sulfure de carbone le précipité desséché sur le filtre, jusqu'à ce que le liquide filtré ne laisse plus de résidu sur un verre de montre.

Il ne faut toutefois peser le sulfure d'argent que lorsqu'on s'est assuré qu'il n'est pas mélangé avec du soufre. Si le précipité renfermait du soufre, ce qui arriverait si la liqueur contenait de l'acide hypoazotique, du peroxyde de fer ou toute autre substance pouvant décomposer l'acide sulphydrique, il faudrait, d'après le conseil de *H. Rose* (*), le transformer en argent métallique. Pour cela on le met dans un creuset en porcelaine pesé, on ajoute les cendres du filtre et l'on chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène, en faisant usage de l'appareil décrit au § 108 (fig. 79). — Résultats exacts.

Si l'on n'avait pas cet appareil à sa disposition, on ferait tomber avec précaution, après le lavage complet, le précipité mélangé de soufre dans une capsule en porcelaine, en ayant soin de ne pas endommager le filtre, on chaufferait une ou deux fois avec une dissolution assez forte de sulfite de soude pur, puis on rejetterait sur le même filtre le sulfure d'argent débarrassé du soufre, on laverait bien et l'on pèserait [*J. Lowe* (**)]; ou bien on traite à une douce chaleur le sulfure d'argent avec les cendres du filtre par de l'acide azotique convenablement étendu et exempt de chlore jusqu'à complète décomposition (que le soufre non dissous paraisse avec sa couleur jaune pur), on filtre, on lave bien et on opère suivant 1.

3. Dosage de l'argent à l'état de cyanure.

On traite la dissolution neutre ou acide d'argent par le cyanure de potassium jusqu'à ce que le précipité formé soit de nouveau dissous : on ajoute alors de l'acide azotique en léger excès et l'on chauffe à une douce chaleur. Si la solution d'argent renfermait un acide libre, il faudrait la neutraliser par la lessive de potasse ou le carbonate de soude, avant de verser le cyanure de potassium. On rassemble sur un filtre pesé le cyanure d'argent qui se dépose, on lave, on sèche à 100° et l'on pèse. Caractères du précipité § 82. — Les résultats sont exacts.

4. Dosage à l'état d'argent métallique.

a. Par voie sèche :

Si l'on a de l'oxyde d'argent, du carbonate d'argent, etc., on les calcine tout simplement dans un creuset de porcelaine jusqu'à réduction complète. Avec les sels à acides organiques, il est bon de commencer la première action de la chaleur dans le creuset fermé; on enlève ensuite le couvercle et l'on chauffe plus fort jusqu'à la combustion complète du charbon. Caractères

(*) *Ann. de Pogg.*, CX, 159.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXVII, 75.

du résidu § 82. — Avec l'oxyde d'argent, etc., la méthode donne des résultats exacts. Avec les sels à acides organiques il n'est pas rare qu'on ait des nombres trop forts, à cause d'un peu de charbon qui reste dans l'argent réduit.

Si l'on voulait, au point de vue analytique, transformer le chlorure, le bromure ou le sulfure d'argent en argent métallique, il faudrait en chauffer au rouge un poids connu, dans un courant d'hydrogène sec et pur, jusqu'à ce que le poids ne varie plus. On peut chauffer dans un creuset en porcelaine ou dans un tube à boule. Dans le premier cas on se sert de l'appareil décrit au § 108 et représenté dans la figure 79 ; dans le second on monte un appareil analogue à celui de la figure 83 ; on remplace le flacon à chlore par un flacon à hydrogène pur et sec (§ 64. 14). — Après refroidissement on enlève le tube à boule, on l'incline pour que l'air remplace l'hydrogène et l'on pèse. Les résultats sont très exacts. — L'iodure d'argent ne peut pas se réduire par ce moyen.

b. Par voie humide.

On évapore d'abord la solution d'argent, en ajoutant de l'acide sulfurique si elle est azotique, comme c'est le cas le plus commun. On dissout le sulfate d'argent dans de l'eau chaude, on verse la solution dans un creuset de porcelaine pesé et l'on y plonge une baguette de cadmium. La réduction s'opère rapidement, le métal réduit se sépare facilement du cadmium, et se rassemble en une masse compacte. On chauffe celle-ci avec la liqueur acide tant qu'il se dégage de l'hydrogène, on lave par décantation avec de l'eau chaude, on sèche et l'on calcine. Résultats exacts [*A. Classen* (*)]. Le cadmium est préférable au zinc, parce que ce dernier en se dissolvant dans l'acide sulfurique étendu laisse parfois du plomb.

5. Dosage par les liqueurs titrées.

I. Méthode de Gay-Lussac.

Cette méthode que *Gay-Lussac* a substituée à l'essai par coupellation et a étudiée dans tous ses détails avec la plus scrupuleuse exactitude, a été également l'objet d'un travail sérieux de la part de *J. Mulder*. Je n'en parlerai ici qu'au point de vue de l'usage qu'on en peut faire dans un laboratoire de chimie, et je supposerai qu'on ne possède que les appareils de mesure ordinaires. Je ferai en sorte cependant dans ces conditions d'indiquer toutes les particularités signalées par *Mulder* et qui font de cette méthode la plus exacte de toutes celles qui procèdent par les liqueurs titrées.

a. Objets nécessaires.

a. Dissolution normale de sel marin. — On chauffe modérément au rouge du chlorure de sodium pulvérisé et chimiquement pur, soit du sel artificiel,

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V. 402. — Il résulte des expériences de *Stass* et des miennes que l'emploi du protochlorure de cuivre ammoniacal, proposé par *Millon* et *Commailles*, ne saurait être recommandé.

soit du sel gemme [il ne faut pas faire fondre (*)], et l'on dissout 5,4202 grammes dans l'eau distillée, de façon à faire un litre à 16°. 100 C.C. de cette dissolution renferment donc la quantité de sel équivalente à 1 gramme d'argent. — Cette dissolution sera conservée dans un flacon à l'émeri et agitée avant d'en faire usage.

β. *Dissolution normale décime* $\left(\frac{N}{10}\right)$ de sel. — On met 50 C.C. de la dissolution préparée en α. dans un flacon jaugé de 500 C.C., on remplit d'eau distillée jusqu'au trait et l'on agite. Chaque C.C. de cette liqueur correspond à 0,001 gr. d'argent. Les mesures doivent se faire à 16°. On la conserve comme en α.

γ. *Dissolution décime d'argent*. — On dissout 0,5 gr. d'argent chimiquement pur (**) dans 2 ou 3 C.C. d'acide azotique pur de densité 1,2 : on étend la dissolution avec de l'eau de façon à faire 500 C.C. de liqueur à 16°. — Chaque C.C. contient donc 0,001 gr. d'argent. — On gardera cette dissolution dans un flacon à l'émeri, et on la préservera de l'action de la lumière.

δ. *Fioles à essais*. — Ce sont des flacons en verre blanc, d'une contenance de 200 C.C. au moins, fermés avec des bouchons en verre à l'émeri fermant parfaitement et se terminant en pointe dans l'intérieur du flacon. On les place dans des boîtes noircies à l'intérieur, recouvrant les flacons jusqu'au col, et pour éviter toute action de la lumière on place par-dessus un couvercle noir.

b. Principe.

Lorsque l'on connaît la valeur d'une dissolution de sel, son titre, la quantité d'argent, par exemple 1 gramme, qu'elle peut précipiter à l'état de chlorure, on peut s'en servir pour doser une quantité inconnue d'argent. Car la quantité d'argent est proportionnelle à la quantité de la solution de sel employée pour la précipitation.

En cherchant si 1 équivalent de chlorure de sodium dissous dans l'eau précipite juste et complètement 1 équivalent d'argent dissous dans l'acide azotique, on trouve que cela n'arrive pas (**). Le liquide clair au fond du-

(*) Par la fusion le sel marin prend, lorsque la flamme agit sur lui, une réaction alcaline, parce que par l'action de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique, il se fait un peu d'acide chlorhydrique qui se dégage et un peu de carbonate de soude.

(**) Pour le préparer, *Stass* emploie la méthode suivante (*Recherches sur loi des proportions multiples*). On fait fondre l'azotate d'argent brut renfermant du cuivre (pour décomposer un peu d'azotate de platine qu'il pourrait contenir), on dissout dans l'ammoniaque étendue, on laisse reposer 48 heures, on filtre et on étend de façon que la liqueur ne renferme pas plus de 2 pour 100 d'argent. On ajoute un excès de sulfite d'ammoniaque (on détermine la quantité à ajouter par un essai préliminaire en petit : lorsqu'après avoir chauffé suffisamment la liqueur bleue est décolorée, on peut être certain d'avoir ajouté assez de sulfite d'ammoniaque). On chauffe au bain-marie vers 60° à 70°, ce qui fait précipiter tout l'argent sous forme de poudre métallique, on laisse refroidir et on lave par décantation avec de l'ammoniaque étendue, jusqu'à ce que la dernière eau de lavage ne renferme plus ni cuivre, ni acide sulfurique. On fait digérer pendant plusieurs jours la poudre d'argent avec de l'ammoniaque concentrée, on lave avec de l'eau et on fond avec du borax et de l'azotate de soude.

(***) En prenant du bromure de sodium ou de potassium au lieu du chlorure de sodium, la précipitation est complète avec une quantité équivalente d'argent, parce que

quel est le précipité donne un léger précipité aussi bien quand on y ajoute un peu de la dissolution de sel, que lorsqu'on y verse de la solution d'argent : c'est ce que *Mulder* a parfaitement et très exactement démontré. On ne peut donc pas calculer le titre d'une dissolution de sel, dans les sens que nous lui attribuons plus haut, d'après sa richesse en sel, en prenant 1 équivalent d'argent pour 1 équivalent de chlorure de sodium, mais il faut le fixer par l'expérience. *Mulder* a fait voir que dans ce cas la température et la concentration des liqueurs avaient de l'influence : ce que l'on comprend d'après l'action dissolvante de l'azotate de soude formé par double décomposition sur le chlorure d'argent. Dans la dissolution formée on doit regarder NaO , AzO^5 , — NaCl et AgO , AzO^5 comme dans un certain état d'équilibre. Si l'on ajoute NaCl ou AgO , AzO^5 , on trouble cet équilibre et il se dépose du chlorure d'argent.

Il résulte de cette intéressante remarque que si dans une dissolution d'argent on verse d'abord une dissolution concentrée de sel marin, puis à la fin on goutte à goutte une dissolution décime, juste ce qu'il faut pour qu'il ne se forme plus de précipité, l'addition de la solution décime d'argent formera un nouveau précipité léger; — et si l'on verse cette dernière goutte à goutte, jusqu'à ce que la dernière goutte ne fasse plus de trouble, alors la solution décime de sel donnera de nouveau un léger précipité. Si l'on compte le nombre de gouttes de l'une ou de l'autre dissolution décime qu'il faut pour passer d'une limite à l'autre, on trouve qu'il est le même. Supposons que nous ayons complètement titré avec la dissolution décime de sel et que nous ayons employé 20 gouttes (*) de la dissolution décime d'argent pour n'avoir plus de trouble ultérieur, il nous faudra de nouveau ajouter aussi 20 gouttes de solution normale décime de sel, pour atteindre le point où celle-ci ne réagit plus. Si au lieu de ces 20 gouttes on n'en verse que 10, on a atteint ce que *Mulder* appelle le point de neutralité, c'est-à-dire celui où la dissolution d'argent et celle de sel marin produisent des précipités également abondants de chlorure d'argent.

On peut dès lors choisir trois points comme indiquant la fin de la réaction : a. le moment où le sel marin cesse de précipiter l'argent, ou b. le point de neutralité, ou c. le point où la dissolution d'argent cesse de précipiter le chlorure de sodium. Quel que soit celui que l'on choisisse, il faut qu'il soit le même pour fixer le titre de la solution de sel et pour faire l'essai. La différence que l'on obtient si l'on choisit a. pour une opération et b. pour l'autre peut être, suivant *Mulder*, de 0,5 milligr. d'argent sur 1 gram. à la température de 16°; mais si l'on choisit une fois a. et l'autre fois c., comme on le faisait dans les premiers essais suivant *Gay-Lussac*, la différence peut monter à 1 milligramme.

Pour le but que nous nous proposons, il me semble plus commode de choisir une fois pour toutes le point a., c'est-à-dire celui où la dissolution de sel ne donne plus de précipité, et de ne jamais employer la disso-

le bromure d'argent n'est pas du tout soluble, comme le chlorure d'argent, dans le liquide surnageant (*Stass. Compt. rend.*, LXVII, 1107).

(*) 20 gouttes de l'instrument de *Mulder* représentent 1 C.C.

lution d'argent pour revenir. Si l'on a dépassé le point en ajoutant trop de solution décime de sel, il faut verser d'un coup 2 ou 3 centimètres cubes de solution normale décime d'argent. On atteint ensuite le point final en ajoutant de nouveau avec précaution la solution décime de sel et l'on retranche de la quantité d'argent calculée d'après l'essai celle que contiennent les centimètres cubes de solution décime d'argent ajoutés.

2. Manière d'opérer.

L'opération se partage en deux parties, ainsi que cela résulte de b. :
 α. on fixe le titre de la solution de sel ; β. on fait l'essai de l'alliage.

α. *Fixation du titre de la solution de sel.* — On pèse de 1^{er},001 à 1^{er},003 d'argent chimiquement pur, on le met dans une fiole à essai, on ajoute 5 centimètres cubes d'acide azotique chimiquement pur de densité 1,2 et en inclinant le col on chauffe la fiole sur un bain d'eau ou de sable, jusqu'à complète dissolution. En soufflant dans le flacon on en chasse les vapeurs nitreuses, on fait refroidir en plongeant dans une cuve d'eau à 16° et on laisse assez de temps pour que le liquide ait bien atteint cette température. Après avoir essuyé la fiole on la pose dans son enveloppe.

On remplit la pipette de 100 centimètres cubes avec la solution normale de sel marin, on fait couler son contenu dans la fiole, on ferme avec le bouchon à l'émeri mouillé avec de l'eau, on couvre le col du flacon avec son capuchon noir et l'on agite fortement sans s'arrêter, jusqu'à ce que tout le chlorure d'argent soit rassemblé et que le liquide soit devenu parfaitement limpide. — On débouche le flacon, on frotte le bouchon contre le goulot pour en enlever toutes les parcelles de chlorure d'argent, on le replace et, en agitant convenablement le liquide, on ramasse tout le chlorure qui pourrait être adhérent au haut des parois. Après avoir laissé reposer quelque temps, on débouche et d'une pipette donnant le dixième de centimètre cube on fait couler la solution normale décime de sel par petites portions, de telle façon que les gouttes tombent au bas du col de la fiole que l'on tient légèrement incliné. Si l'on a pesé, comme nous l'indiquons, de 1^{er},001 à 1^{er},003 d'argent, on peut commencer par verser la solution décime par 1/2 centimètre cube. Après chaque addition, on retire un peu le flacon de son enveloppe, on examine l'abondance du précipité, on agite jusqu'à ce que le liquide redevienne clair et l'on opère comme nous l'avons dit, avant d'ajouter une nouvelle portion de la liqueur salée. Plus le précipité formé est léger, moins on ajoute de sel marin ; à la fin on ne procède que par 2 gouttes et l'on a soin de lire la position du liquide dans la burette avant chaque addition. Si les deux dernières gouttes ne donnent plus de trouble, c'est la dernière lecture qui est la bonne.

Si par hasard on avait dépassé le point avant d'avoir pu noter exactement la quantité de la solution de sel, on ajoute 2 ou 3 centimètres cubes de la solution normale décime d'argent (on ajoutera la quantité d'argent au poids primitif sur lequel on opère) et l'on tâche d'atteindre exactement le point final de l'opération, par une addition judicieuse et faite avec précaution de la solution normale décime de sel.

Cela fait, on connaît la valeur chimique de la dissolution de sel; on la calcule alors pour 1 gr. d'argent.

Supposons que pour 1^{er},002 d'argent on ait employé 100 C.C. de solution concentrée de sel et 5 C.C. de la solution décime, cela fait 100,5 centimètres cubes de la première; nous poserons la proportion :

$$\begin{aligned} 1,002 \text{ argent} : 100,5 \text{ de solution salée} &= 1,000 : x \\ x &= 100,0998, \end{aligned}$$

ou bien sans inconvénients, $x = 100,1$. — Nous savons donc que 100,1 centimètres cubes de la dissolution concentrée de sel précipitent juste 1 gr. d'argent. Ce rapport servira à faire le calcul dans les essais, et il faudra le chercher de nouveau chaque fois que nous aurons à craindre que par quelque cause la concentration de la solution de sel soit changée.

β. *Essai d'un alliage*. — On pèse une quantité de l'alliage telle, qu'on y trouve environ 1 gr. d'argent et mieux quelques milligrammes de plus (pour les monnaies qui renferment 9 parties d'argent et 1 partie de cuivre, on prendra de 1^{er},115 à 1^{er},120) (*), on dissout dans une fiole à essais avec 5 à 7 centimètres cubes d'acide azotique et l'on opère exactement et en tous points comme dans la méthode α.

Supposons qu'on ait pris 1^{er},116 d'alliage et qu'outre 100 centimètres cubes de la solution de sel concentrée, on en ait employé 5 de la solution décime ou 0,5 de la première. La valeur de la solution salée étant celle que nous avons supposée plus haut, le calcul est simple; on écrira :

$$\begin{aligned} 100,1 \text{ de solution salée} : 1,000 \text{ d'argent} &= 100,5 : x \\ x &= 1,003996, \end{aligned}$$

ou sans erreur sensible 1,004.

On aurait pu arriver au même résultat de la façon suivante :

Pour précipiter l'argent dans l'alliage, il a fallu de la solution normale de sel.	100,5 C.C.
Pour 1 gramme d'argent il en faut.	100,1 C.C.
La différence.	0,4 C.C.

représente juste les milligrammes d'argent qui sont en plus que 1 gr., en admettant que 0,1 centimètre cube de la solution concentrée (= 1 centimètre cube de la solution décime) correspond à 1 milligramme d'argent. — Cela n'est pas rigoureusement exact sans doute, mais on voit qu'au cas actuel l'erreur est infiniment petite et peut parfaitement être négligée.

Pour appliquer exactement cette méthode, il faut déjà connaître d'une manière approchée le titre de l'alliage. Cela est facile dans l'essai des mon-

(*) Lorsqu'on pèse un alliage d'argent et de cuivre il faut toujours se rappeler que ceux qui ne correspondent pas à la formule Ag^3Cu^4 et par conséquent sont à $\frac{1,18167}{1000}$ de fin, ne sont jamais complètement homogènes; ainsi les lingots avec lesquels on bat les monnaies ont souvent à l'intérieur de 1,5 à 1,7 millièmes de plus d'argent que sur les bords. Il faudra donc pour les essais prendre des échantillons en différents points. Pour éviter complètement cette cause d'irrégularité, il faudrait faire fondre l'alliage et retirer un échantillon du milieu de la masse fortement agitée.

naies, mais pour les alliages quelconques il n'en est plus ainsi. Dans ce dernier cas, on fait précéder l'essai définitif d'un essai approximatif préliminaire. On pèse $1/2$ gr., ou 1 gr. pour les alliages pauvres, on dissout dans 3 à 6 C.C. d'acide azotique, puis à l'aide de la burette à pince on verse de la solution de sel, d'abord en assez grande quantité et à la fin par petites portions, jusqu'à ce que la dernière goutte (qu'on ne comptera pas) ne produise pas de trouble. On opère du reste en agitant comme plus haut. — Supposons qu'on ait pesé $0^r,5$ d'alliage et qu'il ait fallu 25 centimètres cubes de solution de sel, on trouve (en admettant le même titre pour les liqueurs que dans les exemples précédents) par la proportion :

$$100,1 \text{ de solution salée} : 1,000 \text{ argent} = 25 : x,$$

que dans $0^r,5$ d'alliage il y a $0^r,2497$ d'argent, ou que 1 gr. d'alliage contient $0^r,4995$ d'argent. On pèsera donc pour faire l'essai $2^r,008$. Bien entendu maintenant que pour les dissoudre il faudra non plus 5, mais 10 centimètres cubes d'acide azotique. — Lorsqu'on ne tient pas à avoir la plus grande rigueur dans l'analyse, l'essai préliminaire bien conduit peut déjà donner des résultats dont l'approximation varie entre $1/500$ et $1/1000$.

Pour les alliages contenant du soufre et pour ceux qui outre l'or et l'argent renferment encore un peu d'étain, *Levol* (*) emploie pour dissoudre l'essai environ 25 gr. d'acide sulfurique concentré. On fait dissoudre par ébullition et après le refroidissement on opère comme il a été dit. — Toutefois l'acide sulfurique concentré ne dissout pas tout l'argent quand la proportion de cuivre est un peu considérable; dans ce cas *Mascazzini* (**) traite d'abord l'essai, qui outre l'or peut contenir de petites quantités de plomb, d'étain et d'antimoine, par le moins possible d'acide azotique, tant qu'il se dégage encore des vapeurs rutilantes; il ajoute ensuite de l'acide sulfurique concentré, il fait bouillir jusqu'à ce que l'or se soit déposé à l'état compact, il ajoute de l'eau froide, puis enfin prend le titre. — Si l'argent renferme du mercure, la méthode est inexacte, parce que le chlorure d'argent entraîne avec lui du bichlorure de mercure. Quand la proportion de mercure est faible, on évite l'erreur, d'après *Levol*, en ajoutant de l'acétate d'ammoniaque (25 C.C. d'ammoniaque et 9 C.C. d'acide acétique dans un essai). Suivant *Debray* (***), l'acétate alcalin décompose le bichlorure de mercure et maintient la pureté du chlorure d'argent. Si la proportion de mercure est notable, l'addition de l'acétate alcalin ne suffit pas pour l'exactitude des résultats, et *Debray* conseille de chasser le mercure, en maintenant pendant un quart d'heure l'essai dans un petit creuset chauffé dans un moufle à gaz. La présence d'autres métaux volatils, comme le zinc, n'a pas d'inconvénients.

(*) *Ann. de chim. et de phys.*, 5^e série, XLIV, 317.

(**) *Chem. Centralblatt.*, 1857, 300.

(***) *Compt. rend.*, LXX, 849.

II. Méthode de Pisani (*).

Cette méthode repose sur les faits suivants. Si dans une dissolution neutre et très étendue d'azotate d'argent on verse une dissolution d'iodure d'amidon, il se forme de l'iodure d'argent et de l'hypo-iodite d'argent. La coloration bleue disparaît et en ajoutant de plus en plus du réactif, la couleur persiste quand tout l'azotate d'argent est transformé comme nous venons de l'indiquer. La quantité de la solution d'iodure d'amidon est proportionnelle à la quantité d'azotate d'argent. On pourra donc, en prenant le titre de ce liquide ioduré avec un poids connu d'argent, doser facilement l'argent, à condition que dans la dissolution d'argent il n'y aura pas d'autre substance capable de décomposer l'iodure d'amidon. Outre les agents ordinaires de décoloration de ce dernier réactif, nous pourrions citer les sels suivants : les sels de protoxyde et de bioxyde de mercure, de protoxyde d'étain, d'oxyde d'antimoine, de protoxyde de fer et de manganèse, les arsénites, ainsi que le chlorure d'or : les sels de plomb et de cuivre sont sans action.

Pour préparer l'iodure d'amidon, on broie intimement 2 grammes d'iode avec 15 grammes d'amidon et 6 gouttes d'eau et dans un ballon on chauffe au bain-marie le mélange humide, jusqu'à ce que la couleur d'abord bleu violacé soit passée au gris bleuâtre foncé (environ une heure). On fait digérer l'iodure d'amidon ainsi formé dans l'eau, et il s'y dissout complètement en produisant un liquide noir bleuâtre foncé.

Pour en prendre le titre, on le fait agir sur 10 centimètres cubes d'une solution neutre d'azotate d'argent contenant 1 gramme d'argent pur par litre, en ayant soin d'ajouter avant à la liqueur d'argent un peu de carbonate de chaux pur préparé par précipitation. La concentration de la dissolution d'iodure d'amidon est convenable, quand pour 10 centimètres cubes de la solution d'argent il faut 50 à 60 centimètres cubes d'iodure. Lorsqu'on verse celui-ci dans le liquide argentifère la couleur bleue disparaît d'abord promptement et le liquide devient jaunâtre à cause de l'iodure d'argent. On cesse de verser du réactif aussitôt que le liquide devient vert bleuâtre. Ce point est facile à saisir et une erreur de 0,5 centimètre cube a peu d'importance à cause de la faiblesse de la liqueur d'iode : cela ne correspond qu'à environ 0^{es},0001 d'argent. Le carbonate de chaux, en neutralisant les acides libres, permet de reconnaître très facilement le changement de couleur. — Pour analyser un alliage d'argent et de cuivre, on en dissout 0^{es},5 dans l'acide azotique, on étend à 100 centimètres cubes pour diminuer la coloration due au cuivre, on sature 5 centimètres cubes de ce liquide avec du carbonate de chaux et l'on verse l'iodure d'amidon jusqu'à l'apparition de la coloration. Ou bien on détermine très approximativement la proportion d'argent dans 2 centimètres cubes de la dissolution, on précipite ensuite dans 50 centimètres cubes la plus grande partie de l'argent (environ 99 pour 100) avec une dissolution titrée d'iodure de potassium, et dans le liquide, sans filtrer, on titre le reste de l'argent avec l'iodure d'amidon. Quand la quantité d'argent à doser dépasse 0^{es},020, il vaut mieux suivre cette dernière marche. — Si l'on avait du plomb avec de l'argent dans l'azo-

(*) *Annal. des Mines*, X, 85. — *Jahresber. von Liebig und Kopp*, 1856, 719.

tate, il faudrait d'abord précipiter le plomb avec l'acide sulfurique, filtrer, ajouter le carbonate de chaux pour neutraliser les acides, filtrer encore une fois, s'il s'est fait un précipité, ajouter un peu plus de carbonate de chaux, puis enfin l'iodure d'amidon. — Les dissolutions trop étendues doivent être concentrées, afin que l'on n'ait toujours à opérer que sur 50 à 100 centimètres cubes. — La méthode est recommandable et surtout très propre à évaluer les petites quantités d'argent. Elle m'a donné dans ce dernier cas des résultats très concordants et très satisfaisants.

Au lieu d'une dissolution d'iodure d'amidon titrée, on peut aussi bien prendre une dissolution titrée d'iode dans de l'iodure de potassium et ajouter de l'empois (*Field*) (*); cependant avec cette liqueur il faut éviter la présence des substances qui décomposent l'iodure de potassium avec dépôt d'iode.

H. Vogel (**) a modifié la méthode de *Pisani* pour la rendre surtout applicable au dosage de l'argent dans les liquides servant en photographie. A la solution d'argent qui peut contenir de l'acide libre, on ajoute de l'acide azotique contenant de l'acide azoteux (qu'on prépare en mêlant 1000 grammes d'acide azotique de densité 1,2 avec un gramme de sulfate de protoxyde de fer), puis de l'empois d'amidon et enfin une solution titrée d'iodure de potassium jusqu'à coloration bleue. Cela ne peut arriver que quand tout l'argent est précipité partie en iodeure, partie en iodate. La précipitation repose sur les deux réactions suivantes : $KI + AgO, AzO^s = KO, AzO^s + AgI$, et $6.I + 6.AgO, AzO^s + 6.HO = AgO, IO^s + 5.AgI + 6.HO, AzO^s$. Il en résulte que dans tous les cas 1 équivalent d'iode correspond à 1 équivalent d'argent. *Vogel* choisit la solution d'iodure de façon que 1 centimètre cube corresponde à 0,01 gramme d'argent, c'est-à-dire qu'il dissout 16,611 grammes d'iodure de potassium pur et sec de façon à faire 1000 centimètres cubes de liqueur. — Il résulte d'un essai que j'ai fait que la méthode, avantageuse pour la rapidité d'exécution, laisse à désirer sous le rapport de l'exactitude : car, pour la même quantité de solution d'argent, il faut des quantités d'iodure de potassium fort différentes, suivant la proportion des deux liqueurs qui agissent l'une sur l'autre et surtout suivant la concentration et la quantité d'acide azotique libre : cela dépend évidemment de la formation de l'iodate d'argent, qui n'est pas complètement insoluble dans la liqueur acide.

III. Méthode fondée sur l'action du chlorure de sodium sur l'azotate d'argent en présence du chromate de potasse.

Cette méthode étant l'inverse du dosage du chlore, nous en parlerons au sujet de ce dernier (§ 111. b. a.).

§ 116.

2. Oxyde de plomb.

a. DISSOLUTION. — Il y a peu de composés de plomb solubles dans l'eau. La plupart de ceux qui sont insolubles, ainsi que l'oxyde de plomb et le plomb métallique, sont dissous par l'acide azotique étendu. Si l'on fait

(*) *Chem. News*, II, 17.

(**) *Pogg. Ann.*, CXXIV, 547. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 227.

usage d'acide trop concentré, la décomposition et la dissolution sont incomplètes, parce que l'azotate de plomb étant insoluble dans l'acide azotique concentré, les parties de la substance d'abord attaquées enveloppent le reste et le préservent de l'action ultérieure de l'acide. Voir au § 83 la solubilité du chlorure de plomb et du sulfate. Pour l'analyse de ces composés il n'est pas nécessaire de les dissoudre préalablement ainsi que nous allons bientôt le voir. — L'iodure de plomb se dissout avec dépôt d'iode lorsqu'on le chauffe avec de l'acide azotique de concentration moyenne. Le chromate de plomb ne se dissout sans décomposition que dans la lessive de potasse; il vaut mieux pour les analyses le transformer en chlorure de plomb (voir plus bas).

b. DOSAGE. — Le plomb peut se doser à l'état d'oxyde, de sulfate, de chromate, de sulfure, de chlorure, d'oxyde de plomb + du plomb métallique, de plomb métallique, et enfin on peut employer des liqueurs titrées.

On peut transformer en :

1. OXYDE DE PLOMB :

a. *Par précipitation* : Les sels de plomb solubles dans l'eau et ceux qui y sont insolubles, mais dont les acides sont éliminés par l'acide azotique.

b. *Par calcination* : α . Les sels de plomb à acides minéraux volatils ou facilement décomposables. — β . Les sels de plomb à acides organiques.

2. SULFURE DE PLOMB :

Tous les sels de plomb dissous.

3. SULFATE DE PLOMB :

a. *Par précipitation* : les sels insolubles dans l'eau, solubles dans l'acide azotique et dont les acides ne peuvent pas être éliminés de la dissolution.

b. *Par évaporation* : α . Tous les oxydes du plomb et les sels à acides volatils. — β . Beaucoup de composés organiques de plomb.

4. CHROMATE DE PLOMB :

Les composés de plomb solubles dans l'eau ou dans l'acide azotique.

5. CHLORURE DE PLOMB :

Le chromate.

6. OXYDE DE PLOMB + PLOMB.

Beaucoup de composés organiques de plomb.

7. PLOMB MÉTALLIQUE :

Les oxydes et la plupart des sels, — les composés de plomb avec le chlore, le brome et l'iode.

En outre le plomb peut se doser par les liqueurs tirées, mais rarement avec quelque avantage.

Nous venons d'indiquer pour les divers composés de plomb les formes qu'il faut leur donner au point de vue de l'analyse : ce n'est pas à dire cependant qu'on ne puisse appliquer l'une ou l'autre méthode aux composés spécialement indiqués pour une méthode particulière : par exemple toutes les combinaisons désignés en 1. peuvent aussi être transformées en sulfate et souvent il vaut mieux précipiter à l'état de sulfure de plomb les composés solubles.

Le chlorure, le bromure et l'iodure de plomb se décomposent par ébullition avec du carbonate de soude : en faisant passer dans la liqueur refroidie un courant d'acide carbonique, on précipite les moindres traces de plomb qui auraient pu passer en dissolution dans le liquide. — Les oxydes supérieurs du plomb se changent en oxyde ordinaire par une simple calcination, ce qui donne un moyen de les analyser et de les dissoudre. On peut aussi les dissoudre très facilement sans calcination préalable, en les traitant par l'acide azotique étendu avec addition d'un peu d'alcool. — L'analyse du sulfate et du chromate de plomb sera encore traitée quand nous nous occuperons des acides correspondants.

1. Dosage de plomb à l'état d'oxyde.

a. Par précipitation.

A la dissolution modérément étendue on ajoute du carbonate d'ammoniaque en léger excès, puis un peu d'ammoniaque caustique, on chauffe légèrement, on laisse refroidir et l'on filtre quelque temps après à travers du papier fin. On lave avec de l'eau pure, on laisse sécher, on met le précipité sur un verre de montre et l'on fait brûler dans un creuset en porcelaine pesé le papier du filtre débarrassé autant que possible du précipité. Après refroidissement on humecte les cendres avec un peu d'acide azotique, on laisse évaporer, on chauffe légèrement au rouge : après refroidissement on ajoute tout le carbonate de plomb dans le creuset, et l'on chauffe modérément au rouge jusqu'à ce que tout le carbonate soit changé en oxyde. Caractères du précipité et du résidu § 83. Les résultats sont très satisfaisants ; seulement en général un peu trop faibles. La perte provient de ce que le carbonate de plomb n'est pas complètement insoluble, surtout dans les liquides qui renferment trop de sels ammoniacaux (Exp. n° 42. b.).

b. Par calcination.

On calcine les combinaisons telles que le carbonate, l'azotate, dans un creuset en porcelaine jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids. Il faut avoir soin de bien dessécher l'azotate avant d'élever la température au degré voulu pour la calcination, sans quoi on aurait des pertes produites par la décrépitation du sel. — Nous indiquerons dans ce paragraphe, au n° 6, comment on oxyde les sels à acides organiques.

2. Dosage du plomb à l'état de sulfure.

Le plomb peut être complètement précipité à l'état de sulfure par l'acide

sulphydrique dans les dissolutions neutres, acides ou alcalines, ou par le sulphydrate d'ammoniaque dans les dissolutions neutres ou alcalines. Fréquemment, surtout pour les séparations, on fait usage de la précipitation dans les liqueurs acides. Dans ces circonstances on évite et un trop grand excès d'acide et l'élévation de la température. Le premier nuit à la complète précipitation (§ 83. f.), la seconde favoriserait la dissolution du sulfure de plomb déjà précipité. — Pour s'assurer de la complète précipitation on cherche avant de filtrer si un essai du liquide clair, surnageant le précipité, ne se trouble plus quand on le mélange avec une quantité relativement considérable d'une dissolution saturée d'acide sulphydrique.

Si la liqueur ne contient ni acide chlorhydrique, ni chlorure métallique, le sulfure de plomb est pur. On le sépare alors par filtration, on le lave avec de l'eau froide et on le dessèche : cela fait, on le met avec les cendres du filtre dans un creuset de porcelaine, on y ajoute un peu de soufre en poudre, on chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène jusqu'à ce qu'on ait un poids constant, on laisse refroidir dans le courant d'hydrogène et l'on pèse. Voir pour l'appareil § 108. 2. fig. 79, et pour les caractères du résidu § 83. f. — Les résultats sont très bons (*H. Rose*). Si l'on n'a chauffé qu'au rouge faible, le sulfure de plomb renferme un peu plus de soufre que ne l'indique la formule PbS ; si l'on chauffe trop fort, le sulfure commence à se volatiliser et il se forme aussi un sous-sulfure avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Il n'est pas bon de dessécher ce précipité à 100° (§ 83. f.).

Si le liquide précipité contenait de l'acide chlorhydrique ou un chlorure, le sulfure de plomb serait mélangé de chlorure de plomb, qui ne se transformerait pas, même en faisant bouillir avec du sulphydrate d'ammoniaque. En traitant ce précipité comme il est dit plus haut, on aurait bien du sulfure pur, mais il y aurait une perte par suite de la volatilisation du chlorure de plomb. Il faut alors décomposer le précipité avec de l'acide chlorhydrique concentré, évaporer la solution à siccité, dissoudre le résidu en le chauffant avec une dissolution concentrée d'acétate de soude et, après avoir étendu d'eau, verser la solution de plomb en remuant dans un excès d'une dissolution concentrée d'hydrogène sulfuré. Si l'on préfère, on pourra peser directement le chlorure de plomb obtenu après l'avoir chauffé à 200° (*Finkener*) (*).

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

a. Par précipitation.

α. A la dissolution, qui ne doit pas être trop étendue, on ajoute un léger excès d'acide sulfurique pur de concentration moyenne, on y mélange le double de son volume d'esprit-de-vin, on laisse déposer quelques heures, on filtre, on lave avec de l'alcool, on sèche et l'on calcine d'après la méthode indiquée au § 53. On peut, en prenant des précautions, faire la calcination dans un creuset de platine, mais il est plus prudent de faire usage d'un creuset en porcelaine mince. — On observera en outre les recommandations faites plus haut 1. a.

(*) TRAITÉ D'ANAL. CHIMIQ. de *H. Rose*, 6^e édition publiée par *Finkener*, p. 952.

β. Dans le cas où l'on ne pourrait pas ajouter d'alcool, on ajoute un assez grand excès d'acide sulfurique, on filtre le précipité après l'avoir laissé longtemps déposer, on le lave avec de l'eau additionnée d'un peu d'acide sulfurique, on chasse ensuite le liquide acide par un lavage répété avec de l'esprit-de-vin et l'on achève comme plus haut.

Si la liqueur contient de l'acide azotique, il vaudra mieux, aussi bien en opérant suivant α. que suivant β., après l'addition de l'acide sulfurique, évaporer au bain-marie jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit chassé, sans quoi la précipitation ne serait pas complète. — Si la liqueur renferme de l'acide chlorhydrique ou un chlorure, il se précipite du chlorure de plomb avec le sulfate. Il faudra alors ou bien évaporer le liquide avec un excès d'acide sulfurique et chauffer le résidu jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs d'acide sulfurique, pour être certain d'avoir chassé tout l'acide chlorhydrique, ou bien, quand on aura mis le précipité avec les cendres du filtre dans le creuset, on humectera avec de l'acide sulfurique concentré, on évaporerait ensuite celui-ci, puis on chaufferait au rouge et l'on obtiendrait ainsi du sulfate de plomb pur (*Finkener*)(*).

Caractères du précipité § 83. En opérant d'après α., la méthode donne de bons résultats; ils sont un peu moins exacts (un peu trop faibles) d'après β., mais cependant encore satisfaisants si l'on prend bien toutes les précautions indiquées. — Si l'on néglige d'ajouter un excès convenable d'acide sulfurique, le plomb ne sera pas complètement précipité, par exemple en présence de sels ammoniacaux, et si on lave avec de l'eau pure, il se dissout des traces notables du précipité.

b. Par évaporation.

α. On place la substance pesée dans une petite capsule également pesée, on dissout dans de l'acide azotique faible, on ajoute un léger excès d'acide sulfurique moyennement étendu et l'on évapore d'abord à une douce chaleur, à la fin au-dessus de la lampe, jusqu'à ce que tout l'excès d'acide sulfurique soit chassé. Lorsqu'il n'y a pas de substances organiques, on peut faire l'opération dans une capsule de platine; dans le cas contraire, on choisira une capsule en porcelaine légère. Les résultats sont très exacts quand l'évaporation est faite avec soin.

β. Pour transformer en sulfate les combinaisons organiques de plomb, on leur ajoute dans un creuset en porcelaine un excès d'acide sulfurique concentré pur, on évapore avec soin en fermant bien le creuset jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique soit chassé; on chauffe au rouge et l'on pèse. Si par une seule évaporation le résidu n'était pas tout à fait blanc, on l'humecterait de nouveau avec de l'acide sulfurique et l'on recommencerait l'opération. Les résultats sont exacts, mais en général il y a toujours une légère perte, parce que l'acide sulfureux et l'acide carbonique qui se dégagent entraînent facilement des traces de sel.

4. Dosage à l'état de chromate.

On verse dans la dissolution acidulée nettement par de l'acide acétique

(*) TRAITÉ D'ANALYSE de H. Rose.

un excès de bichromate de potasse; on ajoute, s'il y a de l'acide azotique libre, assez d'acétate de soude pour qu'à la place de l'acide azotique libre il y ait de l'acide acétique: on laisse déposer à une douce chaleur, on filtre à travers un filtre desséché à 100° et pesé; on lave avec de l'eau, on sèche à 100° et l'on pèse. — On peut aussi calciner le précipité d'après le § 53, en ayant soin de ne laisser presque pas de chromate de plomb après le filtre et de ne pas trop élever la température. — Propriétés du précipité § 93. 2. Résultats exacts (Exp. n° 68).

5. Dosage à l'état de chlorure.

Dans quelques cas on dose le plomb à l'état de chlorure en ajoutant à la dissolution un excès d'acide chlorhydrique, concentrant fortement au bain-marie, traitant le résidu par de l'alcool absolu additionné d'un peu d'éther, laissant déposer, filtrant et lavant avec de l'esprit-de-vin contenant de l'éther. On peut ou bien sécher le chlorure de plomb à 100°, et alors on le rassemble sur un filtre séché à 100° et pesé, ou le traiter avec précaution d'après le § 53. Dans ce dernier cas on fait usage d'un creuset en porcelaine: on a soin qu'il ne reste presque pas de chlorure de plomb après le filtre et l'on n'élève pas la température jusqu'au rouge, mais seulement jusqu'à environ 200°.

6. Dosage à l'état d'oxyde de plomb + plomb.

On chauffe très doucement, dans une petite capsule en porcelaine pesée, la combinaison organique de plomb (1 à 2 gr.) et l'on fait agir la chaleur d'abord sur les bords de la capsule, de façon que la décomposition commençant par un côté se propage peu à peu et lentement. Lorsque toute la masse est décomposée, on chauffe plus fortement, jusqu'à ce qu'on ne distingue plus de parcelles qui brûlent lentement et que le résidu paraisse un mélange d'oxyde de plomb et de globules de plomb exempts de charbon. On le pèse, on le chauffe ensuite avec de l'acide acétique jusqu'à dissolution complète de l'oxyde, ce qui se fait facilement; on lave par décantation, on chauffe pour chasser l'eau et l'on pèse le résidu de plomb métallique. En retranchant celui-ci du poids total primitif, on aura la quantité d'oxyde qui se trouvait dans le premier résidu. On calcule le poids de métal correspondant et l'on a ainsi la quantité totale de plomb renfermée dans la combinaison.

Dans cette méthode il y a deux choses auxquelles il faut faire attention: d'abord il faut conduire la décomposition fort lentement, autrement par la combustion rapide du charbon et de l'hydrogène de la combinaison aux dépens de l'oxygène de l'oxyde de plomb, il y aurait une élévation de température assez forte pour que du plomb se volatilise en vapeurs visibles; — ensuite il faut qu'il ne reste pas du tout de charbon, ce que l'on reconnaîtra facilement après le traitement par l'acide acétique. En négligeant le premier point on aurait un résultat trop faible, tandis qu'en négligeant le second, le résultat serait trop fort. Du reste la méthode est simple et donne de bons résultats, quand on la conduit avec soin.

Dulk a introduit les modifications suivantes à ce procédé, indiqué pour la première fois par *Berzelius*. On calcine légèrement la combinaison dans

un creuset de porcelaine couvert, jusqu'à complète carbonisation de la matière organique; on enlève le couvercle et l'on remue avec un fil de fer. La masse rougit, il se forme un mélange de plomb et d'oxyde de plomb, qui peut aussi contenir du charbon. On place alors quelques morceaux d'azotate d'ammoniaque récemment fondu dans le creuset, qu'on a retiré du feu et qu'on couvre aussitôt. Le sel fond, oxyde le plomb et le transforme en partie en azotate. On chauffe le creuset au rouge, jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus de vapeurs rutilantes, et l'on pèse l'oxyde obtenu. Par ce procédé rapide on est certain que tout le charbon est brûlé et l'on s'épargne une pesée. — Les résultats sont tout à fait satisfaisants.

7. Dosage du plomb à l'état de plomb métallique.

a. On peut analyser l'oxyde de plomb et la plupart de ses composés, tels que le sulfate, le phosphate, mais non pas le chromate et difficilement le sulfure, en les fondant à l'aide d'une lampe ordinaire dans un creuset fermé en porcelaine émaillée, avec quatre à cinq fois leur poids de cyanure de potassium préparé d'après le procédé de *Liebig*. Après refroidissement on traite par l'eau, on sépare rapidement la solution du plomb réduit, on lave celui-ci d'abord avec de l'eau, puis avec de l'alcool étendu, enfin avec de l'alcool concentré, on sèche et l'on pèse. Quelquefois on trouve avec la poudre de plomb quelques grains arrondis, généralement petits. Après la pesée on dissout le plomb dans l'acide azotique étendu chaud. S'il y a un résidu (provenant de l'émail du creuset), il faudrait le peser et le retrancher du poids trouvé pour le métal (*H. Rose*) (*).

b. Dans les sels de plomb solubles, aussi bien que dans les sels insolubles, surtout dans le chlorure et le sulfate, on peut précipiter le plomb par le zinc ou le cadmium. A cet effet on chauffe au bain-marie le composé de plomb avec de l'eau et un peu d'acide chlorhydrique et l'on y ajoute un morceau bien propre de zinc pur (soluble sans résidu dans l'acide chlorhydrique) ou de cadmium. La réduction commence aussitôt; de temps en temps on détache avec une baguette en verre le plomb qui, en se déposant, recouvre le zinc et, s'il le faut, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique. Si le zinc débarrassé de plomb reste longtemps brillant ou si un essai du liquide limpide ne précipite plus par l'acide sulfhydrique ou ne se colore pas, l'opération est terminée. On enlève le zinc ou le cadmium, on décante le liquide, on lave le plomb spongieux rapidement et complètement par décantation. Il faudra laver avec de l'eau de fontaine, parce que l'eau distillée dissout des traces de plomb. Pour combattre l'effet de l'eau ordinaire sur les solutions salines de zinc ou de cadmium, on ajoutera à cette eau un peu de teinture de bois de Campêche, puis assez d'acide sulfurique très-étendu pour faire passer juste au jaune la coloration rouge. Comme le plomb spongieux lavé ne peut pas se dessécher sans qu'il se forme de l'oxyde hydraté, on peut, ou bien après dessiccation de 150 à 200° peser le mélange de plomb et d'oxyde, puis doser ce dernier volumétriquement suivant 8.c. et calculer le poids d'oxygène qu'on retranchera du poids total; ou bien on dissout

(*) *Pogg. Ann.*, XCI, 104.

dans l'acide azotique et l'on dose le plomb à l'état de sulfate suivant 3. b. Stolba (*).

8. Dosage du plomb par les liqueurs titrées (**).

Bien qu'on ne manque pas de principes sur lesquels on puisse baser un procédé de dosage volumétrique du plomb, il n'y a cependant pas de bonne méthode pratique, c'est-à-dire de méthode simple et exacte, applicable en général ou au moins à la plus grande partie des cas. Il faudra donc mieux le plus souvent préférer l'analyse en poids à celle par les liqueurs titrées dans le dosage du plomb. Je ne vois pas du tout l'avantage que l'on retire, sous le rapport de la promptitude de l'opération et de l'exactitude, à remplacer une légère calcination et une pesée par le dosage volumétrique d'un précipité qu'il a fallu laver et obtenir pur. — Aussi je me contenterai d'indiquer rapidement les procédés volumétriques qui me paraissent les meilleurs et je ne dirai rien des autres.

- a. On précipite le plomb à l'état d'oxalate avec l'acide oxalique, mais non pas avec l'oxalate d'ammoniaque : la solution doit être neutre et ne renfermer aucun sel alcalin, surtout aucun sel ammoniacal : le précipité étant bien lavé, on le dissout dans l'acide azotique, on ajoute de l'acide sulfurique et l'on dose l'acide oxalique dans la liqueur avec le permanganate de potasse (§ 137) (Hempel).
- b. Dans la solution azotique de l'oxyde de plomb on verse de l'ammoniaque ou du carbonate de soude, tant que le précipité se dissout juste encore par l'agitation : on ajoute de l'acétate de soude en quantité pas trop faible et l'on verse avec une burette graduée une solution de bichromate de potasse (14,761 gr. par litre), jusqu'à ce que le précipité commence à se déposer rapidement. Alors on met sur une soucoupe en porcelaine un certain nombre de gouttes d'une solution neutre d'azotate d'argent et l'on ne fait plus couler le chromate de potasse que par deux ou trois gouttes à la fois, en remuant avec soin après chaque addition. Quand le liquide s'est éclairci, ce qui arrive en quelques secondes, on en prend une goutte qu'on porte sur une goutte de l'azotate d'argent. S'il y a un léger excès de chromate de potasse, il est aussitôt annoncé par une coloration rouge bien nette : le chromate de plomb précipité n'a pas d'action sur la solution d'argent. Comme il faut ajouter un léger excès de chromate de potasse pour pouvoir essayer la réaction finale, il faut retrancher 0,1 C.C. du volume total employé. Chaque centimètre cube de la solution de chromate de potasse correspond à 0,0207 gr. de plomb. — Si la liqueur prenait déjà une teinte jaune avant la production de la réaction avec le sel d'argent, c'est qu'il manquerait de l'acétate de soude. Dans ce cas on ajoutera d'abord davantage de ce dernier sel, puis 1 C. C. d'une dissolution contenant 0,0207 de plomb dans 1 C.C. : on continuera l'opération comme plus haut, seulement on retranchera 1 C.C. du nombre des C.C. de la solution de chromate, à cause du C.C. de la solution de plomb ajouté. — S'il y a du

(*) Journ. f. prakt. Chem., CI, 150.

(**) Voir la note 8 à la fin du volume.

fer, il faut le peroxyder; il faut aussi éliminer d'abord les métaux dont les chromates sont insolubles (*H. Schwarz*) (*).

- c. On précipite le plomb d'après 1. a., on lave le carbonate de plomb (dont la composition importe peu ici), on le dissout dans un volume connu d'acide azotique normal (§ 215), on ajoute une dissolution neutre de sulfate de soude, qui précipite le plomb à l'état de sulfate et donne une quantité équivalente d'azotate de soude, on dose avec la potasse normale l'acide azotique encore libre, et l'on obtient par la différence avec le volume primitif d'acide la proportion de ce dernier combiné à l'oxyde de plomb. 1 C.C. d'acide azotique normal correspond à 0^{gr},1055 de plomb. — On peut aussi déterminer la quantité d'acide azotique libre, en ajoutant à la liqueur, placée sur un fond noir, une solution normale de carbonate de soude (55,04 grammes de sel anhydre dans un litre, jusqu'à ce qu'on puisse saisir un léger trouble permanent: on retranchera les C.C. de la solution de carbonate de soude, du nombre des C.C. de la solution normale d'acide azotique. — Les résultats sont bons. (*F. Mohr*.)

§ 117.

3. Protoxyde de mercure.

a. DISSOLUTION. Le protoxyde de mercure et la plupart de ses composés peuvent se dissoudre à l'aide de l'acide azotique étendu. Il ne faut pas faire agir la chaleur, car il faut éviter tout ce qui pourrait peroxyder le protoxyde. — S'il ne s'agit que de mettre le mercure en dissolution, il vaut mieux chauffer la substance avec de l'acide azotique, laisser l'action se produire assez longtemps, ajouter goutte à goutte un peu d'acide chlorhydrique et laisser digérer à une douce chaleur, jusqu'à ce qu'on ait une dissolution limpide, qui contient tout le mercure à l'état de peroxyde et de perchlorure. Il faut éviter avec soin de chauffer la dissolution jusqu'à l'ébullition ou de l'évaporer, parce qu'il y aurait du bichlorure entraîné par la vapeur d'eau.

b. DOSAGE. — Si l'on ne parvient pas à faire la dissolution de telle façon qu'elle soit complètement exempte de peroxyde, et si dès lors on est forcé de transformer tout le mercure en bioxyde, on dose ce dernier d'après le § 118; mais si l'on a préparé une dissolution pure de protoxyde, on peut déterminer la quantité de ce dernier en se basant sur l'insolubilité du protochlorure de mercure et faire usage des pesées ou des liqueurs titrées. Le procédé décrit au § 118. 1. a. pour doser le mercure peut naturellement s'appliquer aussi aux composés de protoxyde.

1. Dosage à l'état de protochlorure.

À la dissolution fortement étendue et froide on ajoute une dissolution de chlorure de sodium tant qu'il se forme encore un précipité, on laisse celui-ci déposer, on le recueille sur un filtre pesé, on sèche à 100° et l'on

(*) *Dingl. polyt. Journ.*, CLXIX, 284.

pèse. Caractères du précipité § 84. Résultats exacts. — Si la dissolution de protoxyde de mercure renferme beaucoup d'acide azotique libre, on commence par en neutraliser la plus grande partie avec du carbonate de soude.

2. Dosage volumétrique.

On a proposé beaucoup de méthodes par les liqueurs titrées pour doser le protoxyde de mercure : j'indiquerai les meilleures.

Dans la dissolution froide on verse de la dissolution normale décime de chlorure de sodium (§ 141. b. a.), jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipité, puis on en verse un léger excès, on filtre, on lave bien, en faisant en sorte toutefois de ne pas employer trop d'eau de lavage, on ajoute au liquide quelques gouttes d'une solution de chromate neutre de potasse, et assez de carbonate de soude pur pour que la liqueur soit jaune clair, puis avec la dissolution d'argent (141. b. a.) on détermine la quantité de sel qui reste (par conséquent l'excès qu'on a ajouté primitivement) et on a ainsi ce qu'il a fallu de chlorure de sodium pour précipiter le mercure. Pour 1 équivalent NaCl il faut 1 équivalent Hg²O; par conséquent 1 centimètre cube de solution normale décime de sel correspond à 0^{sr},0208 de protoxyde de mercure. Les résultats sont exacts, mais la méthode n'offre pas d'avantages sur les pesées, à cause des filtrations et des lavages (*F. Mohr*). Comme on le voit, on pourrait fort bien combiner en un seul les deux procédés 1. et 2. a.

- b. On précipite la dissolution de protoxyde de mercure avec le chlorure de sodium d'après 1. (nous dirons au § 118. 2. comment il faudrait procéder s'il y avait en même temps du bioxyde), en faisant l'opération dans un flacon bouché à l'émeri, on filtre après dépôt, on lave, on perce le filtre, et avec la fiole à jet on fait tomber le précipité dans le flacon où sont restés des flocons de protochlorure de mercure qu'on a lavés. On ajoute une suffisante quantité d'iodeure de potassium avec de la dissolution titrée d'iode (pour 1 gramme de protochlorure de mercure environ 2,5 d'iodeure de potassium et 100 centimètres cubes de solum $\frac{N}{10}$ d'iode) (§ 146. 2), on ferme et l'on agite jusqu'à ce que le précipité ait disparu ($Hg^2Cl + 3.KI + I = 2(HgI, KI) + KCl$) : comme l'iode domine, la liqueur a une teinte brune. On verse maintenant une dissolution d'hyposulfite de soude (24^{sr},808 par litre) équivalente à la solution normale décime d'iode, jusqu'à ce que la coloration ait disparu et que le liquide soit limpide comme de l'eau, on le verse dans un ballon jaugé, on étend d'eau jusqu'au trait, on agite et dans une partie aliquote du liquide on détermine, en ajoutant de l'empois d'amidon, l'excès d'hyposulfite de soude avec la solution normale décime d'iode. Après avoir rapporté au tout ce résultat obtenu avec la partie, on ajoute les quantités d'iode employées, on en retranche celle annulée par l'hyposulfite de soude et l'on calcule à l'aide de la différence la quantité

de mercure, 1 équivalent d'iode correspondant à 1 équivalent de Hg^2Cl . Les résultats sont satisfaisants (*Hempel*) (*).

§ 118.

4. Bioxyde de mercure.

a. **Dissolution.** Le bioxyde de mercure et ses composés insolubles dans l'eau seront dissous dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide azotique, suivant les circonstances. On chauffera le bisulfure de mercure avec de l'acide chlorhydrique auquel on ajoutera de l'acide azotique ou du chlorate de potasse jusqu'à dissolution complète; mais on le dissout encore plus facilement en le mettant en suspension dans de la lessive étendue de potasse et en y faisant passer un courant de chlore (*H. Rose*). — Quand on évapore au bain-marie une solution de bichlorure de mercure, il y a de ce sel qui est entraîné par la vapeur d'eau; il ne faut pas oublier cette circonstance quand on dissout des composés mercuriels. C'est pour cette raison que le procédé de dosage du mercure indiqué par *Vohl* (**) donne des résultats tout à fait faux, et *F. Mohr* ainsi que *R. Rieth*, dans leurs traités d'analyses volumétriques, n'ont pas assez tenu compte de cette cause d'erreur.

b. **Dosage.** D'après le § 84 on peut peser le mercure à l'état métallique, et à l'état de *protochlorure*, de *bisulfure* ou de *bioxyde*; dans les séparations on le dose fréquemment par la perte de poids produite par la calcination au rouge. — On peut aussi faire usage des liqueurs titrées.

On peut lui donner les trois premières formes dans presque tous les cas; — le dosage à l'état d'oxyde n'est possible que pour les combinaisons du protoxyde ou du bioxyde avec l'acide azotique. — Les méthodes par le protochlorure ou le bisulfure ont en général un avantage sur celles qui ramènent le mercure à l'état métallique. — Les procédés volumétriques ne peuvent s'employer que dans des circonstances fort restreintes.

1. Dosage à l'état de mercure métallique.

On peut le faire de deux façons.

a. Par voie sèche.

On choisit un tube en verre difficilement fusible, fermé à un bout, long de 45 centimètres et d'environ 12 millimètres de diamètre. On introduit d'abord un mélange de bicarbonate de soude et de craie en poudre sur une longueur de 6 centimètres, puis une couche de chaux caustique anhydre pure, par-dessus un mélange intime du composé de mercure à analyser avec un excès de chaux calcinée, ensuite de la chaux en poudre avec laquelle on a lavé le mortier employé à faire le mélange précédent, en outre une couche de chaux pure et enfin un tampon peu serré d'asbeste pur. Cela fait, on étire le tube à la lampe en recourbant la pointe à angle obtus. — Les manipulations sont les mêmes que pour les analyses organiques, nous n'entrerons donc ici dans aucun détail.

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CX, 176.

(**) *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCIV, 270.

Le tube étant ainsi préparé, on forme un petit canal le long de l'arête supérieure en le frappant à plat contre la table, on le place dans la fourneau à combustion et l'on plonge la pointe dans un ballon contenant de l'eau de façon que le niveau de l'eau affleure seulement l'extrémité du tube.

La figure 84 explique clairement la disposition : *a-b* renferme le mélange

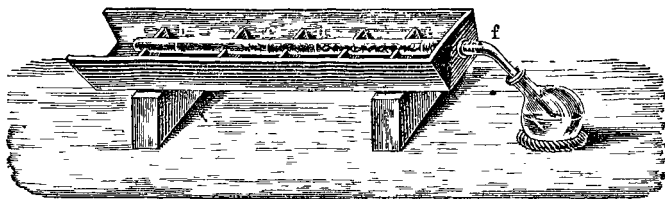


Fig. 84.

devant fournir l'acide carbonique, *b-c* l'autre mélange, *c-d* la chaux employée au lavage. *d-e* une couche de chaux pure et *e-f* le tampon d'amiante.

On entoure le tube, comme dans les analyses organiques, avec des charbons ardents en les plaçant graduellement de *c* vers *a*; à la fin de l'opération on chasse les dernières traces de vapeur de mercure en chauffant la partie *b-a*, qui doit produire le dégagement d'acide carbonique : puis, pendant que le tube est encore rouge, on coupe la partie effilée en *f*, on lave complètement avec la fiole à jet en recevant l'eau dans le ballon, on réunit par agitation les gouttelettes de mercure provenant de sa distillation, on décante après un repos suffisant l'eau claire qui surnage, on verse le mercure dans un petit creuset en porcelaine, on absorbe l'eau en excès avec du papier à filtre, et enfin on sèche sous une cloche à côté de l'acide sulfurique jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids. Il ne faut pas faire usage de la chaleur. Propriétés du mercure § 84. — Pour les combinaisons sulfurées, on remplace le mélange de bicarbonate de soude et de craie par de la magnésite, pour éviter la vapeur d'eau qui pourrait donner naissance à de l'hydrogène sulfuré. — Le biiodure de mercure n'est pas complètement décomposé par la chaux. Si l'on voulait l'analyser par la voie sèche, il faudrait substituer à la chaux de la tournure fine de cuivre métallique (*H. Rose*) (*).

L'exactitude des résultats dépend du soin que l'on met à diriger l'opération. — Il n'y a rien de plus parfait que le procédé peut-être un peu compliqué qu'ont employé *Erdmann* et *Marchand* pour déterminer le poids atomique du mercure et celui du soufre; je renvoie à ce sujet au travail original : je rappellerai seulement ici que la distillation se faisait dans un courant d'acide carbonique et que le mercure était recueilli dans un appareil à boule pesé, dont la partie opposée à celle par où arrivait le courant était remplie de feuilles d'or, pour arrêter toute trace de vapeur de mercure.

(*) *Ann. Pogg.*, CX, 516.

On peut, comme l'a fait *Kœnig* (*), appliquer cette méthode à l'analyse des amalgames.

b. Par voie humide.

Dans un ballon bien propre, et mieux encore qu'on vient de laver avec une lessive chaude de potasse, on précipite la dissolution additionnée d'acide chlorhydrique libre, exempte d'acide azotique, avec une dissolution limpide et récemment préparée de protochlorure d'étain, sans acide chlorhydrique libre : on ajoute le sel d'étain en excès, on fait bouillir un instant, on ferme et on laisse refroidir.

On sépare par décantation le liquide devenu clair après un repos suffisamment prolongé : le mercure se rassemble le plus souvent en globules ; on le lave par décantation, d'abord avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique, puis à la fin avec de l'eau pure, et l'on en détermine la quantité comme en a.

Si les gouttelettes de mercure ne se sont pas rassemblées en une masse unique, on décante la solution claire, on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu additionné de quelques gouttes de protochlorure d'étain, on fait bouillir un instant et cela suffit presque toujours pour obtenir le résultat que l'on cherche. — Caractères du mercure § 84.

Au lieu de protochlorure d'étain on peut se servir d'autres agents réducteurs, par exemple l'acide phosphoreux, en chauffant à l'ébullition.

Cette méthode ne donne de bons résultats que lorsqu'on la pratique avec beaucoup de précautions. En général on obtient trop peu.

2. Dosage à l'état de protochlorure.

Suivant *H. Rose* (**), à la dissolution de mercure (qui peut contenir de l'acide azotique, mais doit être alors fortement étendue), on ajoute de l'acide chlorhydrique et un excès d'acide phosphoreux (obtenu en abandonnant du phosphore à l'air humide), on laisse reposer 12 heures à froid, ou à une légère chaleur inférieure dans tous les cas à 60°, puis on filtre sur un filtre pesé : le mercure est complètement transformé en protochlorure, on lave à l'eau chaude, on sèche à 100° et l'on pèse. Les résultats sont très satisfaisants.

3. Dosage à l'état de bisulfure.

On précipite la dissolution de mercure étendue, additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, avec de l'eau saturée d'acide sulfhydrique et limpide : ou bien, quand on opère sur des quantités un peu considérables, on fait passer un courant d'acide sulfhydrique gazeux ; on filtre après avoir laissé déposer un instant, on lave rapidement avec de l'eau froide, on sèche à 100° et l'on pèse. Les résultats sont très satisfaisants.

Si par quelque circonstance, par exemple par la présence d'un sel de peroxyde de fer, de chlore libre ou tout autre, le précipité devait contenir du soufre libre, on étalerait le filtre sur une lame de verre, on chasserait le

(*) *Journ. f. practk. Chem.*, LXX, 64.

(**) *Ann. Pogg.*, CX, 520.

précipité avec la fiole à jet dans une capsule en porcelaine et on le chaufferait quelque temps avec une dissolution assez concentrée de sulfite de soude. Pendant ce temps on aurait séché un peu le filtre sur la lame en verre, on le replacerait dans l'entonnoir, on y verserait le liquide surnageant au-dessus du précipité, on renouvelerait le traitement par le sulfite de soude, on rassemblerait de nouveau sur le filtre le précipité débarrassé du soufre, on sécherait et l'on pèserait. Résultats très bons (*J. Lowe*) (*).

Si la quantité de soufre mêlé au sulfure n'est pas trop considérable, on peut, après avoir bien lavé le précipité avec de l'eau et l'avoir bien desséché, le traiter plusieurs fois avec du sulfure de carbone, jusqu'à ce que quelques gouttes du liquide qui passe s'évaporent sans résidu sur un verre de montre.

Caractères du bisulfure de mercure, § 84.

4. Dosage à l'état de bioxyde.

S'il s'agit de doser le mercure dans des combinaisons de ses oxydes avec les acides de l'azote, on peut très bien le faire, d'après *Marignac*, en faisant passer le métal à l'état de bioxyde. — On chauffe le sel dans un tube à boule dont une extrémité, tirée en pointe, plonge dans l'eau, tandis que l'autre est en rapport avec un gazomètre, au moyen duquel on fait arriver un courant d'air sec pendant tout le temps que l'on chauffe. On obtient ainsi facilement la décomposition du sel sans atteindre la température à laquelle l'oxyde lui-même est décomposé.

5. Dosage par les liqueurs titrées.

a. On précipite le mercure à l'état de protochlorure suivant 2. et l'on traite celui-ci lavé d'après le § 117. 2. b.

b. Suivant *Liebig* (**). La méthode repose sur ce que le phosphate de soude précipité de la dissolution d'azotate de bioxyde de mercure, mais non pas de celle du bichlorure, du phosphate de bioxyde de mercure sous forme de flocons blancs qui deviennent bientôt cristallins; en outre le chlorure de sodium dissout de nouveau avec facilité ce précipité, tant qu'il n'est pas encore à l'état cristallin, parce qu'il se forme du phosphate de soude et du bichlorure de mercure. Si donc on connaît la quantité de chlorure de sodium nécessaire pour dissoudre le phosphate de mercure, on en pourra déduire le poids de ce dernier métal, car 1 équivalent de NaCl dissout 1 équivalent d'oxyde de mercure (sous forme de phosphate).

α. *Dissolution de sel marin.* On peut parfaitement faire usage de la dissolution normale décime. Chaque centimètre cube contenant 0^{gr},005850 de chlorure de sodium correspond à 0^{gr},01080 de HgO.

β. *Préparation de la dissolution de bioxyde de mercure.* On comprend, d'après ce que nous avons dit, que la dissolution ne doit renfermer aucune combinaison de chlore, de brome ou d'iode, et contenir tout le

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXVII, 75.

(**) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CVII, 97 et CX, 177.

mercure à l'état de bioxyde; il faut aussi qu'elle soit convenablement étendue pour que l'opération réussisse. Suivant *Liebig*, il est bon que l'essai ne contienne pas plus de 0^{sr},2 de bioxyde environ dans 10 C.C. — Si dans un essai préliminaire on a reconnu que la liqueur est trop concentrée, on l'étendra suffisamment pour procéder à l'opération définitive. — La dissolution ne doit contenir aucun métal étranger et pas trop d'acide libre; il y a suffisamment de ce dernier quand, après l'addition de la quantité de phosphate de soude qu'on verse de suite, le mélange n'a plus de réaction acide. Si la liqueur est trop acide, on y met du carbonate de soude jusqu'à ce qu'il se précipite un sel basique que l'on redissout avec une ou deux gouttes d'acide azotique.

- γ. *Manière d'opérer.* On peut procéder de deux façons, qu'il est bon d'employer toutes deux, car l'une donnant un résultat un peu trop fort, l'autre un résultat un peu trop faible, en les combinant les erreurs se compensent.

MÉTHODE I. On mesure 10 C.C. de la solution de mercure, on les verse dans un vase à précipité, on ajoute 3 ou 4 centimètres cubes d'une dissolution saturée de phosphate de soude et l'on fait couler de suite, avant que le précipité ait le temps de passer à l'état cristallin, la dissolution de sel jusqu'à ce que le précipité disparaisse; à la fin on ajoute le sel avec précaution.

Supposons qu'on ait employé 20,5 C.C. de solution normale de sel marin, on mesure alors (**MÉTHODE II**) 20,5 C.C. nouveaux de cette dissolution de sel marin, on y ajoute 3 ou 4 C.C. de sulfate de soude, et l'on verse dans le mélange à l'aide d'une burette graduée la même dissolution de mercure jusqu'à ce qu'un précipité permanent commence à se former. Si l'on a dû employer pour cela 10,25 C.C. de la solution de mercure, on dira que $20,5 + 20,5 = 41$ C.C. de la dissolution de sel correspondent à $10 + 10,25 = 20,25$ C.C. de la dissolution de mercure. Comme 1 C.C. de la solution de sel marin équivaut à 0,01080 grammes de bioxyde de mercure, les 20,25 C.C. du sel de mercure analysés contenaient donc $0,0108 \times 41 = 0,4428$ grammes de HgO.

L'opération ainsi conduite donne des résultats très concordants, ainsi que *Liebig* s'en est assuré par de nombreux essais; par exemple, on a obtenu 0,1878 gramme au lieu de 0,1870, — 0,174 gramme au lieu de 0,1748, — 0,1668 gramme au lieu de 0,1664, etc. Mais ce procédé est fort limité dans ses applications.

C'est pour cette raison que je ne m'étendrai pas ici sur la modification apportée à cette méthode par *F. Mohr*, et qui consiste à remplacer le phosphate de soude par le prussiate rouge de potasse.

c. Quant à la méthode de *Personne* (*), qui consiste à ajouter une solution de bichlorure de mercure à une solution titrée d'iodure de potassium jusqu'à ce qu'il se forme un léger trouble permanent d'iodure de mercure, je renvoie à la critique que j'en ai faite dans le *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 581.

(*) *Journ. de Pharm. et de Chim.*, XLIII, 477

§ 119.

5. Oxyde de cuivre.

a. DISSOLUTION. — Beaucoup de combinaisons de bioxyde de cuivre sont solubles dans l'eau. Le cuivre métallique se dissout le mieux dans l'acide azotique. L'oxyde de cuivre et ses sels insolubles dans l'eau peuvent se dissoudre dans les acides azotique, chlorhydrique ou sulfurique. On traite le sulfure de cuivre par l'acide azotique fumant, ou bien on le chauffe avec l'acide azotique étendu jusqu'à ce que le soufre séparé ait une couleur jaune pur. On peut activer considérablement l'action de l'acide étendu par l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique ou de chlorate de potasse.

b. DOSAGE. — On peut, d'après le § 85, peser le cuivre à l'état de *métal*, d'*oxyde* ou de *protosulfure*. On lui donne la forme d'oxyde soit par une précipitation directe à cet état, soit par calcination, soit par une précipitation antérieure à l'état de sulfure; — le dosage à l'état de protosulfure est fréquemment précédé d'une précipitation sous forme de bisulfure ou de sulfocyanure. Outre ces procédés d'analyses en poids, on peut appliquer des méthodes par des liqueurs titrées ou aussi des méthodes indirectes.

On peut transformer en

1. BIOXYDE DE CUIVRE :

a. *Par précipitation directe à cet état* : tous les sels de cuivre solubles dans l'eau, ainsi que les sels insolubles dont les acides peuvent être éliminés par la dissolution dans l'acide azotique, autant qu'il n'y a pas de matière organique fixe en présence.

b. *Par précipitation après une calcination préalable de la substance* : les sels énumérés en a., quand ils sont mélangés à une matière organique non volatile; par conséquent, tous les sels de cuivre à acides organiques fixes.

c. *Par calcination* : les oxysels à acides volatils ou facilement décomposables par la chaleur (carbonate, azotate).

2. MÉTAL :

L'oxyde de cuivre dans toutes les dissolutions qui sont exemptes d'autres métaux précipitables par le zinc ou par le courant électrique, en outre tous les composés oxygénés du cuivre.

3. PROTOSULFURE DE CUIVRE :

L'oxyde de cuivre dans tous les cas où il ne sera pas mélangé avec d'autres métaux précipitables par l'acide sulfurique, l'hyposulfite de soude ou le sulfocyanure de potassium.

De ces différentes méthodes, le dosage à l'état de sulfure est très bon à employer dans les laboratoires : celui par le cuivre métallique est fort commode et applicable surtout dans les établissements métallurgiques. Quant aux procédés volumétriques, les uns sont bons pour les opérations techni-

ques, les autres quand il s'agit de mesurer de petites quantités. — Pour les usages techniques, on peut encore citer les procédés colorimétriques de *Haine, Hubert, Jacquelin, A. Müller, etc.* Tous reviennent à comparer une dissolution de cuivre ammoniacale de richesse inconnue à une dissolution semblable d'un titre connu (*).

La méthode indirecte de dosage du cuivre de *Levol*, qui repose sur la diminution de poids d'une lame de cuivre, qu'on laisse en contact jusqu'à décoloration avec une solution ammoniacale de cuivre à l'abri du contact de l'air, est longue et donne de faux résultats (*Philipps***, *Erdmann****); la dernière remarque s'applique aussi au procédé indirect de *Runge*, qui consiste à faire bouillir dans un ballon, avec une lame de cuivre d'un poids connu et un peu d'acide chlorhydrique libre, la dissolution de cuivre exempte d'acide azotique et de peroxyde de fer, et de mesurer après la décoloration la perte de poids de la lame.

1. Dosage à l'état de bioxyde.

a. Par précipitation directe à l'état de bioxyde.

On met dans une capsule en platine ou en porcelaine la dissolution de cuivre, assez étendue, *neutre* ou *acide*, on la chauffe jusqu'au commencement d'ébullition, on y ajoute de la lessive pure un peu étendue de soude ou de potasse tant qu'il se forme un précipité, on maintient encore quelques minutes à une température voisine de l'ébullition, on laisse déposer un instant, on verse le liquide sur un filtre, on ajoute de l'eau au précipité, on chauffe jusqu'à l'ébullition, on laisse encore déposer, et l'on recommence les mêmes opérations deux ou trois fois. A la fin, on jette tout le précipité sur le filtre, on le lave parfaitement avec de l'eau chaude, on sèche et l'on chauffe au rouge dans un creuset de platine d'après le § 53, en n'employant que la simple lampe à gaz et non le chalumeau. Après avoir fortement chauffé au rouge, en évitant l'action réductrice du gaz sur l'oxyde, et après avoir réuni les cendres du filtre au contenu du creuset, on laisse refroidir sous le desiccateur et l'on pèse.

Si des parcelles d'oxyde de cuivre étaient tellement adhérentes aux parois de la capsule qu'il ne fût pas possible de les détacher par un moyen purement mécanique (ce qui n'arrive généralement pas quand on suit exactement la méthode indiquée plus haut), on les dissoudrait dans quelques gouttes d'acide azotique après avoir bien lavé la capsule, et l'on évaporerait la dissolution ainsi obtenue sur l'oxyde qui est dans le creuset; seulement, s'il y avait trop de liquide, il faudrait naturellement commencer par en réduire considérablement le volume par une concentration préalable.

Caractères du précipité § 55. Cette méthode bien conduite donne des résultats parfaitement exacts.

(*) Comme ce serait s'éloigner du but de cet ouvrage que de s'occuper de ces méthodes jusqu'à un certain point analogues aux essais d'argent par la pierre de touche, je renvoie à ce sujet au colorimètre complémentaire de *A. Müller*, Chemnitz, 1834, et à l'art de l'essayeur de *Bodemann*, par *Kerl*, page 222. Voir aussi *Dehm* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 218) et *G. Bischof* (*Idem.*, VI, 439).

(**) *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXI, 208.

(***) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXV, 21.

En ne suivant pas rigoureusement les règles prescrites, on peut obtenir des nombres trop forts ou trop faibles. Si la dissolution primitive est concentrée, tout l'oxyde de cuivre ne se précipite pas, — si l'on ne lave pas avec beaucoup de soin avec de l'eau chaude, le précipité retient de l'alcali, — on trouve un poids trop grand, si avant la pesée on laisse le précipité calciné exposé quelque temps à l'air, etc. ; — au contraire, le poids est trop faible si l'on calcine le précipité avec le filtre ou sous l'action des gaz réducteurs, parce qu'il se forme du protoxyde. — Si l'on craignait qu'il y ait eu réduction plus ou moins forte du bioxyde, on humecterait avec un peu d'acide azotique, on évaporerait avec soin à siccité et l'on chaufferait fortement en élevant graduellement la température.

Il faudra *toujours* essayer le liquide filtré avec de l'acide sulfhydrique pour s'assurer qu'il ne contient plus de cuivre. Si, malgré toutes les précautions prises, ce réactif donnait une coloration brune ou un précipité, il faudrait l'attribuer à la présence de quelque matière organique. Alors on concentre par évaporation le liquide filtré et les eaux de lavage, on les acidule, on précipite par l'acide sulfhydrique, on filtre, on incinère le filtre, on le chauffe avec de l'acide azotique, on étend d'eau, on filtre, on concentre, on précipite avec la lessive de potasse, et l'on filtre l'oxyde obtenu avec la quantité primitive. — Il ne faudra jamais oublier de chauffer avec de l'eau chaude l'oxyde de cuivre après qu'il aura été pesé, afin de s'assurer qu'il n'a pas de réaction alcaline et qu'il n'a pas retenu de sel alcalin. Si cela n'était pas, il faudrait épuiser l'oxyde avec de l'eau chaude, le chauffer de nouveau au rouge et le peser une seconde fois. Enfin on dissout l'oxyde dans l'acide chlorhydrique pour chercher s'il ne renfermerait pas des traces de silice dont il faudra tenir compte.

Si l'on n'avait pas une solution de potasse ou de soude assez pure, on pourrait, suivant *Gibbs* (*), précipiter avec du carbonate de soude : seulement la précipitation ne sera complète que si la dissolution ne renferme pas plus de 1 gramme de cuivre par litre, si l'on n'ajoute le carbonate alcalin qu'en très léger excès et si l'on fait bouillir au moins une demi-heure. Par là le précipité d'abord vert bleuâtre deviendra vert foncé, grenu et se laissera bien laver.

L'oxyde de cuivre peut être aussi précipité d'une dissolution *ammoniacale* par la potasse ou la soude. On opère en général comme plus haut. Après la précipitation, on chauffe jusqu'à ce que le liquide au milieu duquel est le précipité soit complètement incolore, et l'on filtre aussi rapidement que possible. Si on laissait le liquide se refroidir avec le précipité, un peu de ce dernier pourrait se redissoudre, ce qui occasionnerait une perte.

b. Par précipitation à l'état d'oxyde après une calcination préalable de la substance.

On chauffe dans un creuset de porcelaine jusqu'à complète décomposition de la matière organique, on dissout le résidu dans l'acide azotique étendu, on filtre si c'est nécessaire et l'on opère suivant a.

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXI, 103

c. Par calcination.

On chauffe le sel à décomposer dans un creuset de platine ou de porcelaine d'abord lentement, puis peu à peu on élève la température au rouge vif et l'on pèse le résidu. Comme le nitrate de cuivre en se décomposant décrépite fortement, il vaut mieux le mettre dans un petit creuset en platine fermé, que l'on place dans un plus grand également fermé et l'on calcine. Les résultats sont exacts quand on opère avec précaution. — Les sels de cuivre à acides organiques se transforment aussi en oxyde par une simple calcination; seulement le premier résidu obtenu, renfermant du protoxyde, devra être chauffé au rouge avec du bioxyde de mercure pur (ne laissant pas de résidu à la calcination).

Ce moyen vaut mieux que celui qui consiste à humecter plusieurs fois avec de l'acide azotique en évaporant et calcinant chaque fois: on ne peut guère, en opérant ainsi, éviter des pertes à cause des décrépitations.

2. Dosage à l'état de cuivre métallique.

a. Par précipitation avec le zinc ou le cadmium.

La méthode qui consiste à précipiter le cuivre par le fer ou le zinc et à le peser à l'état métallique a été appliquée il y a longtemps; voir le *Traité d'analyse chimique de Pfaff*. Altona, 1822 II. 269 (*), où l'on indique les raisons pour lesquelles le zinc est préférable à l'emploi de l'acide sulfurique pour reconnaître si la précipitation est achevée.

Cette méthode, employée depuis bien des années dans mon laboratoire avec les meilleurs résultats, doit se faire de la manière suivante d'après mes propres expériences.

On met dans une capsule en platine pesée d'avance la dissolution de cuivre exempte d'acide azotique, qu'on en aura par conséquent débarrassée par une évaporation préalable avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, on étend si c'est nécessaire avec de l'eau: on y met un petit morceau de zinc soluble sans résidu dans l'acide chlorhydrique et l'on ajoute, s'il le faut, assez d'acide chlorhydrique pour qu'il se produise un dégagement modéré d'hydrogène. Si ce gaz se produisait en trop grande abondance, parce qu'il y aurait trop d'acide, il faudrait ajouter encore un peu d'eau. On couvre la capsule avec un verre de montre, qu'on lavera ensuite en recevant l'eau dans la capsule. Le cuivre commence aussitôt à se précipiter, la plus grande partie sous forme d'un dépôt solide sur le platine, l'autre sous forme de masse spongieuse rouge — surtout si la dissolution de cuivre est concentrée. La chaleur favorise et active la réaction, mais elle n'est pas nécessaire; seulement il faut qu'il y ait toujours assez d'acide libre pour que le dégagement d'hydrogène ait lieu. Au bout d'environ une heure ou deux tout le cuivre est déposé. On le reconnaît avec certitude à ce qu'un essai de la liqueur n'est plus coloré en brun par l'acide sulfurique dissous dans l'eau. On s'assure ensuite que tout le zinc est dissous, en

(*) Je cite cette source, parce que c'est à tort que l'on indique la précipitation du cuivre par le fer comme la méthode de *Kerl*, et l'emploi du zinc comme le procédé de *Mohr*. Je dis cela à propos du travail de *F. Mohr* dans les *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCVI, 213, et du *Traité de l'art de l'essayeur de Bodemann*, par *Kerl*, page 220

tâtant d'abord avec une petite baguette en verre s'il n'y a plus de grains métalliques durs, et si l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique ne produit pas un nouveau dégagement d'hydrogène. Quand on est certain d'avoir obtenu ce résultat, on comprime le cuivre avec un agitateur en verre, on décante le liquide clair, ce qui se fait sans difficulté, on lave plusieurs fois et promptement par décantation avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus trace d'acide chlorhydrique. On verse l'eau autant qu'on peut, on lave la capsule avec de l'alcool concentré, on la met dans une étuve chauffée à 100° et on la pèse après refroidissement avec le cuivre parfaitement sec. Si l'on n'a pas de capsule en platine, on peut parfaitement opérer dans un creuset en porcelaine ou une petite capsule en verre, seulement il faut un peu plus de temps, parce que la réaction ne sera plus facilitée par l'action galvanique du platine et du zinc : de plus tout le cuivre est à l'état de masse spongieuse et ne forme pas un dépôt adhérent sur les parois de la capsule, comme lorsqu'on fait usage d'un vase en platine.

Les résultats sont très exacts. Les expériences directes du n° 69 donnent 100,0 et 100,06 au lieu de 100; — *F. Mohr* a obtenu aussi d'excellents résultats en opérant dans un creuset en porcelaine (*).

Au lieu de zinc, qui n'est jamais assez pur, on peut prendre du cadmium, dont la dissolution dans la liqueur cuprique très acide ne se fait pas d'une façon si tumultueuse. On l'emploie sous forme de petites baguettes, comme on le trouve dans le commerce (*Classen* **).

b. Par précipitation par le courant de la pile.

Non seulement l'emploi du courant électrique rend le résultat indépendant des impuretés que peut contenir le zinc ou le cadmium, mais on obtient le cuivre à l'état compact, ce qui permet de le laver et de le peser facilement.

Dans les laboratoires métallurgiques où il faut faire journellement des dosages de cuivre, la méthode électrolytique joue un grand rôle et les avantages qu'elle procure méritent qu'on se donne la peine d'organiser une petite pile constante, comme on l'a fait dans les établissements industriels de Mansfeld. *Ollgren* a imaginé un appareil électrolytique, sans pile séparée, pour faire chaque précipitation (**).

c. Par calcination dans un courant d'hydrogène.

Les composés oxygénés du cuivre sont réduits en cuivre métallique si on les chauffe dans un courant d'hydrogène pur. Cette réduction se prête donc fort bien aux analyses de cuivre et souvent on préfère réduire de suite l'oxyde obtenu suivant 1. a. ou b.; ou le réduire après l'avoir pesé, ce qui sert de contrôle.

(*) Je n'ai pas trouvé exact (*Exp. n° 70*) que le cuivre précipité contenait de l'eau, ainsi que l'avance *Storer*. (*On the alloys of copper and zinc*, Cambridge, 1860, page 47.)

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, XCVI, 259.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 23, XI, 1, VII, 442.

3. Dosage à l'état de protosulfure.

a. Par précipitation à l'état de sulfure.

Dans la dissolution, qui doit être plutôt légèrement acide et surtout ne pas contenir un grand excès d'acide azotique, on précipite suivant la quantité probable de cuivre soit avec une solution aqueuse concentrée d'acide sulfhydrique, soit par un courant de gaz sulfhydrique. S'il n'y a pas d'acide azotique, il vaut mieux chauffer presque à l'ébullition pendant que le courant de gaz passe, parce qu'alors le précipité est plus dense, et se laisse mieux laver. Après le dépôt complet et après s'être assuré que le liquide surnageant n'est plus précipité ni même coloré par une forte solution d'acide sulfhydrique, on filtre rapidement, on lave sans arrêter avec de l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré et l'on sèche rapidement sur le filtre. On place le précipité dans un creuset en porcelaine mince pesé; on y mélange les cendres du filtre et un peu de soufre en poudre pur et l'on chauffe fortement au rouge (avec le soufflet à gaz) dans un courant d'hydrogène (§ 108, fig 79). Les résultats sont très exacts (*H. Rose* *).

Cette méthode employée d'abord par *Berzelius* et plus tard par *Brunner* est devenue tellement facile à pratiquer au moyen de l'appareil imaginé par *H. Rose*, qu'on peut parfaitement l'appliquer avec toute sécurité. On en fait fréquemment usage dans mon laboratoire.

Si au lieu de calciner le précipité de sulfure de cuivre dans un courant d'hydrogène, on le chauffait au rouge dans le creuset fermé, que l'on retirerait de temps en temps du feu et qu'on ouvrirait quelques secondes, on obtiendrait le composé Cu^2S , CuO , plus ou moins mélangé d'oxyde ou de sulfure de cuivre. Mais comme Cu^2S et CuO renferment pour 100 la même quantité de cuivre, on peut aussi du poids du résidu ci-dessus conclure la quantité de cuivre (*Ulrici*). Ainsi présentée la méthode est plus simple, mais cependant les résultats ne sont pas aussi exacts.

b. Par précipitation à l'état de sulfocyanure (suivant *Rivot*) (**)

A la dissolution du composé de cuivre, qui doit autant que possible être exempté d'acide azotique et de chlore libre et ne pas contenir d'acide libre ou seulement très peu, on ajoute de l'acide sulfurique ou de l'acide hypophosphoreux en quantité suffisante, puis une dissolution de sulfocyanure de potassium en excès aussi léger que possible. Le cuivre se précipite à l'état de sulfocyanure blanc. On le filtre après avoir laissé déposer, on le mélange après lavage et dessiccation avec les cendres du filtre et du soufre en poudre, on chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène dans l'appareil cité en a. et l'on réitère la calcination avec le soufre jusqu'à ce que le poids soit constant. On peut aussi recueillir le sulfocyanure sur filtre pesé, le sécher à 100° et en prendre le poids. L'expérience n° 71, faite de cette dernière façon, a donné 99,66 au lieu de 100. Les résultats sont généralement bons, mais toujours plutôt un peu trop faibles, parce que le sulfocyanure de cuivre

(*) *Pogg. Ann.*, CX, 158.(**) *Comptes rendus*, XXXVIII, 868

n'est pas tout à fait insoluble. La perte augmente s'il y a beaucoup d'acide libre.

c. Le bioxyde et le protoxyde de cuivre, le sulfate et beaucoup d'autres sels de cuivre peuvent aussi être transformés directement en sulfure de cuivre, par leur calcination avec du soufre en poudre et dans un courant d'hydrogène, comme il est indiqué en a. (*H. Rose*). Les résultats sont assez satisfaisants.

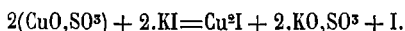
Voir au § 85 les propriétés du sulfo-cyanure et celles du sulfure de cuivre.

4. Méthodes de dosage du cuivre par les liqueurs titrées.

Parmi les nombreuses méthodes proposées, j'indique les suivantes, qui me paraissent les meilleures.

a. Méthode de *de Haen* (*).

Cette méthode (**), découverte dans mon laboratoire, y est employée surtout quand il s'agit de doser rapidement de petites quantités de cuivre. Elle repose sur ce fait que si l'on ajoute à un sel de bioxyde de cuivre un excès d'iodure de potassium, il se dépose du protoiodure de cuivre et de l'iode libre, qui reste dissous dans l'iodure de potassium :



— Si donc on détermine la quantité d'iode soit par la méthode de *Bunsen*, soit avec de l'hyposulfite de soude (§ 146), on obtient la quantité de cuivre, puisque 1 équivalent d'iode libre (127) correspond à 2 équivalents de cuivre (63,4). Pour la marche de l'opération on procédera comme il suit : on fait passer le cuivre à l'état de sulfate, dont la dissolution sera autant que possible neutre, mais qui cependant peut sans inconvénients contenir un peu d'acide sulfurique libre. On forme avec la liqueur un volume connu, en l'étendant d'eau dans un ballon jaugé de façon que 100 C.C. renferment de 1 à 2 grammes de bioxyde de cuivre. Dans un flacon à l'émeri on met environ 10 C.C. d'une dissolution d'iodure de potassium (1 d'iodure dans 10 d'eau) : on ajoute 10 C.C. de la dissolution de cuivre, on mélange, on laisse dix minutes et l'on détermine sans retard l'iode éliminé, soit avec l'acide sulfureux et l'iode (§ 146. 1.), soit avec de l'hyposulfite de soude (§ 146. 2.). — Il faut éloigner de la dissolution le peroxyde de fer et les autres substances qui pourraient décomposer l'iodure de potassium ; en outre elle ne doit contenir ni acide azotique, ni acide chlorhydrique libres ; l'exactitude des résultats est aussi altérée si on laisse quelque temps la dissolution de cuivre en contact avec celle d'iodure de potassium, avant d'ajouter l'acide sulfureux ou l'hyposulfite de soude. — En prenant les précautions indiquées les résultats sont bons : ainsi *de Haen* a trouvé 0,3566 de sulfate de

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCI, 237.

(**) *Brown*, en indiquant en 1857 cette méthode comme nouvelle (*Quart. Journ. of the Chem. Soc.*, X, 65), semble n'avoir pas eu connaissance de la publication qui en fut faite en 1854. La légère modification qui consiste à doser l'iode précipité avec l'hyposulfite de soude (d'après *Schwarz*), au lieu de l'acide sulfureux (d'après *Bunsen*), se trouve déjà indiquée dans l'ouvrage de *F. Mohr* (analyses volumétriques), publié en 1855.

cuivre au lieu de 0,3567, — 99,89 et 100,1 de cuivre métallique au lieu de 100. Des recherches ultérieures faites dans le même but (Exp. n° 72) m'ont démontré que la méthode est bien réellement satisfaisante, mais que cependant elle ne donne pas de résultats aussi rigoureux qu'on pourrait le conclure des nombres cités par *de Haen*. — Je n'ai pas été satisfait des expériences que j'ai faites pour éliminer l'influence fâcheuse de la présence de l'acide azotique, en ajoutant d'après la recommandation de *F. Mohr*, d'abord de l'ammoniaque en excès, puis de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il domine légèrement. Cela tient à ce qu'une dissolution d'azotate d'ammoniaque additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique met de l'iode en liberté, au bout de très peu de temps, dans une solution d'iodure de potassium.

b. Méthode de *Parker* (*) avec la modification de *H. Fleck* (**).

Parker a fondé un dosage rapide du cuivre sur l'action d'une dissolution de cyanure de potassium sur une liqueur ammoniacale de cuivre. Quand on ajoute du cyanure de potassium au liquide bleu céleste, la couleur disparaît; il se forme Cu^2Cy , Azil^4Cy et KO , tandis qu'un équivalent de cyanogène devenu libre agit sur l'ammoniaque libre pour faire de l'urée, de l'oxalate d'urée, de cyanhydrate d'ammoniaque et du formiate d'ammoniaque (*Liebig****). Cependant la réaction n'est pas toujours la même: elle se modifie par la quantité et la concentration de l'ammoniaque. Voir à ce sujet *Liebig* (loc. cit.), mes propres expériences (Exp. n° 73. a.), qui prouvent que la présence des sels ammoniacaux neutres modifie les résultats, enfin *Fleck* (loc. cit.), *Wolskron* (****), *Steinbeck* (****) et *Kirpitschow* (*****).

Fleck a ainsi modifié la méthode. — Au lieu d'ammoniaque caustique on prend une dissolution de sesquicarbonat d'ammoniaque (1 : 10); on chauffe vers 60°, et pour reconnaître plus facilement la fin de l'opération on ajoute deux gouttes d'une solution de prussiate jaune de potasse (1 : 20), qui ne doit changer ni la couleur bleue, ni la limpidité de la dissolution. On fixe d'abord le titre de la solution de cyanure de potassium en la faisant agir sur une liqueur de cuivre de force connue. — En versant goutte à goutte la liqueur de cyanure dans le liquide chauffé à 60°, on sent nettement l'odeur du cyanogène et la couleur disparaît peu à peu. Mais aussitôt que le sel double cupro-ammoniacal est détruit, on voit apparaître la couleur rouge du ferrocyanure de cuivre, sans qu'il se forme de précipité, et en ajoutant une dernière goutte de cyanure, la coloration disparaît, en sorte que la liqueur est tout à fait incolore.

La méthode ainsi modifiée donne, il est vrai, des résultats plus concordants, mais ils ne sont toujours qu'approximatifs (*****). Là où ils suffiront, le procédé se recommande par la facilité de son application.

(*) *Mining Journal*, 1831.

(**) *Politechn. Centralb.*, 1859, 1313.

(***) *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCV. 118.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V. 405.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII. 16.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, (11) VII. 207.

(*****) Dans six expériences, où les quantités d'ammoniaque et d'azotate d'ammoniaque.

J'ai trouvé que dans cette méthode la présence des sels ammoniacaux n'est pas sans influence (Exp. n° 73. b.); c'est pourquoi elle ne pourra être appliquée que lorsqu'on se placera dans les mêmes conditions pour fixer le titre de la solution de cyanure et pour l'employer à un dosage.

C'est d'après cette remarque que *Steinbeck* (*) dose le cuivre dans les schistes du Mansfeld. Le cuivre est d'abord précipité à l'état métallique dans la solution chlorhydrique avec du zinc en contact avec du platine. Après lavage, on dissout le cuivre dans une quantité déterminée d'acide azotique, on ajoute une quantité aussi mesurée d'ammoniaque, puis on verse jusqu'à décoloration la solution de cyanure de potassium. Comme de cette façon la liqueur renferme toujours une quantité déterminée et sensiblement la même d'ammoniaque et d'azotate d'ammoniaque, les résultats sont concordants et surtout assez exacts, si le titre du cyanure de potassium a été pris avec un poids de cuivre approximativement égal à la moyenne de cuivre à doser dans les divers essais. Cette solution de cyanure correspond à 0,005 gramme de cuivre par centimètre cube.

c. Méthodes fondées sur la précipitation du cuivre par le sulfure de sodium.

Pelouze a le premier employé ce procédé. La solution de cuivre servant à fixer le titre, ainsi que celle dans laquelle il faut mesurer la quantité inconnue de métal, acide ou neutre, est d'abord sursaturée avec de l'ammoniaque, pour faire une solution ammoniacale que l'on chauffe de 60° à 80°, et l'on y ajoute du sulfure de sodium, jusqu'à disparition de la couleur bleue. Le précipité formé a pour composition $5. \text{CuS} + \text{CuO}$. — Comme l'élévation de la température n'est pas sans influence sur la composition de l'oxysulfure de cuivre et qu'on ne peut pas saisir nettement la fin de l'opération, *Fr. Mohr* (**) et *Kunzel* (***) ont modifié la méthode. Le premier fait la précipitation à froid (auquel cas il se précipite du sulfure) et saisit le moment où le sulfure de sodium est en excès avec une solution alcaline de plomb; — le second précipite à la température de l'ébullition (auquel cas l'oxysulfure se dépose rapidement) et l'on reconnaît la fin de l'opération à ce qu'une goutte du liquide ne colore plus en brun le sulfure de zinc hydraté récemment précipité. On étend la solution de sulfure de sodium de façon que 1 C.C. corresponde environ à 0,01 gramme de cuivre. Pour fixer le titre, on prend une liqueur renfermant 10 grammes de cuivre par litre. On mesure 20 C.C. de celle-ci, correspondant à 0,2 grammes de cuivre, on sursature avec de l'ammoniaque, on étend d'eau, on fait bouillir et l'on verse le sulfure de sodium jusqu'à la réaction finale. Pour faire le sulfure de zinc, on dissout du zinc ordinaire dans de l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'ammoniaque en excès, on fait bouillir avec un peu de la solution de sulfure de sodium, ce qui précipite le plomb qui pourrait se trouver

étaient différentes, *Fleck* a employé pour 100 C.C. de solution de cuivre: au minimum 15,2 C.C. de cyanure, au maximum 15,75, en moyenne 15,46.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 8.

(**) *Traité d'analyse par liqueurs titrées.*

(***) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXVIII, 686. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 375.

dans la liqueur. Dans le liquide filtré on ajoute du sulfure de sodium de façon à ne pas précipiter tout le zinc, et l'on étend le précipité uniformément sur du papier à filtre plié en plusieurs doubles.

Suivant *Kunzel*, l'opération bien conduite donne des différences qui montent au plus à 0,25 pour 100 : on peut donc appliquer la méthode industriellement.

d. Méthodes fondées sur la réduction du bichlorure de cuivre par le protochlorure d'étain.

E. Mulder (*) appliqua le premier cette réaction au dosage du cuivre en prenant le carmin d'indigo pour indicateur. *Fr. Weill* (**) reconnut que si la liqueur renfermait assez d'acide chlorhydrique, la décoloration du liquide chaud permettrait de reconnaître la fin de l'opération. Ce dernier prépare la liqueur d'étain en dissolvant 6 grammes d'étain (en feuille) dans 200 C.C. d'acide chlorhydrique chaud et en étendant d'eau pour faire un litre avec de l'eau bouillie : la liqueur de cuivre, avec laquelle il faudra établir le titre de la solution d'étain avant chaque série nouvelle d'essais, se fait en dissolvant 7,867 grammes de sulfate de cuivre pulvérisé, séché entre des feuilles de papier à filtre, de façon à faire un demi-litre renfermant 2 grammes de cuivre. — On verse alors 25 C.C. de la solution de cuivre (0,1 gramme de cuivre) dans un ballon d'environ 100 C.C. en verre incolore; on ajoute 5 C.C. d'acide chlorhydrique concentré, on chauffe à légère ébullition, et l'on verse d'abord rapidement, ensuite goutte à goutte, la solution d'étain dans la liqueur maintenue à l'ébullition, jusqu'à ce que la liqueur soit incolore comme de l'eau distillée. On ajoute de nouveau 5 C.C. d'acide chlorhydrique, on observe si cela produit une légère coloration, qu'on ferait dans ce cas disparaître par addition de quelques gouttes de chlorure d'étain. Si l'on voulait avoir plus de ce certitude sur la fin de la réaction, on ajouterait une goutte de bichlorure de mercure à un petit essai de la liqueur refroidie. S'il ne se forme pas de trouble apparent, c'est que le protochlorure d'étain n'est pas encore en excès. On pourrait alors en ajouter encore un peu, jusqu'à ce qu'il se forme un faible trouble de protochlorure de mercure; mais alors il faudra retrancher 0,05 C.C. du volume de la solution d'étain employée. — Pour faire une analyse, on opère de même. S'il y a de l'acide azotique, il faut d'abord le chasser en évaporant avec de l'acide sulfurique. — S'il y a du peroxyde de fer, il serait réduit avec le bichlorure de cuivre. Dans ce cas on prend un second essai, on y précipite le cuivre à chaud avec du zinc et du platine : on dose le peroxyde de fer dans la liqueur par le caméléon ou le chromate de potasse (§ 112), et on peut calculer d'après cela la proportion de protochlorure d'étain qui a servi à la réduction du peroxyde de fer dans la première opération : la différence correspond au bichlorure de cuivre, — ou bien on lave le cuivre précipité, on le dissout à l'état de sulfate et l'on réduit par le protochlorure d'étain. Les résultats donnés par *Weill* sont satisfaisants.

(*) *Jahresber von Kopp u. Will*, 1860. 613.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 297.

e. *Schwarz* (*) précipite le cuivre à l'état de protoxyde avec de la glucose dans une solution tartrique de cuivre et de potasse ; il lave le protoxyde, le chauffe avec du perchlore de fer et de l'acide chlorhydrique et détermine avec le caméléon (**) le protochlorure formé d'après la réaction : $\text{Cu}^2\text{O} + \text{Fe}^2\text{Cl}^5 + \text{HCl} = 2.\text{CuCl} + 2.\text{FeCl} + \text{H}_2\text{O}$.

f. *E. Fleischer* (***) précipite le cuivre à l'état de sulfocyanure (§ 119. 5. A.), fait bouillir le précipité avec une lessive de potasse et obtient ainsi du protoxyde de cuivre ; — ou bien il précipite le cuivre à l'état de protoiodure avec de l'iode de potassium et addition de protochlorure d'étain. Il met ce protoxyde ou ce protoiodure avec du sulfate de peroxyde de fer dissous, dose le protoxyde de fer formé et en déduit le cuivre.

g. *F. Fleilmann* (****) précipite le cuivre avec le zinc, et après l'avoir lavé il le traite par l'acide chlorhydrique et le perchlore de fer : il en résulte du protochlorure de fer que l'on dose ($\text{Cu} + \text{Fe}^2\text{Cl}^5 = \text{CuCl} + 2.\text{FeCl}$).

h. *H. Schwarz* (*****) ajoute à la solution acétique de cuivre du xanthogénate de potasse, juste assez pour qu'il ne se forme plus de précipité. Comme les autres métaux lourds, excepté le zinc, sont aussi précipités des solutions acétiques par ce réactif, il faut d'abord les séparer du cuivre.

Comme on le voit, les méthodes e. à h. exigent qu'on précipite préalablement ou qu'on isole le cuivre : elles ne peuvent donc, abstraction faite encore d'autres raisons, avoir un avantage sur les dosages en poids que dans des cas tout particuliers.

§ 120.

6. Oxyde de bismuth.

a. DISSOLUTION. — Le bismuth métallique, l'oxyde et tous leurs composés se dissolvent le mieux dans de l'acide azotique plus ou moins étendu. Il ne faudra pas oublier que les solutions chlorhydriques, quand elles sont concentrées, laissent dégager du chlorure de bismuth pendant l'évaporation.

b. DOSAGE. — On pèse le bismuth à l'état d'oxyde, de *chromate*, de *sulfure*, de *bismuth métallique* ou d'*arséniate de bismuth*. On donne aux composés de bismuth la forme d'oxyde, soit par la calcination, soit en les précipitant à l'état de carbonate basique, soit en évaporant à plusieurs reprises la dissolution azotique d'oxyde de bismuth ; parfois on fait précéder ces opérations d'une séparation à l'état de sulfure de bismuth ; fréquemment aussi avant le dosage à l'état de métal, on opère une précipitation à l'état de sulfure ou de chlorure basique.

On peut transformer en :

1. OXYDE DE BISMUTH :

a. *Par précipitation à l'état de carbonate* : tous les composés de bismuth

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXIV, 84.

(**) Il ne faut pas employer le chromate de potasse dans ce cas, parce que le chlorure de cuivre ne permet pas de saisir nettement la fin de la réaction.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 253

(****) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCVIII, 141.

(*****) *Dingl. oylt. Journ.*, CXG, 220 et 295.

qui se dissolvent en azotate dans l'acide azotique, et lorsqu'il n'y a pas d'autres acides dans la dissolution.

b. *Par calcination* : α . Les sels de bismuth à acides oxygénés facilement volatils. — β . Les sels de bismuth à acides organiques.

c. *Par évaporation* : le bismuth dans une dissolution azotique.

d. *Par précipitation à l'état de sulfure* : tous les composés de bismuth sans exception.

2. CHROMATE D'OXYDE DE BISMUTH :

Tous les composés indiqués en 1. a.

3. SULFURE DE BISMUTH :

Tous les composés de bismuth sans exception.

4. BISMUTH MÉTALLIQUE.

L'oxyde de bismuth et ses sels, le sulfure de bismuth, le chlorure basique de bismuth, cette dernière forme pouvant être donnée au bismuth par précipitation dans toutes les dissolutions.

1. Dosage du bismuth à l'état d'oxyde.

a. Par précipitation à l'état de carbonate.

Après avoir étendu d'eau la solution de bismuth dans le cas où elle serait trop concentrée, on y verse du carbonate d'ammoniaque en évitant d'en mettre un trop grand excès (il importe peu pour le dosage que l'addition de l'eau produise ou non un précipité de sous-nitrate de bismuth), on chauffe assez longtemps presque à l'ébullition, puis on filtre, on sèche et l'on calcine. On opère en tous points comme pour la calcination du carbonate de plomb (§ 116. l.). Par l'action de la chaleur le carbonate de bismuth se transforme en oxyde pur. — Caractères du précipité et du résidu § 86. — Quand on a soin de bien remplir toutes les conditions, la méthode donne de bons résultats. Ils sont cependant en général un peu trop faibles, parce que le carbonate de bismuth n'est pas complètement insoluble dans le carbonate d'ammoniaque. — Si l'on voulait précipiter de la même manière le bismuth dans une dissolution chlorhydrique ou sulfurique, on aurait de mauvais résultats, parce qu'avec le carbonate basique de bismuth il se précipiterait du chlorure ou du sulfate basique, qui ne serait pas décomposé par le carbonate d'ammoniaque. — Si l'on filtrait le précipité sans chauffer, on aurait une perte considérable, parce qu'alors tout le carbonate basique de bismuth ne serait pas précipité. (Exp. n° 74.)

b. Par calcination.

α . Pour les combinaisons telle que le carbonate et l'azotate de bismuth, on les calcine dans un creuset en porcelaine, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids.

β . Avec les composés à acides organiques, on opère comme avec les composés analogues de cuivre, § 119. 1. c.

c. Par évaporation.

On évapore au bain-marie dans une capsule en porcelaine la dissolution azotique de bismuth, jusqu'à ce que le sel neutre reste à l'état sirupeux, on ajoute de l'eau, on détache des parois avec une baguette de verre la croûte blanche, on évapore de nouveau au bain-marie, on précipite de nouveau avec de l'eau et on continue de la même façon trois ou quatre fois encore. Lorsque la masse desséchée sur le bain-marie ne répand plus du tout d'odeur de l'acide azotique, on verse sur le contenu refroidi de la capsule une dissolution froide de 1 partie d'azotate d'ammoniaque dans 500 parties d'eau, on laisse quelque temps en contact, on filtre, on lave avec la dissolution de nitrate d'ammoniaque, on dessèche et l'on calcine (§ 55). Résultats très satisfaisants [*J. Lowe* (*)].

d. Par précipitation à l'état de sulfure.

On précipite la dissolution étendue avec de l'acide sulfhydrique gazeux ou dissous dans l'eau. A l'eau qui servira à étendre on ajoute un peu d'acide acétique pour qu'il ne se forme pas de sel basique. Lorsque l'acide sulfhydrique domine fortement, que le précipité s'est déposé et qu'on s'est assuré que tout le bismuth est précipité en versant de la solution d'acide sulfhydrique dans la liqueur éclaircie, on filtre pendant que le liquide répand encore fortement l'odeur d'acide sulfhydrique et on lave avec de l'eau sulfurée. — On peut aussi neutraliser l'acide libre avec de l'ammoniaque, précipiter avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque et laisser digérer quelque temps.

On peut maintenant traiter le précipité de trois façons, suivant qu'on veut le peser à l'état de sulfure, ou le transformer en bismuth métallique ou en oxyde. Les deux premières méthodes seront décrites aux n° 3 et 4; nous indiquerons ici la dernière.

On traite le précipité lavé par de l'acide azotique de concentration moyenne et en chauffant à une douce chaleur, jusqu'à décomposition complète : on pourra séparer le précipité du filtre en étendant celui-ci sur une lame de verre; mais si on ne le pouvait pas, on ferait agir l'acide directement sur le filtre contenant le précipité humide. On étend la solution avec de l'eau additionnée d'un peu d'acide acétique ou azotique, on filtre, on lave le filtre avec la même eau et l'on précipite la liqueur filtrée suivant a.

2. Dosage du bismuth à l'état de chromate suivant *J. Lowe* (**).

On verse la dissolution de bismuth aussi neutre que possible et débarrassée par évaporation au bain-marie (si c'est nécessaire) de l'acide azotique qui pourrait être en excès, dans une dissolution chaude de bichromate de potasse faite dans une capsule en porcelaine : on remue en faisant le mélange et on a soin que le chromate alcalin soit en léger excès. On lave le vase dans lequel était la solution du bismuth avec de l'eau acidulée avec de l'acide azotique, que l'on reçoit dans la capsule. Le précipité formé doit être dense et jaune orangé dans toute sa masse; s'il était jaune d'œuf et floconneux cela

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXIV, 544.(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXVII, 464.

indiquerait qu'il manque du chromate de potasse. On ajouterait de ce sel et l'on ferait bouillir jusqu'à ce que l'on remarque l'état normal; mais il faut toujours éviter un trop grand excès de sel de potasse. On fait alors bouillir le contenu de la capsule pendant 10 minutes en remuant constamment, on lave le précipité d'abord par décantation en faisant bouillir plusieurs fois avec de l'eau que l'on renouvelle, puis on sépare par filtration, on lave sur le filtre avec de l'eau bouillante, on sèche à environ 120° et l'on pèse. Voy. au § 86 les caractères du précipité. Résultats très satisfaisants.

3. Dosage du bismuth à l'état de sulfure.

On précipite le bismuth suivant 1. d. à l'état de sulfure; si le précipité était mélangé à du soufre libre, on l'en débarrasserait soit en faisant bouillir avec une dissolution de sulfite de soude, soit en traitant par le sulfure de carbone (voy. le dosage du mercure à l'état de sulfure, § 118. 3.); on filtre sur un filtre séché à 100° et pesé, on sèche à 100° et l'on pèse.

Il faut dessécher avec précaution. Au commencement le filtre et le précipité diminuent de poids parce que l'eau se vaporise, et plus tard le poids augmente parce que le sulfure absorbe de l'oxygène. Il faudra donc peser de $\frac{1}{2}$ heure en $\frac{1}{2}$ heure et prendre pour résultat le poids le plus faible. Voy. aux expériences justificatives, celle du n° 52. Caractères et composition § 86. g.

Je ne conseille pas de transformer le sulfure en bismuth métallique par l'action de l'hydrogène au rouge, car la transformation demande beaucoup de temps pour être complète. Quant à la réduction par le cyanure de potassium, voy. 4.

4. Dosage du bismuth à l'état métallique.

On fond l'oxyde de bismuth ou le sulfure ou le chlorure basique à réduire dans un petit creuset en porcelaine, avec environ cinq fois son poids de cyanure de potassium ordinaire. La réduction est complète: la fusion se fait rapidement à une faible température avec l'oxyde et le chlorure; mais avec le sulfure il faut maintenir assez longtemps la matière fondue et à une température bien plus élevée. L'opération est réussie lorsqu'en traitant par l'eau on obtient des grains métalliques. On les lave d'abord rapidement et complètement avec de l'eau, puis avec de l'alcool d'abord hydraté et à la fin concentré, on sèche et l'on pèse.

Lorsqu'on réduit le sulfure, si le traitement de la masse fondue par l'eau donne avec les grains métalliques une poudre noire (mélange de bismuth et de sulfure de bismuth), il faut de nouveau fondre cette poudre avec du cyanure de potassium.

Pour éviter l'inexactitude qui pourrait provenir de ce que le creuset serait attaqué et que des parcelles de porcelaine se trouveraient mélangées avec le métal, on pèse avant l'expérience le creuset avec un petit filtre desséché, on rassemble ensuite le bismuth sur ce filtre, on l'y dessèche, et l'on pèse à la fin le creuset avec le filtre plein: l'augmentation de poids donne le poids du bismuth. Les résultats sont bons (H. Rose *).

La précipitation du bismuth à l'état de *chlorure basique* et la réduction de

(*) Pogg. Ann., XCI, 104 et CX, 136.

celui-ci par le cyanure de potassium ont été employées dans ces derniers temps par *H. Rose* (*). Pour opérer de cette façon, on commence par neutraliser presque complètement le trop grand excès d'acide libre avec de la potasse, de la soude ou de l'ammoniaque, on ajoute — s'il n'y a pas déjà de l'acide chlorhydrique — suffisamment de chlorhydrate d'ammoniaque, puis une assez grande quantité d'eau. Après avoir laissé déposer assez longtemps, on essaye si le liquide clair surnageant se trouble par une nouvelle addition d'eau : dans ce cas on verserait encore de l'eau dans toute la masse de façon que la précipitation soit complète; enfin on sépare le précipité par filtration, on le lave complètement avec de l'eau froide, et une fois desséché on le fond avec du cyanure de potassium. — Il ne serait pas exact de dessécher le précipité à 100°, de le peser et de calculer le bismuth d'après la formule $2. \text{BiO}^3 + \text{BiCl}^3$; car il se décompose un peu par le lavage, si l'eau de lavage ne contient pas un peu d'acide chlorhydrique (ce qui a des inconvénients s'il faut rassembler le précipité sur un filtre qui devra être ultérieurement desséché); et si la liqueur renferme de l'acide sulfurique, phosphorique, etc., il retient une partie de ces acides. Résultats exacts.

5. Dosage du bismuth à l'état d'arséniate.

H. Salkowski (**), s'appuyant sur ce fait déjà découvert par *Scheele* que l'arséniate de bismuth est complètement insoluble dans l'acide azotique, dose le bismuth à l'état d'arséniate, qui desséché entre 100° et 120° a pour composition $\text{BiO}^3, \text{AsO}^3, \text{HO}$. On précipite avec un excès suffisant d'acide arsénique la solution d'azotate de bismuth acidulée avec l'acide azotique, mais ne contenant pas d'autre acide libre : on agite avec une baguette en verre, en ayant soin de ne pas toucher les parois du vase (sans quoi il se fait un dépôt cristallin sur les points frottés), on laisse reposer quelques heures sans chauffer, on rassemble le précipité lourd sur un filtre séché à 120° et on le lave jusqu'à ce que l'eau de lavage commence à offrir un léger trouble. On pèse après la dessiccation à 120°. On ne calcine pas le précipité au rouge, parce que même en ajoutant de l'azotate d'ammoniaque le charbon du filtre produit une réduction. — Les exemples cités par *Salkowski* à l'appui de son procédé donnent de 99,88 à 100,02 au lieu de 100.

§ 121.

7. Oxyde de cadmium.

a. DISSOLUTION. — Le cadmium, l'oxyde de cadmium et tous leurs composés insolubles dans l'eau se dissolvent dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide azotique.

b. DOSAGE. — D'après le § 87 on pèse le cadmium à l'état d'oxyde ou de sulfure. — On peut aussi doser sous forme de sulfate et appliquer la méthode volumétrique, s'il n'y a pas d'autre base précipitable par l'acide oxalique.

(*) *Pogg. Ann.*, CX, 425.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, CIV, 170. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 265

On peut transformer en :

1. OXYDE DE CADMIUM .

- a. *Par précipitation* : les composés solubles dans l'eau, — ceux qui sont insolubles, mais dont les acides sont éliminés par l'acide chlorhydrique, — les sels à acides organiques.
- b. *Par calcination* : les sels de cadmium à acides minéraux volatils ou facilement décomposables.

2. SULFURE DE CADMIUM :

Tous les composés de cadmium sans exception.

3. SULFATE DE CADMIUM :

Tous les composés de cadmium, autant qu'ils ne renferment pas de substances fixes.

1. *Dosage à l'état d'oxyde de cadmium.*

a. *Par précipitation.*

On précipite avec du carbonate de potasse ou de soude et l'on calcine le précipité bien lavé de carbonate de cadmium, ce qui le transforme en oxyde pur. La précipitation se fait comme pour le zinc, § 108. 1. a. — Comme l'oxyde de cadmium qui reste attaché au filtre est facilement réductible et se volatiliserait, il faut pour éviter cela prendre certaines précautions. On choisit un filtre de papier mince, on met dans le creuset tout ce que l'on peut du précipité bien desséché, puis on humecte avec quelques gouttes d'azotate d'ammoniaque le filtre qu'on a replacé dans l'entonnoir, on laisse de nouveau sécher, puis on le retire et on le brûle avec soin sur la spirale de platine. Après avoir réuni les cendres au précipité dans le creuset, on calcine avec précaution en évitant l'action des gaz réducteurs et enfin on pèse; comme le carbonate de cadmium abandonne difficilement les dernières traces d'acide carbonique, il faut répéter la calcination jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids; — voy. au § 87 les caractères du précipité et ceux du résidu. Résultats le plus souvent un peu trop faibles.

b. *Par calcination.*

On opère en tous points comme pour le zinc, § 108. 1. c.

2. *Dosage à l'état de sulfure de cadmium.*

On précipite les dissolutions neutres ou acides avec un excès d'acide sulfhydrique en dissolution ou à l'état gazeux. Comme la précipitation pourrait être incomplète, s'il y avait un trop grand excès d'acide chlorhydrique ou azotique, surtout si la liqueur n'était pas assez étendue, on évite de se mettre dans ces conditions et toujours, avant de filtrer, on essaye si une portion du liquide surnageant reste limpide lorsqu'on l'additionne d'une quantité relativement considérable d'eau saturée d'acide sulfhydrique. On peut précipiter avec le sulhydrate d'ammoniaque les dissolutions alcalines de cadmium. — Si le sulfure de cadmium ne contient pas de soufre libre, on le

rassemble sur un filtre pesé, on le lave d'abord avec une solution étendue d'acide sulfhydrique additionné d'un peu d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure; on sèche à 100° et l'on pèse : — si au contraire il y avait du soufre libre, on traiterait le précipité (*voy.* le mercure § 118. 3.) soit par une dissolution de sulfite de soude à l'ébullition, soit par le sulfure de carbone. — Résultats exacts. — Parfois on empêche la précipitation du soufre en ajoutant à la dissolution de cadmium du cyanure de potassium, jusqu'à ce que le précipité formé soit redissous, puis on précipite par l'acide sulfhydrique.

Si l'on ne veut pas peser le sulfure de cadmium tel quel, on le chauffe avec le filtre dans de l'acide chlorhydrique de concentration moyenne, jusqu'à ce qu'il soit redissous et que l'odeur de l'acide sulfhydrique ait complètement disparu, on filtre et l'on précipite la solution d'après 1. a., après avoir chassé presque tout l'excès d'acide par une évaporation préalable.

3. Dosage à l'état de sulfate de cadmium.

On opère comme pour la magnésie (§ 104. 1). Le sulfate de cadmium (CdO, SO_5) peut être chauffé relativement assez fort avant de se décomposer.

4. Dosage par liqueur titrée.

Suivant *Gibbs* (*) on ajoute un excès d'acide oxalique et beaucoup d'alcool fort à la solution concentrée de sulfate, ou d'azotate, ou de chlorure de cadmium, on filtre, on lave le précipité avec de l'alcool, on le dissout dans l'acide chlorhydrique à chaud et l'on dose l'acide oxalique avec le caméléon (§ 137). *W. G. Leison* (**) a obtenu ainsi de bons résultats.

APPENDICE AU CINQUIÈME GROUPE.

§ 122.

8. Protoxyde de palladium.

Pour le dosage on transforme le protoxyde de palladium en *palladium métallique*, ou bien, dans certaines séparations, on lui donne la forme de *chlorure double de palladium et de potassium*.

1. Dosage à l'état de palladium métallique.

- a. Dans la dissolution de chlorure de palladium presque complètement neutralisée par le carbonate de soude, on ajoute une dissolution de cyanure de mercure, on chauffe doucement jusqu'à ce que le liquide ne répande plus l'odeur de l'acide cyanhydrique, on laisse déposer le précipité de cyanure de palladium, qui ne se forme qu'au bout de quelque temps dans les liqueurs étendues, on le lave d'abord par décantation, puis sur un filtre : on le dessèche bien, on le calcine avec précaution et à la fin au chalumeau à gaz, jusqu'à la décomposition complète

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 259.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 545.

du paracyanure de palladium : puis on le chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène, parce que pendant la calcination il s'est fait un peu d'oxyde de palladium ; il faut toutefois avoir soin d'arrêter le courant de gaz quand on cesse de chauffer, pour empêcher l'absorption de l'hydrogène par le palladium ; enfin on pèse le métal. — Si la dissolution renferme de l'azotate, il faut d'abord évaporer à siccité avec de l'acide chlorhydrique, parce que le précipité fourni par l'azotate détone par la calcination (*Wollaston*). — Résultats exacts.

- b. On ajoute à la dissolution de chlorure ou d'azotate du formiate de soude ou de potasse et l'on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique. Le palladium se précipite en lamelles brillantes (*Döbereiner*).
- c. On précipite la dissolution acide de palladium avec de l'acide sulfhydrique, on filtre, on lave avec de l'eau bouillante, on grille, on dissout dans l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide azotique et l'on précipite suivant a.

Le *palladium métallique* prend au rouge faible une teinte qui varie du violet au bleu : mais à une température plus élevée il reprend tout son éclat et le conserve par un refroidissement brusque, par exemple quand on le plonge dans l'eau froide ; cela toutefois n'occasionne pas de différence dans les pesées. Le palladium qui s'est combiné à l'oxygène est aussitôt réduit dans l'hydrogène, mais en refroidissant dans le courant gazeux il conserve un peu d'hydrogène absorbé. Il ne fond qu'à une température excessivement élevée. Il se dissout facilement dans l'eau régale, difficilement dans l'acide azotique pur et dans l'acide sulfurique monohydraté bouillant, plus facilement dans l'acide azotique nitreux.

2. Dosage à l'état de chlorure double de palladium et de potassium.

On évapore à siccité la dissolution de chlorure de palladium avec du chlorure de potassium et de l'acide azotique et l'on traite la masse saline froide par de l'alcool de densité 0,833, dans lequel le sel double est insoluble. On rassemble sur un filtre pesé, on sèche à 100° et l'on pèse. Les résultats sont un peu trop faibles parce que du sel double passe dans la solution alcoolique (*Berzelius*). — Au lieu de peser le chlorure double, on peut le décomposer au rouge dans un courant d'hydrogène, enlever avec l'eau le chlorure de potassium et peser le palladium métallique. Ce procédé a l'avantage de rendre sans influence un petit excès de chlorure de potassium que pourrait contenir le précipité.

Le *chlorure double de palladium et de potassium* est une poudre de couleur rouge cinabre formée de cristaux octaédriques microscopiques, ou de couleur brune quand les cristaux sont un peu plus gros. Il se dissout peu dans l'eau froide et pour ainsi dire pas du tout dans l'alcool froid de densité 0,833. Il contient 26,806 pour 100 de palladium.

SIXIÈME GROUPE DES BASES

OXYDE D'OR, OXYDE DE PLATINE, OXYDE D'ANTIMOINE, PEROXYDE D'ÉTAIN, PROTOXYDE D'ÉTAIN, ACIDE ARSÉNIEUX, ACIDE ARSÉNIQUE
(ACIDE MOLYBDIQUE)

§ 123.

1. Oxyde d'or.

a. DISSOLUTION. — Pour dissoudre l'or métallique et tous ses composés insolubles dans l'eau, on chauffe dans l'acide chlorhydrique auquel on ajoute peu à peu de l'acide azotique, ou bien on fait digérer avec de l'eau de chlore concentrée. On emploie surtout ce dernier moyen lorsqu'on veut dissoudre de petites quantités d'or et laisser non dissous des oxydes étrangers qui y sont mélangés. — Préférentiellement au chlore on emploiera, suivant *W. Skey* (*), la teinture d'iode, ou l'eau bromée pour de grandes quantités d'or : on a ainsi des dissolutions qui renferment bien moins d'autres bases que lorsqu'on prend du chlore.

b. DOSAGE. — L'or est toujours pesé à l'état métallique. On lui donne cette forme soit par calcination, soit par précipitation de l'or métallique ou de son sulfure.

On transforme en :

OR :

- a. *Par calcination* : tous les composés d'or qui ne renferment pas d'acides fixes.
- b. *Par précipitation à l'état métallique* : tous les composés sans exception pour lesquels on ne peut pas employer le procédé a.
- c. *Par précipitation à l'état de sulfure* : tous les composés d'or, lorsqu'il faut les séparer de certains oxydes métalliques auxquels ils sont mélangés.

Dosage à l'état d'or métallique.

- a. Par calcination.

Dans un creuset de porcelaine fermé on chauffe d'abord doucement, puis à la fin au rouge et l'on pèse le résidu d'or pur. — Caractères du résidu § 88. Résultats très exacts.

- b. Par précipitation à l'état d'or métallique

a. Si la dissolution d'or est exempte d'acide azotique, on y ajoute un peu d'acide chlorhydrique, dans le cas où elle n'en contiendrait pas déjà, puis un excès d'une dissolution limpide de sulfate de protoxyde de fer : on chauffe doucement environ deux heures, jusqu'à ce que la fine poudre d'or soit déposée, on filtre, on lave, on sèche et l'on calcine d'après le § 52. Il

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 221.

vaut mieux opérer la précipitation dans une capsule de porcelaine, parce qu'il est plus facile d'en retirer la poudre lourde que d'un vase à précipité. L'exactitude des résultats dépendra uniquement de la manipulation, car il n'y a pas de causes d'erreur dans cette méthode.

β. Si la solution d'or contient de l'acide azotique, on l'évapore à consistance sirupeuse au bain-marie, en ajoutant de temps en temps de l'acide chlorhydrique, ou reprend le résidu par de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique et l'on achève suivant α. Si le résidu ne donnait pas une dissolution limpide, c'est-à-dire s'il restait de la poudre d'or non dissoute, provenant de la décomposition du perchlore en protochlorure et en or métallique, cela ne changerait en rien la manière d'opérer.

γ. Dans les cas où l'on ne doit pas introduire de fer dans la liqueur filtrée, on réduit le sel d'or avec l'acide oxalique. La dissolution d'or étendue étant dans un vase à précipité et préalablement débarrassée suivant β de l'acide azotique libre, si c'est nécessaire, on y ajoute de l'acide oxalique ou de l'oxalate d'ammoniaque en excès, puis un peu d'acide chlorhydrique, s'il n'y en a pas déjà, et l'on abandonne le vase couvert avec une lame de verre pendant deux jours dans un endroit chaud. Au bout de ce temps tout l'or s'est déposé en lamelles jaunes, que l'on sépare par filtration, lave, sèche et calcine. — Si la dissolution d'or à précipiter contient un trop grand excès d'acide chlorhydrique, il faut en chasser la plus grande partie par évaporation avant d'étendre d'eau et d'ajouter l'acide oxalique. — Si la dissolution renferme beaucoup de chlorures alcalins, il faut ajouter beaucoup d'eau et abandonner longtemps pour que la précipitation soit complète (*H. Rose*).

δ. L'or se précipite aussi facilement à l'état métallique par l'hydrate de chloral (*) en présence de l'hydrate de potasse. On chauffe la solution d'or, on y ajoute l'hydrate de chloral, puis un excès de lessive de potasse, et l'on maintient une minute à l'ébullition. Tout l'or est réduit en même temps qu'il se produit du chloroforme.

ε. Enfin l'or peut être précipité par beaucoup de métaux, tels que le zinc, le cadmium, le magnésium, etc. Ce dernier a été employé par *Scheibler* (**) surtout pour analyser les sels organiques d'or. On lave le métal précipité d'abord avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau.

c. Par précipitation à l'état de sulfure.

Dans la dissolution étendue on fait passer un courant d'acide sulfurique en excès, on filtre rapidement le précipité sans chauffer et l'on calcine dans un creuset de platine après lavage et dessiccation. Caractères du précipité § 88. — Pas de causes d'erreur.

(*) *Hager, Pharm. Centralb.*, XI, 595.

(**) *Bericht der deuts. Chem. Gesell.*, 1869, I, 295.

§ 124.

2. Oxyde de platine.

a. DISSOLUTION. — On dissout le platine métallique et ses composés insolubles dans l'eau en les faisant digérer à une douce chaleur dans l'eau régale.

b. DOSAGE. — Le platine est toujours pesé à l'état métallique. On le transforme ainsi, soit par précipitation à l'état de chlorure double de platine et de potassium, de chlorure double de platine et d'ammonium ou de sulfure de platine, soit par calcination, soit par précipitation avec des agents réducteurs.

Dans la plupart des cas tous les composés de platine peuvent être transformés en platine par l'une ou l'autre de ces méthodes. Les circonstances indiqueront facilement le choix à faire. Lorsqu'on le peut, il faut donner la préférence à la simple calcination. On transforme en sulfure quand il faut séparer le platine d'avec d'autres métaux.

Dosage à l'état de platine.

a. Par précipitation à l'état de chlorure double de platine et d'ammoniaque.

A la dissolution contenue dans un vase à précipité et concentrée par évaporation au bain-marie, si c'est nécessaire, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'on ait saturé en grande partie, mais pas complètement, l'excès d'acide s'il y en a un, on verse un excès de sel ammoniac, puis une quantité assez notable d'alcool absolu. On laisse le précipité se déposer pendant 24 heures, on filtre dans le petit tube-filtre à asbeste ou sur un filtre non pesé, on lave avec de l'alcool à 80 pour 100, jusqu'à ce qu'on ait enlevé toutes les substances qu'on veut éliminer, on sèche avec soin; on calcine et l'on pèse. — On opère la calcination d'après le § 99, 2. — Quand on opère sur une grande quantité, il vaut mieux faire la dernière calcination dans un courant d'hydrogène (§ 108, fig. 79), afin d'être certain que la décomposition est complète. — Caractères du précipité et du résidu § 89. Les résultats sont satisfaisants, en général cependant un peu trop faibles, parce que le sel double n'est pas tout à fait insoluble dans l'alcool (Exp. n° 16), et parce que, si l'on ne chauffe pas avec la plus grande précaution, il y a facilement des traces de ce sel entraînées avec les vapeurs de sel ammoniac.

Les résultats seraient faux si l'on pesait le chlorure double tel quel, parce que, ainsi que je m'en suis assuré, il n'est pas possible, sans en dissoudre une quantité notable, de le débarrasser complètement par des lavages à l'alcool de tout le sel ammoniac qu'il a entraîné avec lui. En général les nombres qu'on obtient ainsi sont trop forts de quelques centièmes.

b. Par précipitation à l'état de chlorure double de platine et de potassium.

Dans la dissolution placée dans un vase à précipité on verse de la lessive de potasse pure pour neutraliser (si c'est nécessaire) la plus grande par-

tie de l'acide libre, puis du chlorure de potassium en léger excès, et enfin, après une concentration préalable si elle est nécessaire, une assez grande quantité d'alcool absolu. Au bout de 24 heures on rassemble le précipité sur un petit tube-filtre à asbeste pesé, on le lave avec de l'alcool à 80 pour 100, on le dessèche à 100° et l'on transforme suivant le § 97. 4. α. le chlorure double en platine métallique pur que l'on pèse.

Caractères du précipité et du résidu § 89. Les résultats sont plus exacts qu'avec la méthode a., d'abord parce que le sel double de potassium est plus insoluble que celui d'ammoniaque, et que d'autre part il peut moins y avoir de perte pendant la calcination. — Il ne faut pas se contenter de peser le chlorure double, car on ne peut pas sans en dissoudre une partie le débarrasser complètement par des lavages à l'alcool du chlorure de potassium qu'il entraîne.

c. Par précipitation à l'état de sulfure de platine.

Suivant les circonstances, on précipite la dissolution de platine avec l'acide sulfhydrique gazeux ou dissous dans l'eau, on chauffe le mélange jusqu'à commencement d'ébullition, on lave et l'on calcine (§ 42) le précipité. — Caractères du précipité et du résidu § 89. — Résultats exacts.

d. Par calcination.

On opère comme pour l'or § 122. — Caractères du résidu § 79. Résultats très exacts.

e. Par précipitation au moyen d'agents réducteurs.

Il y a beaucoup de moyens de réduction pour précipiter le platine de ses dissolutions à l'état métallique. Cela se fait rapidement au moyen du sulfate de protoxyde de fer et de la lessive de potasse ou de soude (dans ce cas il faut par une addition d'acide chlorhydrique faire disparaître toute trace d'oxyde salin de fer, *Hempel*) ou par le zinc pur ou le magnésium (dont on enlève l'excès avec de l'acide chlorhydrique): l'opération marche plus lentement et seulement à chaud avec les formiates alcalins. L'azotate de protoxyde de mercure précipite aussi tout le platine de la dissolution de son chlorure: par la calcination on chasse du précipité brun tout le protochlorure de mercure et il ne reste que le platine.

§ 125.

3. Oxyde d'antimoine.

a. DISSOLUTION. — On dissout dans l'acide chlorhydrique, plus ou moins concentré, l'oxyde d'antimoine et ses composés insolubles ou décomposables par l'eau: il vaut mieux employer l'eau régale pour l'antimoine métallique. Quand on fait bouillir une dissolution chlorhydrique de protochlorure d'antimoine, il se volatilise des traces de celui-ci: par conséquent si l'on en concentre une dissolution on pourra avoir des pertes. — S'il fallait évaporer des solutions très étendues, on les saturerait avec une lessive de potasse. S'il fallait étendre d'eau des dissolutions chlorhydriques d'oxyde d'antimoine, on ajouterait avant de l'acide tartrique pour éviter le dépôt d'un sel

basique. Lorsqu'on étend une dissolution acide d'acide antimonique, il faut avoir soin de ne pas ajouter l'eau peu à peu et en petite quantité (ce qui produirait un trouble), mais en grande quantité et tout d'un coup (alors la liqueur reste limpide).

b. DOSAGE. — L'antimoine se pèse soit à l'état de *sulfure*, soit à l'état d'*antimoniate d'antimoine* : parfois dans les séparations on le pèse à l'état *métallique*. On peut aussi faire usage de liqueurs titrées.

Les oxydes d'antimoine et leurs composés avec les oxacides facilement volatils ou décomposables peuvent se transformer en antimoniate d'antimoine par une simple calcination. Dans les dissolutions on précipite presque toujours l'antimoine à l'état de sulfure, que l'on transforme ensuite pour faire les pesées en sulfure anhydre, ou en antimoniate d'oxyde d'antimoine, ou enfin on emploie les liqueurs titrées. — Parmi les procédés volumétriques, les deux premiers ne peuvent s'appliquer que quand l'antimoine est à l'état d'oxyde pur ou de protochlorure.

1. Précipitation à l'état de sulfure d'antimoine.

A la dissolution d'antimoine on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, si elle n'en contient pas déjà, puis de l'acide tartrique et l'on étend d'eau, si c'est nécessaire. Il vaut mieux mettre la dissolution dans un ballon fermé avec un bouchon percé de deux trous ; dans l'un on fait passer un tube de verre qui plonge presque jusqu'au fond du ballon et se recourbe au dehors à angle droit ; dans le second on fixe un tube recourbé deux fois à angle droit, dont l'une des branches, plus courte, ne fait que dépasser un peu le bouchon dans le col du ballon, et l'autre plus longue plonge un peu dans de l'eau contenue dans un verre. Par le premier tube on fait arriver un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à grand excès, on place le ballon dans un lieu chaud, et au bout de quelque temps on chasse tout l'acide sulfhydrique par un courant d'acide carbonique. Si la quantité d'acide chlorhydrique libre ou surtout la présence de l'acide azotique ne s'y oppose pas, il est bon de chauffer la liqueur pendant qu'on fait agir l'acide sulfhydrique, et même à la fin on portera à l'ébullition. Le précipité est plus dense et se laisse mieux laver (*Sharples**).

Si le précipité est assez abondant, on le recueille sans interruption sur un filtre pesé, on le lave complètement et rapidement avec de l'eau additionnée d'un peu d'hydrogène sulfuré, on sèche à 100° et l'on pèse. — Ce précipité pesé renferme presque toujours encore un peu d'eau, il peut en outre contenir du soufre ; il est toujours mélangé à cette dernière substance lorsque avec l'oxyde ou le protochlorure d'antimoine se trouve encore de l'acide antimonique ou le chlorure correspondant, car la précipitation est toujours précédée d'une réduction de ces composés par l'acide sulfhydrique, réduction qui produit un dépôt de soufre (*H. Rose*).

D'après cela, il faut toujours soumettre le sulfure d'antimoine précipité à un essai ultérieur.

On en chauffe une petite portion avec de l'acide chlorhydrique concentré. Si elle se dissout

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 518.

- a. complètement et sans trouble, c'est qu'il n'y a que SbS^3 ; mais si au contraire
- b. il reste du soufre, c'est qu'il y en a dans le précipité à l'état de mélange.

Dans le cas a. (pour éliminer l'eau contenue dans le précipité séché à 100°) on pèse la plus grande partie du précipité dans une petite nacelle en porcelaine, on l'introduit dans un tube de verre suffisamment large, de 2 décimètres de long environ, on fait passer lentement un courant d'acide carbonique sec, et l'on chauffe la nacelle avec précaution en promenant au-dessous la flamme d'une lampe à alcool, jusqu'à ce que le précipité, d'abord de couleur orangée, soit devenu noir. On laisse refroidir dans le courant d'acide carbonique, on pèse : on obtient ainsi la quantité de sulfure anhydre renfermé dans cette portion du précipité et l'on calcule pour le tout. Les résultats sont satisfaisants. L'essai indiqué à la fin de l'ouvrage, Exp. n° 75, a donné 99,24 au lieu de 100. Mais si l'on ne dessèche qu'à 100° , on obtient environ 2 pour 100 en excès. Caractères du précipité § 90.

Dans le cas b. on opère comme pour a., seulement on chauffe plus fortement et jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur de soufre. Celui-ci étant alors complètement éliminé, le résidu est du sulfure d'antimoine SbS^3 pur. Il doit se dissoudre complètement dans l'acide chlorhydrique sans résidu de soufre.

Si la quantité de sulfure d'antimoine précipité est faible, on le ramasse dans un petit tube-filtre à asbeste pesé, on le sèche dans un courant lent d'acide carbonique à une douce chaleur, puis on chauffe à la fin un peu plus fort jusqu'à ce que le sulfure devienne noir et qu'on ait volatilisé le peu de soufre qu'il pourrait y avoir : enfin on pèse après avoir remplacé dans le petit tube l'acide carbonique par de l'air (résultats très bons) (*).

Suivant *Bunsen*, il vaut mieux pour les analyses transformer le sulfure d'antimoine en antimoniate d'oxyde d'antimoine (voir 2).

Voir 3. c. le procédé de dosage indirect et de dosage par les liqueurs titrées de l'antimoine dans son sulfure.

2. Dosage à l'état d'antimoniate d'oxyde d'antimoine.

a. Si l'on a de l'oxyde d'antimoine ou un de ses composés à oxacide volatil ou facilement décomposable, on l'évapore avec précaution avec de l'acide azotique, on calcine ensuite longtemps au rouge jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids. On peut sans crainte faire l'opération dans un creuset en platine. Si l'on avait de l'acide antimonique, il ne serait pas nécessaire d'évaporer avec l'acide azotique.

b. S'il faut transformer le sulfure d'antimoine en antimoniate d'oxyde, on pourra procéder suivant l'une ou l'autre des deux manières suivantes indiquées par *Bunsen* (**).

α. On traite le sulfure desséché, préalablement humecté avec de l'acide

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 155.

(**) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CVI, 3.

azotique de densité 1,42, par huit à dix fois son poids d'acide azotique fumant (*) dans un creuset en porcelaine, muni d'un couvercle concave, et on laisse l'acide se vaporiser lentement au bain-marie. Le soufre se sépare d'abord à l'état de poudre fine, mais il s'oxyde lentement et complètement pendant l'évaporation. La masse blanche qui reste dans le creuset est un mélange d'acide antimonique et d'acide sulfurique, qui se transforme sans perte en antimoniade d'oxyde par la calcination au rouge. Si le précipité à oxyder est mêlé à un grand excès de soufre, on enlève d'abord celui-ci en lavant avec du sulfure de carbone.

β. On mélange le sulfure d'antimoine avec de 30 à 50 fois son poids de bi-oxyde de mercure, autant que possible préparé par la voie humide (§ 60. 4.), et l'on chauffe graduellement le mélange dans un creuset de porcelaine ouvert. Aussitôt que l'oxydation commence, ce qu'on reconnaît au dégagement subit des vapeurs grisâtres de mercure, on modère la température. Si le dégagement de vapeurs se ralentit, on chauffe un peu plus, en évitant que la flamme réductrice vienne en contact avec le contenu du creuset. On chasse les dernières traces d'oxyde de mercure avec le chalumeau à gaz et l'on pèse l'antimoniade qui reste sous forme de poudre blanche et dure. Comme l'oxyde de mercure laisse en général par la calcination des traces d'un résidu fixe, on peut en déterminer la quantité une fois pour toutes et en tenir compte en pesant l'oxyde de mercure qu'on emploie. La volatilisation de l'oxyde de mercure se fait bien plus rapidement dans un creuset en platine que dans un creuset en porcelaine; mais pour préserver le platine de l'action de l'antimoine, il faut brasquer le creuset avec de l'oxyde de mercure (**). — Si le sulfure d'antimoine renferme du soufre libre, il faut l'éliminer au moyen du sulfure de carbone avant l'oxydation, sans quoi il y aurait toujours une légère explosion.

3. Dosage par les liqueurs titrées (***)

a. Transformation de l'oxyde d'antimoine en acide antimonique par l'iode suivant *Fr. Mohr* (****).

L'oxydation se fait dans une dissolution alcaline, d'après l'équation : $SbO^3 + 2. I + 2. NaO = SbO^5 + 2. NaI$. On n'obtient des résultats convena-

(*) On ne peut pas faire usage d'acide azotique de densité 1,42, parce que son point d'ébullition n'est pas 86° comme pour l'acide fumant, par conséquent au-dessous du point de fusion du soufre, mais bien de 10° environ au-dessus de cette dernière température. Il en résulte que si l'on faisait usage d'acide de densité 1,42, le soufre séparé formerait des globules liquides dont l'oxydation serait très difficile.

(**) Pour garnir la paroi interne du creuset avec une couche d'oxyde de mercure, voici le moyen employé par *Bunsen*. On ramollit à la lampe le fond d'un tube à essai ordinaire, on le place encore mou dans le creuset et l'on souffle un petit ballon qui prend exactement la forme intérieure du creuset. On coupe le fond de ce petit ballon et on arrondit les bords à la lampe. Le creuset étant rempli d'oxyde de mercure sec, mais non tassé, on y plonge dans le centre le tube ainsi préparé, comme pour replacer le petit ballon sans fond dans le moule en platine : en tournant légèrement le tube sur lui-même, l'oxyde pénètre par le fond dans le tube, on l'enlève de temps en temps, et il reste entre le verre et le platine une couche d'oxyde à laquelle on peut donner 1/2 à 1 ligne d'épaisseur, et assez compacte pour qu'elle se maintienne sans se briser, quand on enlève le tube de verre et quand on soumet à la calcination.

(***) Voir la note 9 à la fin du volume.

(****) *Traité d'analyse par liqueurs titrées*. Trad. *Forthomme*, p. 376.

bles que dans des circonstances tout à fait particulières, car l'oxyde d'antimoine dans une dissolution alcaline n'a pas toujours la même tendance à se changer en acide antimonique; ainsi elle est plus grande en présence de beaucoup de carbonate alcalin que lorsqu'il y en a peu, et elle n'est constante que pour un excès particulier d'alcali.

On opère comme il suit :

On dissout dans environ 10 C.C. d'eau et d'acide tartrique un poids de substance renfermant à peu près 0^{gr},1 d'oxyde d'antimoine, on ajoute ensuite assez de carbonate de soude pour que le liquide soit à peu près neutre. On verse alors 20 C.C. d'une dissolution de bicarbonate de soude saturée à froid, puis au liquide qui doit rester limpide, un peu d'empois d'amidon, et on laisse enfin couler goutte à goutte la dissolution titrée d'iode (§ 146), jusqu'à ce que la couleur bleue persiste quand on agite. Bientôt, il est vrai, la coloration disparaît, mais ce n'est pas une raison pour ajouter encore de l'iode.

2 équivalents d'iode correspondent à 1 équivalent d'oxyde d'antimoine.

Les résultats ainsi obtenus sont tout à fait satisfaisants (Exp. n° 76). Je ne saurais recommander l'emploi du carbonate neutre de soude, dont s'est servi *Fr. Mohr* dans ses expériences, parce qu'il s'unit lui-même à une quantité notable d'iode, qui varie avec la quantité d'eau (Exp. n° 77); tandis que cela n'arrive pas avec le bicarbonate (Exp. n° 78). Voir encore § 127, 5. a. 1. et Exp. n° 79.

b. Dosage par le bichromate de potasse, ou par le permanganate de potasse.

F. Kessler (*), qui a imaginé ces deux méthodes, les avait d'abord décrites d'une façon trop peu précise pour qu'elles puissent donner de bons résultats; mais dans un travail ultérieur (**), il a établi d'une manière nette les conditions à remplir pour titrer d'une façon satisfaisante l'oxyde d'antimoine dans une dissolution acide, soit avec le chromate de potasse en mesurant l'excès d'acide chromique avec le sulfate de protoxyde de fer, soit avec le caméléon.

I. Dosage par le bichromate de potasse.

1. Il faut préparer :

α. *Une dissolution d'acide arsénieux de force connue.* — On dissout 5 gr. d'acide arsénieux pur au moyen d'un peu de lessive de soude, on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction légèrement acide, puis encore 100 C.C. du même acide de densité 1,42 et l'on étend d'eau pour faire 1000 C.C. Chaque centimètre cube renferme donc 0,005 gr. d'acide arsénieux, correspondant à 0,007374 gr. d'oxyde d'antimoine.

β. *Une dissolution de bichromate de potasse.* — On en dissout environ 2,5 grammes dans un litre d'eau.

(*) *Pogg. Ann.*, XCV, 204.

(**) *Pogg. Ann.*, CXVIII, 17.

γ. *Une dissolution de sulfate de protoxyde de fer.* — On dissout environ 1^{er},4 de fil de clavecin dans 20 C.C. d'acide sulfurique étendu (1 vol. d'acide concentré et 4 d'eau), on filtre et l'on étend d'eau pour faire 1 litre.

δ. *Une dissolution de ferricyanure de potassium.* — Elle doit être assez étendue; avant chaque série d'expériences il faudra la préparer avec du prussiate rouge bien exempt de prussiate jaune.

2. Fixation du titre des dissolutions.

α. *Relation entre les dissolutions de chromate de potasse et de sulfate de fer.* — Dans un vase à précipité on verse avec la burette 10 C.C. de la solution de chrome, on ajoute 5 C.C. d'acide chlorhydrique et 50 C.C. d'eau, puis on y fait couler avec une autre burette de la solution de fer jusqu'à ce que la liqueur devienne verte. On ajoute maintenant le sel de fer peu à peu en essayant, après chaque addition, si une goutte du liquide avec une goutte de prussiate rouge donnent nettement sur une soucoupe en porcelaine la réaction des sels de protoxyde de fer. Ce point atteint, on verse encore 0,5 C.C. de solution de chrome, puis goutte à goutte la solution de sel de fer jusqu'à ce qu'une goutte de liquide avec le ferricyanure donne à peine la réaction bleue. On fait les lectures sur les deux burettes, ce qui indique le rapport chimique des deux liqueurs, et pour plus de facilité, on calcule combien il faut de solution de chrome pour 10 C.C. de sel de fer. Comme ce dernier absorbe lentement l'oxygène de l'air, il faut recommencer cette expérience avant chaque nouvelle série d'analyses.

β. *Relation entre la solution de chrome et celle d'acide arsénieux.* — Dans un vase à précipité on met 10 C.C. de la solution d'acide arsénieux, 20 C.C. d'acide chlorhydrique de densité 1,12 et 80 à 100 C.C. d'eau (*), on ajoute de la dissolution de chrome jusqu'à ce qu'on reconnaisse à la couleur jaune du liquide que l'acide chromique domine, on attend quelques minutes, on verse un léger excès de la solution de fer, puis de nouveau 0,5 C.C. de solution de chrome, et enfin de nouveau du sel de fer, jusqu'à la réaction finale (voir α). On retranche de la quantité totale de solution de chrome celle qui correspond au sulfate de fer employé, on obtient ainsi le rapport entre le chromate de potasse et l'acide arsénieux, et l'on calcule d'après cela combien 100 C.C. de la solution de chrome peuvent transformer d'oxyde d'antimoine en acide antimonique.

3. Marche de l'analyse.

On dissout avec de l'acide chlorhydrique la substance contenant l'oxyde d'antimoine, en ayant soin qu'elle ne renferme ni matières organiques, ni oxydes des métaux lourds ou autres capables de gêner les réactions; il ne faut pas non plus que la quantité d'acide chlorhydrique de densité 1,12 soit en quantité inférieure à 1/6 du volume total. Nous ne conseillons pas non plus de prendre un volume d'acide chlorhydrique supérieur à la moitié du

(*) Il faut mesurer l'eau, car l'action de l'acide chromique sur l'acide arsénieux et aussi sur l'oxyde d'antimoine n'a lieu normalement que si l'acide chlorhydrique de densité 1,12 forme au moins 1/6 du volume du liquide.

volume total, parce qu'alors la réaction finale avec le prussiate rouge se produit plus lentement et perd de sa sensibilité. Il ne faut pas non plus faire usage d'acide tartrique pour dissoudre les composés d'antimoine, parce qu'il gêne la réaction normale de l'acide chromique sur le protoxyde de fer. On opère ensuite comme il est indiqué en 2. On calcule alors la quantité d'oxyde d'antimoine d'après le titre connu de la liqueur de chromate.

Si pour un motif quelconque on ne peut pas titrer directement la dissolution chlorhydrique, on la précipite par l'acide sulfhydrique, on lave le précipité, on le reprend par une quantité suffisante d'acide chlorhydrique pour le dissoudre en le faisant digérer au bain-marie avec cet acide : pour chasser l'acide sulfhydrique on ajoute une quantité suffisante d'une solution presque saturée de bichlorure de mercure dans de l'acide chlorhydrique de densité 1,12; on étend avec un volume d'eau mesuré (tel que le rapport du volume d'acide chlorhydrique de densité 1,12 à celui de l'eau ne soit pas moindre que 1 : 6), on verse la solution de chromate de potasse, puis celle de fer et l'on opère comme en 2.

II. Dosage par le permanganate de potasse.

On ne peut l'appliquer qu'à une dissolution chlorhydrique d'oxyde d'antimoine, qui doit aussi contenir au moins $\frac{1}{6}$ de son volume d'acide chlorhydrique de densité 1,12. On ajoute jusqu'à coloration rouge permanente la dissolution de caméléon contenant par litre 1^{er},5 de permanganate cristallisé. La réaction finale est nette, et la transformation de l'oxyde d'antimoine en acide antimonique se fait régulièrement, quel que soit le degré de concentration, pourvu que la proportion indiquée d'acide chlorhydrique soit bien observée. Trop d'acide chlorhydrique (plus de $\frac{1}{3}$ du volume) ne serait pas bon, car dans ce cas la réaction finale n'est pas facile à saisir. — L'acide tartrique n'empêche pas la réaction, au moins s'il se trouve avec l'oxyde d'antimoine dans la proportion où ces substances entrent dans l'émétique.

On peut d'après cela fixer le titre du caméléon en le faisant agir sur une dissolution d'émétique d'une force connue.

S'il fallait analyser du sulfure d'antimoine, on opérerait comme en I. 3. On donne un volume connu au liquide additionné de bichlorure de mercure, on laisse déposer et l'on titre une portion mesurée de la dissolution tout à fait limpide.

Il résulte d'expériences que j'ai faites qu'on peut appliquer la méthode de Kessler au dosage de très petites quantités d'antimoine (*).

c. Dosage volumétrique par l'acide sulfhydrique que dégage le sulfure d'antimoine, suivant R. Schneider (**).

L'action de l'acide chlorhydrique bouillant sur le trisulfure ou le pentasulfure d'antimoine, donne toujours 3 équivalents d'acide sulfhydrique pour 1 équivalent d'antimoine. Si donc on détermine la quantité d'hydrogène sulfuré on en pourra conclure celle du métal.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 155.

(**) *Pogg. Ann.*, CX, 634.

Pour décomposer le sulfure d'antimoine et absorber l'acide sulfhydrique, on se sert de l'appareil dont *Bunsen* fait usage dans les analyses iodométriques (§ 130). La grandeur du petit ballon doit être naturellement en rapport avec la quantité de sulfure : pour des poids qui ne dépassent pas 0^{rs},4 de SbS^s, il suffit d'un ballon de 100 C.C., — pour des poids de 0^{rs},4 à 1 gramme de SbS^s, on prendra un vase de 200 C.C. Le ballon sera sphérique, le col assez étroit, long et cylindrique. Si le sulfure est recueilli sur un filtre, on introduira le tout ensemble dans le ballon. — L'acide chlorhydrique ne devra pas être trop concentré.

Le meilleur moyen de doser l'acide sulfhydrique est celui décrit au § 148. b. Les exemples cités par *Schneider* sont très satisfaisants. Les résultats seraient faux, si le sulfure d'antimoine contenait du chlorure d'antimoine, ce qui arriverait si l'on oubliait d'ajouter de l'acide tartrique lorsqu'on précipite par l'acide sulfhydrique.

§ 126.

4. Protoxyde d'étain et 5. Peroxyde d'étain.

a. DISSOLUTION. — Pour avoir des dissolutions claires avec les sels d'étain solubles dans l'eau, il faut ajouter un peu d'acide chlorhydrique. Presque tous les composés insolubles dans l'eau se dissoudront dans l'acide chlorhydrique ou dans l'eau régale. On peut dissoudre l'acide métastannique en le faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique, en décantant celui-ci et traitant le résidu par beaucoup d'eau. Quant à l'oxyde d'étain calciné et aux autres composés insolubles dans les acides, on les rend solubles dans l'acide chlorhydrique en les réduisant d'abord en poudre fine, puis les fondant dans un creuset d'argent avec un excès d'hydrate de potasse ou de soude. — L'étain métallique se dissout le mieux dans l'eau régale, ce qui donne une dissolution de perchlorure, qui cependant renferme assez souvent du metabichlorure (*Th. Scheerer**). Mais en général pour le dosage on le transforme en oxyde sans qu'il soit nécessaire de le dissoudre préalablement. — Les dissolutions acides d'étain qui renferment de l'acide chlorhydrique ou un chlorure métallique ne peuvent pas être évaporées, même après addition d'acide azotique ou d'acide sulfurique, sans qu'il se volatilise du bichlorure d'étain.

b. DOSAGE. — L'étain est toujours pesé à l'état d'oxyde. On lui donne cette forme soit en le traitant par l'acide azotique, soit en le précipitant à l'état d'oxyde hydraté ou de sulfure. Il y a beaucoup de procédés pour doser l'étain par des liqueurs titrées : tous reposent sur la dissolution de l'étain à l'état de protochlorure, que l'on transforme en bichlorure dans une liqueur acide : mais quelques-uns seulement donnent de bons résultats.

On peut transformer en :

OXYDE D'ÉTAIN :

a. Par l'action de l'acide azotique : l'étain métallique et ses composés

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, N. F., III, 472.

qui ne renferment pas d'acide fixe pourvu qu'il n'y ait pas de chlorure.

b. Par *précipitation à l'état d'oxyde hydraté* : tous les composés d'étain à acides volatils, pourvu qu'il n'y ait ni substances organiques fixes, ni peroxyde de fer.

c. Par *précipitation à l'état de sulfure d'étain* : tous les composés d'étain sans exception.

Dans les méthodes a. et c. il importe peu que l'étain soit à l'état de protoxyde ou de peroxyde; la méthode b. suppose qu'il est à l'état de peroxyde. — Les méthodes volumétriques peuvent s'employer dans beaucoup de cas, mais elles ne sont simples et directes qu'autant que l'étain est à l'état de protochlorure dans une dissolution exempte d'autres corps oxydables, ou qu'on peut facilement le mettre dans ces conditions. Nous dirons dans le cinquième chapitre comment on dose les deux oxydes quand ils sont mélangés.

1. Dosage de l'étain à l'état d'oxyde :

a. Par le traitement par l'acide azotique.

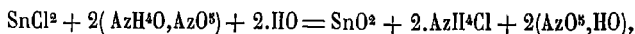
Cette méthode est surtout employée pour transformer l'étain métallique en oxyde. — Dans un ballon assez grand, on verse peu à peu sur le métal très divisé de l'acide azotique pur, de densité 1,3 environ; on ferme le ballon avec un verre de montre. — Lorsque la réaction très vive a cessé, on chauffe longtemps à une douce chaleur, jusqu'à ce que l'acide métastannique hydraté formé paraisse d'un blanc bien pur et qu'on ne remarque plus la moindre action ultérieure de l'acide. On fait passer avec de l'eau le contenu du ballon dans une capsule en porcelaine, on évapore presque à siccité au bain-marie, on ajoute de l'eau, on filtre, on lave jusqu'à ce que l'eau de lavage ne colore pour ainsi dire plus le papier de tournesol, on sèche, on calcine et l'on pèse. On fera la calcination dans un petit creuset en porcelaine, suivant le § 53; on peut cependant prendre un creuset en platine. La chaleur rouge ne suffit pas pour chasser toute l'eau; il faut à la fin faire usage du chalumeau à gaz. — Les combinaisons d'étain exemptes de substances fixes peuvent se changer en oxyde de la même façon : on les additionne d'acide azotique dans un creuset de porcelaine, on évapore à siccité et l'on calcine le résidu. S'il y a de l'acide sulfurique, on favorise à la fin son départ au moyen du carbonate d'ammoniaque, comme avec le bisulfate de potasse (voir § 97). Il faut aussi, dans ce dernier cas, porter à la fin à la plus haute température rouge possible. — Caractères du résidu, § 91. Il n'y a pas de causes d'erreur.

b. Par précipitation à l'état d'oxyde hydraté.

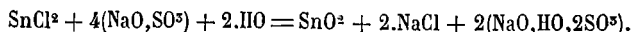
Cette méthode suppose que tout l'étain est à l'état de bichlorure ou de peroxyde. Si donc la dissolution renfermait de l'oxydule, on la traiterait par l'eau de chlore; on y ferait passer un courant de chlore ou on la chaufferait légèrement avec du chlorate de potasse, jusqu'à ce qu'on ait tout transformé en peroxyde ou perchlorure. On ajoute alors de l'ammoniaque jusqu'à

ce qu'il commence à se former un précipité permanent, puis goutte à goutte de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la liqueur soit de nouveau limpide, en ayant soin que la dissolution ne renferme que très peu d'acide chlorhydrique en excès. Dans le liquide ainsi préparé on verse une dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque (ou de sulfate de soude) en quantité assez notable et l'on chauffe quelque temps. Tout l'étain se précipite à l'état de bioxyde hydraté. On décante trois fois à travers un filtre, on y jette le précipité, on lave complètement, on sèche et l'on calcine. — Pour s'assurer que la précipitation de l'étain est complète, on peut avant de filtrer verser quelques gouttes du liquide clair, au fond duquel est le précipité, dans une dissolution chaude d'azotate d'ammoniaque ou de sulfate de soude. S'il ne se forme pas de précipité, c'est que la décomposition est complète. — Les mêmes réactifs précipitent aussi tout l'étain de la solution de métabichlorure, et cela à l'état d'acide métastannique hydraté.

Ce procédé, dû à *J. Lœwenthal*, a souvent été essayé par lui dans mon laboratoire (*). Il donne de bons résultats, il est facile et commode. La décomposition est exprimée par l'équation suivante :



ou bien avec le sulfate de soude :



Suivant *H. Rose* (**), on peut aussi précipiter complètement l'étain avec l'acide sulfurique dans les dissolutions qui le renferment à l'état de bioxyde ou de bichlorure. Si la solution renferme de l'acide métastannique ou du métabichlorure, il suffit de l'étendre modérément ; si au contraire elle contient les autres modifications, il faut étendre fortement. S'il y a de l'acide chlorhydrique, la précipitation est rapide, autrement il faut attendre au moins 12 à 14 heures avant qu'elle soit complète. On laisse bien déposer ayant de filtrer, on lave jusqu'à ce que l'eau de lavage ne trouble plus le nitrate d'argent, s'il y avait de l'acide chlorhydrique, on sèche, on calcine et à la fin on ajoute un peu de carbonate d'ammoniaque. Les exemples d'analyses faites par *ØEsten*, cités par *H. Rose*, donnent de bons résultats.

c. Par précipitation à l'état de sulfure d'étain.

On précipite la dissolution étendue et suffisamment acide par l'acide sulfhydrique gazeux ou dissous dans l'eau. Si l'on avait un sel de protoxyde, le précipité de protosulfure serait brun : on abandonnerait dans un lieu chaud pendant une demi-heure après addition d'une solution saturée d'acide sulfhydrique et l'on filtrerait. Si l'on a un bioxyde, ou du bichlorure, ou du métabichlorure, le précipité est du bisulfure jaune renfermant du bioxyde hydraté (*Barfoed*, voy. p. 164. — *Th. Scheerer* ***). On abandonne le vase couvert, dans un lieu chaud, jusqu'à ce que l'odeur de l'hydrogène sulfuré ait presque disparu, et l'on filtre. Pour laver le préci-

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LVI, 566.

(**) *Ann. de Pogg.*, CXII, 164.

(***) *Journ. f. prakt. Chem.*, N. F., III, 472.

pité et éviter que les eaux ne passent troubles à travers le filtre, on emploie d'abord une dissolution concentrée de chlorure de sodium, que l'on déplace ensuite avec une solution d'acétate d'ammoniaque contenant un léger excès d'acide acétique. Si la présence de ce dernier sel dans le liquide filtré n'a pas d'inconvénient, on peut opérer le lavage avec lui seul (*Bunsen* *). On met d'abord sur un verre de montre tout le précipité desséché, on brûle le filtre avec précaution dans un creuset en porcelaine pesé, on humecte les cendres avec un peu d'acide azotique, on chauffe au rouge : on fait tomber le sulfure dans le creuset refroidi, on ferme, on chauffe assez longtemps à une douce chaleur (ce qui produit souvent une décrépitation), on ôte le couvercle et l'on chauffe doucement au contact de l'air, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux. (Si l'on chauffait trop fort au début, il se volatiliserait du sulfure dont les vapeurs au contact de l'air se changeraient en oxyde d'étain). On chauffe alors fortement, on laisse un peu refroidir, on met un petit morceau de carbonate d'ammoniaque dans le creuset et l'on chauffe de nouveau fortement pour chasser les dernières traces d'acide sulfurique formé. Si après des calcinations répétées avec addition de carbonate d'ammoniaque le poids reste constant, l'opération est terminée (*H. Rose*). — Caractères du précipité, § 21. Résultats exacts.

2. Méthode par les liqueurs titrées.

Le dosage de l'étain par la transformation du protochlorure en bichlorure par les agents d'oxydation (bichromate de potasse, iode, permanganate de potasse, etc.) offre des difficultés provenant de ce que le protochlorure peut s'oxyder aux dépens de l'oxygène de l'air libre ou de l'air dissous dans l'eau employée pour étendre les dissolutions, et cela avec une rapidité différente suivant les circonstances où se fait l'opération : en outre la tendance du protochlorure à passer à l'état de bichlorure ne reste pas la même suivant le degré de dilution des liquides, suivant la présence d'un plus ou moins grand excès d'acide.

Dans les méthodes suivantes ces causes d'erreur sont écartées autant que possible et assez pour que les résultats puissent être regardés comme satisfaisants.

1. Dosage du protochlorure d'étain dans une dissolution alcaline au moyen de l'iode (suivant *Lenseen* **).

On dissout l'étain ou le sel de protoxyde à essayer (le mieux dans un courant d'acide carbonique) dans de l'acide chlorhydrique (avec l'étain métallique on met dans le liquide une lame de platine (***)), on ajoute du tartrate double de potasse et de soude, puis du carbonate de soude en excès. Dans cette dissolution alcaline limpide on met un peu d'empois d'amidon et l'on y verse une solution d'iode dans l'iodure de potassium (§ 146) jusqu'à ce que la coloration bleue soit persistante. 1 équivalent d'iode (126,85)

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CVI, 13.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXVIII, et *Ann. d. Chem. und Pharm.*, CXIV, 113.

(***) *Lenseen* trouve de l'inconvénient à ajouter du platine ; la présence de ce métal facilite beaucoup la dissolution, et aucun expérimentateur n'a constaté que cela avait une fâcheuse influence sur l'exactitude des résultats.

correspond à 1 équivalent d'étain (59). *Lessen* a obtenu ainsi de bons résultats.

2. Dosage du protochlorure d'étain au moyen du perchlorure de fer.

Lœventhal (*) a le premier montré que le protochlorure d'étain en dissolution acide se laisse bien mieux oxyder par les agents d'oxydation quand on ajoute du perchlorure de fer (ou du perchlorure de cuivre); plus tard *Stromeyer* (**) a publié des expériences conduisant au même résultat, en indiquant des observations pratiques sur la meilleure manière d'appliquer cette méthode dans les différents cas. J'indique ici les méthodes qui s'appuient sur ce fait et qui ont été soumises aux épreuves de la pratique.

a. S'il faut analyser du protochlorure d'étain ou un sel de protoxyde, on le dissout avec addition d'acide chlorhydrique et en chauffant dans du perchlorure de fer parfaitement exempt de protochlorure, on étend d'eau, on titre après refroidissement avec le caméléon : on fait une autre expérience avec un égal volume d'eau colorée également avec du perchlorure de fer, on retranche de la première quantité du caméléon celle qu'il a fallu pour colorer cette eau, et d'après le reste on calcule la proportion d'étain.

La réaction a lieu d'après l'équation suivante : $\text{SnCl} + \text{Fe}^{\circ}\text{Cl}^{\circ} = \text{SnCl}^{\circ} + 2.\text{FeCl}$. On voit que ce n'est pas le protochlorure d'étain que l'on titre avec le caméléon, mais le protochlorure de fer qu'il produit et qui est bien moins sensible à l'action de l'oxygène : 2 équivalents de fer correspondent à 1 équivalent d'étain. Il ne faut pas oublier ici que l'on titre le protoxyde de fer dans une dissolution chlorhydrique et qu'on rencontrera les inconvénients signalés à la page 256 γ (**). — Les résultats ne seront donc suffisamment exacts qu'autant qu'on aura pris soin de se mettre, relativement à la quantité d'acide chlorhydrique et à la dilution des liqueurs, dans les mêmes conditions pour fixer le titre du caméléon et pour en faire usage. Si l'on a beaucoup d'essais d'étain à faire, on calculera la valeur du caméléon en étain, en prenant 59 d'étain pour 56 de fer.

b. S'il faut analyser de l'étain métallique, on le dissoudra dans de l'acide chlorhydrique (dans un courant d'acide carbonique et favorisant la dissolution avec une lame de platine) et l'on traitera la dissolution suivant a. : ou bien on met l'étain directement dans une dissolution concentrée de perchlorure de fer, additionnée d'acide chlorhydrique, et, si le métal est divisé, il est rapidement attaqué même à froid sans dégagement d'hydrogène. On peut chauffer légèrement sans inconvénients. On titre alors, et dans le dernier cas on a l'équation : $\text{Sn} + 2.\text{Fe}^{\circ}\text{Cl}^{\circ} = \text{SnCl}^{\circ} + 4.\text{FeCl}$, d'où il faudra pour 4 équivalents de fer = 112 à l'état de protochlorure calculer 1 équivalent = 59 d'étain. Les résultats ne sont évidemment exacts qu'autant qu'il n'y a pas de fer. Dans ce dernier cas, il faudra traiter comme il est dit en c. la dissolution impure d'étain.

c. Si l'on a du bichlorure ou du bioxyde d'étain, ou une combinaison renfermant du fer, on la dissout dans l'eau avec un peu d'acide chlorhy-

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXVI, 484.

(**) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXVII, 261.

(***) Voir la note 5 à la fin du volume.

drique, on met pendant 24 heures une lame de zinc, on enlève avec un pinceau l'étain précipité, on le lave, on le dissout dans le perchlorure de fer et l'on achève comme en b.

d. Si l'on a du bisulfure d'étain pur, obtenu par précipitation d'une dissolution de bioxyde exempté de protoxyde, on le met avec du perchlorure de fer, on chauffe un peu, on sépare le soufre par filtration et l'on titre. 4 équivalents de fer correspondent à 1 équivalent d'étain, car $\text{SnS}^2 + 2.\text{Fe}^2\text{Cl}^2 = \text{SnCl}^2 + 4.\text{FeCl} + 2\text{S}$. Les nombres donnés par *Stromeyer* sont très satisfaisants. Voir page 164 les observations de *Barfoed*, sur le bisulfure d'étain précipité.

§ 127.

6. Acide arsénieux et 7. Acide arsénique.

a. DISSOLUTION. — Les combinaisons de l'acide arsénieux et celles de l'acide arsénique, qui sont insolubles dans l'eau, se dissolvent dans l'acide chlorhydrique ou dans l'eau régale. Certains arséniates métalliques naturels sont rendus solubles par une fusion préalable avec le carbonate de soude. — L'arsenic métallique, les sulfures d'arsenic et les arséniures métalliques se dissolvent dans l'acide azotique fumant ou dans l'eau régale; les composés qui résistent à ces dissolvants seront fondus avec de la soude et du salpêtre et transformés ainsi en arséniates alcalins solubles et en oxydes métalliques, ou on les mettra en suspension dans une lessive de potasse et on les traitera par le chlore (§ 164. B. 7). On peut très facilement dissoudre de cette façon le sulfure d'arsenic dans une lessive concentrée de potasse. — Lorsqu'on traite un composé arsenical quelconque à chaud par l'acide azotique fumant, par l'eau régale ou par le chlore, la solution renferme toujours de l'acide arsénique. On ne peut pas concentrer par évaporation une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique, sans qu'il se dégage de vapeurs de chlorure d'arsenic. Cela est moins à craindre et ne pourrait arriver qu'avec des proportions relativement grandes d'acide chlorhydrique (c.-à-d. avec un liquide contenant parties égales d'eau et d'acide chlorhydrique de densité 1,12 (*)), quand l'arsenic est à l'état d'acide arsénique. Toutefois, lorsqu'on devra concentrer une dissolution chlorhydrique contenant de l'arsenic, il sera bon de la rendre auparavant alcaline.

b. DOSAGE. — L'arsenic est pesé à l'état d'*arséniate de plomb*, d'*arséniate ammoniaco-magnésien* ou d'*arséniate de magnésie*, d'*arséniate d'urane*, ou de *sulfure d'arsenic*. Souvent on fait précéder le dosage à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien d'une précipitation à l'état d'arsénio-molybdate d'ammoniaque. La précipitation et le dosage de l'arsenic à l'état d'arséniate basique de fer proposés par *Berthier* et modifiés par *Kobell* ne s'appliquent que pour la séparation. On peut encore doser l'arsenic par un *moyen indirect* ou aussi par des liqueurs titrées.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 448.

On peut transformer en :

1. ARSÉNIATE DE PLOMB :

L'acide arsénieux et l'acide arsénique, lorsqu'ils sont seuls dans une dissolution aqueuse ou azotique. (Il ne faut pas qu'il y ait de corps halogènes ou d'acides pouvant former des sels fixes avec l'oxyde de plomb.)

2. ARSÉNIATE AMMONIACO-MAGNÉSIE ET ARSÉNIATE DE MAGNÉSIE :

- a. *Par précipitation directe* : l'acide arsénique dans toutes les dissolutions qui sont exemptes d'acides ou de bases, qui seraient précipités par la magnésie ou par l'ammoniaque.
- b. *Par une précipitation préalable à l'état d'arsénio-molybdate d'ammoniaque* : l'acide arsénique dans tous les cas où il n'y a pas d'acide phosphorique, pas ou peu d'acide chlorhydrique et pas de substance pouvant décomposer l'acide molybdique.

3. ARSÉNIATE D'URANE :

L'acide arsénique dans tous ses composés solubles dans l'eau et dans l'acide acétique.

4. SULFURE D'ARSENIC :

Tous les composés arsenicaux sans exception.

L'arsenic se laisse doser simplement et facilement par des liqueurs titrées, et cela aussi bien à l'état d'acide arsénieux ou d'arsénite alcalin, qu'à l'état d'acide arsénique ou d'arséniate alcalin. Les procédés de dosage volumétrique rendent tout à fait inutiles les méthodes indirectes employées autrefois pour déterminer en poids l'acide arsénieux.

1. *Dosage à l'état d'arséniate de plomb.*

- a. On a une dissolution aqueuse d'acide arsénique.

On verse un poids connu de la dissolution dans une petite capsule en platine ou en porcelaine, on y ajoute un poids connu d'oxyde de plomb pur récemment calciné (environ 5 ou 6 fois autant qu'il peut y avoir d'acide arsénique). On évapore avec précaution jusqu'à siccité, on chauffe le résidu au rouge faible et on le maintient quelque temps à cette température. — Le résidu est formé d'arséniate de plomb et d'oxyde de plomb. Du poids total on retranche le poids d'oxyde employé et la différence donne la quantité d'acide arsénique. — Voir au § 92 les caractères de l'arséniate de plomb. Les résultats sont exacts tant qu'on n'a pas trop élevé la température.

- b. On a une dissolution d'acide arsénieux.

On ajoute de l'acide azotique, on évapore presque à siccité, on introduit un poids connu d'oxyde de plomb en excès, on évapore à siccité : on chauffe au rouge et avec précaution le creuset couvert jusqu'à ce que tout l'azotate de plomb soit décomposé. Le résidu est encore un mélange d'arséniate de

plomb et d'oxyde de plomb. — Cette méthode exige qu'on prenne bien des précautions, parce qu'en chauffant au rouge l'azotate de plomb il y a toujours une décrépitation qui occasionne des pertes.

2. Dosage à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.

a. Par précipitation directe.

Cette méthode, indiquée pour la première fois par *Levol*, suppose que tout l'arsenic est dissous à l'état d'acide arsénique. Si cela n'était pas, on chaufferait légèrement la dissolution dans un assez grand ballon avec un peu d'acide chlorhydrique, et l'on y ajouterait du chlorate de potasse par petites portions jusqu'à ce que le liquide répande fortement l'odeur d'acide chloreux; puis on laisserait reposer dans un lieu chaud jusqu'à ce que cette odeur ait presque complètement disparu.

On ajoute alors à la dissolution d'acide arsénique un excès d'ammoniaque, ce qui, même au bout de quelque temps, ne doit pas produire de trouble; puis on verse une quantité convenable et pas trop grande de la mixture magnésienne (§ 62. 6). On laisse reposer pendant douze heures et à froid le liquide bien couvert, qui doit répandre une forte odeur d'ammoniaque; on filtre sur un filtre pesé, on fait tomber tout le précipité sur le filtre au moyen du liquide filtré, pour employer le moins possible d'eau de lavage, et on lave avec un mélange de 3 parties d'eau et 1 partie de dissolution d'ammoniaque, jusqu'à ce que le liquide qui passe, additionné d'acide azotique et d'azotate d'argent, ne devienne plus opalin. On sèche le précipité entre 102° et 103°, et on le pèse. Il a la formule $\text{ArO}^3, 2\text{MgO}, \text{AzH}^4\text{O} + \text{Aq.}$ (*)

Comme la dessiccation de l'arséniate ammoniaco-magnésien jusqu'à ce que son poids soit constant est longue et exige des pesées répétées, nous allons donner le moyen indiqué par *H. Rose* (**), *Wittstein* (***) et *Puller* (****), de le transformer sans perte d'arsenic en arséniate de magnésie ($2\text{MgO}, \text{ArO}^3$). On dépose, autant que possible, tout le précipité desséché sur un verre de montre; on humecte le filtre avec une solution d'azotate d'ammoniaque, on le dessèche et on le brûle avec précaution dans un creuset en porcelaine. Après le refroidissement, on met l'arséniate dans le creuset, on chauffe d'abord au bain d'air vers 130°, ou bien pendant deux heures sur un petit bain de sable, chauffé avec la lampe à gaz; on chauffe ensuite plus fortement pendant une ou deux heures sur une plaque de fer chauffée à la lampe, et enfin on porte au rouge le précipité complètement débarrassé de son ammoniaque par cette élévation continue et graduelle de température. — On peut abrégé l'opération en chauffant dans un creuset de *H. Rose* au milieu d'un courant lent d'oxygène. Il suffit dans ce cas de chauffer dix minutes avec précaution, puis de porter graduellement au rouge. — Voir au § 92 les propriétés de

(*) Si l'on ne dessèche le précipité qu'au bain-marie, il faut prolonger la dessiccation extrêmement longtemps, si l'on veut n'avoir que la quantité d'eau correspondant à la formule. — Par une dessiccation ordinaire au bain-marie, la combinaison retient de 1 à 2 équivalents d'eau. — En desséchant entre 105° et 110°, la quantité d'eau est inférieure à celle de la formule.

(**) *Traité d'analyses*, 6^e édit., II, 390.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 19.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 63.

Arséniate ammoniaco-magnésien et celles de l'arséniate de magnésie. La méthode donne de bons résultats, parce que, suivant les expériences de *Puller*, la légère perte provenant de l'arséniate ammoniaco-magnésien qui passe dans le liquide filtré et dans les eaux de lavage est compensée par la petite quantité de sulfate de magnésie qui reste dans le précipité. En se plaçant dans de bonnes conditions *Puller*, avec 0,37 gram. d'arséniate double, a obtenu des résultats qui ne différaient que d'une fraction de milligramme : toutefois, en augmentant la quantité relative de chlorhydrate d'ammoniaque, la perte s'élevait à environ 0,002 gram. Si l'on voulait faire une correction pour les traces du composé passant dans la dissolution, on pourrait calculer pour 30 C.C. seulement 0,001 gram. d'arséniate ammoniaco-magnésien à 1 équivalent d'eau.

b. Par une séparation préalable à l'état d'arsénio-molybdate d'ammoniaque.

Dans la dissolution acide, exempte d'acide phosphorique et d'acide silicique, on verse un excès d'une solution de molybdate d'ammoniaque, à laquelle on a ajouté de l'acide azotique jusqu'à ce qu'on redissolve le précipité qui se forme d'abord (§ 61. 12) ; puis on achève comme pour l'acide phosphorique, § 134. b. β. On traite suivant a. l'arséniate ammoniaco-magnésien précipité par un mélange de sulfate de magnésie et de chlorhydrate d'ammoniaque de la dissolution ammoniacale de l'arsénio-molybdate (dont on aura neutralisé une partie de l'ammoniaque libre par l'acide chlorhydrique). Résultats satisfaisants.

5. Dosage à l'état d'arséniate d'urane.

Cette méthode imaginée par *Werther* (*) a été dernièrement étudiée avec soin dans mon laboratoire par *Puller* (**) : elle donne des résultats assez bons. On ajoute à la solution arsenicale un excès de lessive de potasse ou d'ammoniaque, puis de l'acide acétique, jusqu'à ce qu'il domine fortement (s'il restait un précipité insoluble d'arséniate de fer ou d'alumine, la méthode ne serait pas applicable). On verse alors dans la solution limpide acétique un excès d'acétate d'urane et l'on fait bouillir. On lave d'abord par décantation avec de l'eau bouillante, puis sur le filtre le précipité mucilagineux d'arséniate d'urane ou d'arséniate double d'urane et d'ammoniaque. On peut favoriser le dépôt du précipité par l'addition de quelques gouttes de chloroforme au liquide à demi-refroidi. Après dessiccation, on met le précipité sur un verre de montre, on humecte le filtre débarrassé autant que possible du précipité avec une solution d'azotate d'ammoniaque, on le sèche, on l'incinère dans un creuset en porcelaine, on place dans celui-ci le précipité. Si ce dernier est ammoniacal, on le change en arséniate d'urane en chauffant d'abord très doucement et en ajoutant à la fin un peu d'acide azotique, ou bien on le chauffe au rouge dans un courant d'oxygène ; si le précipité ne renferme pas d'ammoniaque, on le chauffe simplement au rouge. Voir 2. a. pour le traitement du précipité ammoniacal. — La présence des sels ammo-

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, XLIII, 516.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 72.

niacaux n'influe pas sur l'exactitude du dosage — Voir § 92. e. les caractères du précipité et ceux du résidu.

4. Dosage à l'état de sulfure d'arsenic.

- a. On a une dissolution d'acide arsénieux ou d'un arsénite exempté d'acide arsénique.

On précipite avec de l'acide sulfhydrique, dont on chasse l'excès avec de l'acide carbonique, la dissolution fortement acidifiée avec de l'acide chlorhydrique. Un courant d'acide carbonique pendant une heure suffit pour expulser la plus grande partie de l'acide sulfhydrique: il n'est pas nécessaire de prolonger au delà. On opère comme pour l'antimoine § 125. 1. On lave complètement le précipité de sulfure, on le sèche à 100° jusqu'à ce que le poids soit constant, et l'on pèse. Quelques parcelles du précipité s'attachent si fortement aux parois du verre, qu'on ne peut pas les en détacher mécaniquement: on les dissout dans de l'ammoniaque et l'on précipite de nouveau avec de l'acide chlorhydrique. — Caractères du précipité, § 92. On ne négligera pas d'essayer si un essai pesé est complètement volatil. S'il y avait un léger résidu, il faudrait le peser, le calculer sur le tout et le retrancher du poids trouvé d'abord. Résultats exacts.

Si la dissolution contenait des substances pouvant décomposer l'acide sulfhydrique (perchlorure de fer, acide chromique, etc.), le précipité obtenu à froid serait un mélange de sulfure d'arsenic et de soufre très-divisé. Dans ce cas, on le rassemble encore sur un filtre séché à 100°, et l'on pèse. On enlève le soufre avec du sulfure de carbone bien purifié (ne laissant pas de résidu par évaporation), que l'on fait agir jusqu'à ce que le liquide qui passe ne laisse rien par évaporation. Après avoir séché à 100° jusqu'à ce que le poids soit constant, on pèse. Les résultats obtenus de cette façon sont très-exacts, même avec de grandes quantités de soufre, quand on a opéré à froid. Mais si la réaction s'est faite à chaud, le soufre s'est déposé en petits grains agglomérés, que le sulfure de carbone à froid ne peut plus dissoudre complètement sur le filtre. Il faut alors faire digérer à plusieurs reprises et au bain-marie avec du sulfure de carbone le précipité séparé du filtre. (*Puller* *).

Pour doser l'arsenic dans le mélange de sulfure et de soufre, on peut encore opérer autrement. — On dissout le précipité dans une lessive concentrée de potasse, et l'on y fait passer un courant de chlore (§ 148. II.2. b.). Alors dans la dissolution limpide qui contient le soufre à l'état de sulfate, l'arsenic à l'état d'arséniate, on dose celui-ci d'après le 2. a. On pourrait aussi mesurer la quantité d'acide sulfurique d'après le § 132, en déduire le poids de soufre et le retrancher du poids du sulfure d'arsenic mélangé de soufre. Dans cette manière d'opérer, il ne peut pas y avoir de perte d'arsenic par volatilisation du chlorure d'arsenic, parce que le liquide reste toujours alcalin. — On peut aussi obtenir le même résultat avec de l'acide azotique. On emploie de l'acide très fumant, bouillant à 82°, mais non pas de l'acide de densité 1,42 parce que, celui-ci ayant un point d'ébullition trop

(*) *Zeitschr. . analyt. Chem.*, X, 45.

élevé, le soufre pourrait fondre et son oxydation serait trop lente. On met dans une petite capsule en porcelaine le précipité desséché avec soin, on ajoute un assez grand excès d'acide azotique fumant. On couvre de suite avec une capsule en verre peu profonde, et aussitôt que la réaction vive a cessé, on chauffe au bain-marie, jusqu'à ce que le soufre ait disparu et que le volume de l'acide azotique soit de beaucoup réduit. On traite le filtre séché tout à fait de la même façon, et l'on achève la destruction complète de la matière organique, en chauffant *légèrement* la dissolution un peu étendue avec du chlorate de potasse. (Bunsen *). On pourrait aussi enlever avec de l'ammoniaque les traces de sulfure restant adhérentes au filtre, évaporer la dissolution dans une petite capsule et oxyder comme plus haut le résidu de sulfure d'arsenic. Enfin dans les deux dissolutions réunies on précipite l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien (§ 127. 2. a). — Le traitement du précipité mélangé de soufre par l'ammoniaque, qui dissout le sulfure et doit laisser le soufre, ne donne que des résultats approchés, parce que la dissolution ammoniacale de sulfure d'arsenic dissout un peu de soufre.

b. On a une dissolution d'acide arsénique, un arséniate ou un mélange des deux acides.

On chauffe le liquide dans un ballon (sur une plaque de fer) à environ 70°, en y faisant passer un courant d'acide sulfhydrique tant qu'il se forme un précipité. Le précipité est toujours un mélange de soufre et de protosulfure d'arsenic ; car s'il y a de l'acide arsénique, il est d'abord réduit par l'hydrogène sulfuré, ce qui donne du soufre et de l'acide arsénieux, qui se transforme ensuite en protosulfure. (H. Rose **). Ce n'est que lorsqu'un sulfosel contenant du pentasulfure d'arsenic est décomposé par un acide, que le précipité n'est pas un mélange de soufre et de protosulfure d'arsenic, mais bien réellement du pentasulfure d'arsenic (A. Fuchs). — Si l'on veut avoir du sulfure d'arsenic pur, propre à être pesé, avec le mélange précipité à chaud de sulfure et de soufre en grains, on épuise avec de l'ammoniaque le précipité bien lavé et encore humide, et on lave le soufre restant : on précipite la dissolution avec de l'acide chlorhydrique sans chauffer, on sépare par filtration le précipité qui est maintenant un mélange de sulfure d'arsenic et de soufre divisé, on le sèche, on enlève le soufre avec le sulfure de carbone, on sèche à 100° et l'on pèse. — Résultats exacts. — Bien entendu que l'on peut dans le mélange obtenu à chaud de sulfure et de soufre doser l'arsenic directement ou indirectement par un des deux moyens donnés en 4. a.

5. Dosage par les méthodes volumétriques.

a. Méthodes qui supposent la présence de l'acide arsénieux.

1. Suivant F. Mohr (**). La méthode repose sur le même principe que pour l'oxyde d'antimoine § 125. 3. a., c'est-à-dire qu'on transforme l'acide arsé-

(*) Ann. der Chem. und Pharm., CVI, 10.

(**) Pogg. Ann., CVII, 186.

(***) Méthode d'analyse par les liqueurs titrées, traduit de l'allemand par C. Ferchomme.

nieux dissous dans un liquide alcalin, en acide arsénique à l'aide d'une dissolution d'iode ($\text{ArO}^3 + 2.\text{NaO} + 2.\text{I} = \text{ArO}^5 + 2.\text{NaI}$).

Si donc on a une dissolution aqueuse d'acide arsénieux ou d'un arsénite alcalin, on ajoute à une quantité pesée ou mesurée en volume contenant environ $0^r,1$ d' ArO^3 , 20 C.C. d'une dissolution saturée de bicarbonate de soude, purifié par lavage avec de l'eau, puis on y met un peu d'empois d'amidon et l'on verse de la dissolution titrée d'iode (§ 146) jusqu'à ce qu'on produise la réaction de l'iode d'amidon: 2 équivalents d'iode correspondent à 1 équivalent d'acide arsénieux. Avant de mettre le bicarbonate de soude on aura soin, si la solution d'acide arsénieux est acide, de la neutraliser d'abord avec du carbonate de soude, et si elle est alcaline, on la traitera par de l'acide chlorhydrique. Il n'est pas nécessaire de dire que la liqueur ne doit pas renfermer de substances capables d'agir sur la solution d'iode ($\text{SO}^2, \text{S}^2\text{O}^2$). Les résultats sont exacts: voyez les expériences rapportées au n° 79, et *Wailz* (*).

2. Suivant *Kessler* (**). La méthode repose sur le même principe que celle qui sert de base au principe de l'antimoine (§ 125. 3. b.), c'est-à-dire sur l'oxydation de l'acide arsénieux en dissolution chlorhydrique par le chromate de potasse (**); on l'applique exactement de la même façon que pour l'antimoine. Les résultats ici n'ont aussi de valeur qu'autant que la quantité d'acide chlorhydrique de densité 1,12 n'est pas inférieure à $1/6$ du volume total. Il ne faut cependant pas employer plus que $1/2$ volume en acide chlorhydrique, parce qu'alors la formation du ferricyanure de fer, qui est l'indice de la fin de l'opération, n'a lieu que lentement, et dès lors la réaction finale perd de sa netteté.

Si par une raison quelconque le titrage direct de la solution chlorhydrique n'est pas possible, on précipite par l'hydrogène sulfuré (en chauffant à 70° , si c'est de l'acide arsénique), on lave le précipité, on le met avec le filtre dans un flacon à l'émeri, on y ajoute une solution presque concentrée de bichlorure de mercure dans l'acide chlorhydrique de densité 1,12; on fait digérer à une douce chaleur jusqu'à ce que le précipité soit devenu blanc, on étend avec un volume connu d'eau (de façon que le rapport du volume de l'acide chlorhydrique de densité 1,12 à celui de l'eau ne soit pas moindre que 1 : 6), on ajoute la solution de chromate de potasse, puis celle de fer, et l'on achève comme au § 125. 3. b. Résultats bons. Voir aussi *Wailz* (****).

3. D'après *Bunsen* (*****). La méthode repose sur les faits suivants:

aa. Si l'on fait bouillir du bichromate de potasse avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se dégage 3 équivalents de chlore pour 2 équivalents d'acide chromique ($2.\text{CrO}^3 + 6.\text{HCl} = \text{Cr}^2\text{Cl}^3 + 3.\text{Cl} + 6.\text{HO}$).

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 162. Les essais faits par *Wailz* pour transformer en arsénite alcalin le sulfure d'arsenic n'ont pas donné de bons résultats.

(**) *Pogg. Ann.*, XCV, 204; CXIII, 154; CXVIII, 17. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 385.

(***) L'oxydation de l'acide arsénieux peut aussi se faire par l'acide permanganique, en ajoutant un excès de celui-ci et dosant cet excès avec une solution de fer. Mais comme ce dosage est peu exact avec une solution chlorhydrique, on ne pourra remplacer l'acide chromique par l'acide permanganique que lorsqu'on aura une solution sulfurique d'acide arsénieux. Voir *Wailz*. *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 174.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 169.

(*****) *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVI, 233.

bb. Mais si cette réaction se fait en présence d'une quantité d'acide arsénieux qui n'est pas trop considérable, la quantité de chlore dégagé n'est plus en rapport avec celle d'acide chromique, mais moindre de toute celle qu'il faut pour transformer l'acide arsénieux en acide arsénique ($\text{ArO}^{\text{s}} + 2.\text{Cl} + 2.\text{HIO} = \text{ArO}^{\text{s}} + 2.\text{ClH}$). Par conséquent pour 2 équivalents de chlore obtenu en moins avec l'acide chromique, il faut calculer 1 équivalent d'acide arsénieux.

cc. On détermine la quantité de chlore par la quantité d'iode qu'il chasse de l'iodure de potassium.

Je me borne à rappeler ici les principes de la méthode, je reviendrai sur la manière d'opérer à propos de l'acide chromique.

b. Méthode qui suppose la présence de l'acide arsénique.

La méthode repose sur la précipitation de l'acide arsénique par la dissolution d'oxyde d'urane, en reconnaissant la fin de l'opération avec le prussiate jaune de potasse. C'est la même que celle indiquée par *Leconte* par l'acide phosphorique, et qui fut plus tard mise en vogue par *Neubauer* et par *Pincus*.

Bedecker (*) préfère la dissolution d'azotate d'urane parce qu'elle se conserve mieux que celle de l'acétate, qui se décompose peu à peu par l'action de la lumière.

La concentration de la dissolution d'urane est convenable quand elle renferme 20 grammes d'oxyde par litre. On a soin qu'elle contienne le moins possible d'acide libre. On peut en fixer le titre avec de l'arséniate de soude pur, ou au moyen d'un poids connu d'acide arsénieux pur que l'on transforme en acide arsénique par ébullition avec de l'acide azotique fumant. On rend la dissolution fortement alcaline avec de l'ammoniaque, puis nettement acide avec de l'acide acétique. On fait couler lentement la dissolution d'urane de la burette en remuant bien et d'une manière continue, jusqu'à ce qu'en étalant une goutte du mélange sur une lame de porcelaine et en touchant son milieu avec une petite goutte de dissolution de prussiate jaune de potasse, on aperçoive bien nettement une ligne de séparation d'un brun rougeâtre entre les deux liquides. On note le niveau dans la burette, on marque le niveau du mélange dans le vase à réaction avec une bande de papier gommé; on vide ce vase, on le lave, on y verse jusqu'au repère de l'eau additionnée d'à peu près autant d'ammoniaque et d'acide acétique que la première fois et l'on fait couler avec précaution et goutte à goutte de la solution d'urane, jusqu'à ce que la touche sur la porcelaine donne le même résultat que précédemment dans l'essai. La quantité de la dissolution d'urane employée dans cette seconde expérience fait connaître ce qu'on a ajouté de trop dans la première pour atteindre le terme de la réaction: on fait la soustraction et l'on a ainsi la valeur de la solution d'urane en acide arsénique.

Pour doser de l'arsenic on le transforme en acide arsénique et on en prépare une dissolution limpide contenant de l'acétate d'ammoniaque et un peu d'acide acétique libre (il peut s'y trouver des alcalis, des terres alcalines

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXV I, 195.

ou de l'oxyde de zinc, mais aucun des métaux qui, comme le cuivre, forment des précipités colorés avec le prussiate jaune de potasse; puis on opère exactement comme pour fixer le titre de la dissolution d'urane. On n'oubliera pas de faire la correction indiquée pour chaque expérience particulière, car ce n'est qu'ainsi qu'on évitera les erreurs qui résulteraient de la différence de concentration de la liqueur arsenicale, qui a servi à fixer le titre et de celle qu'on soumet à l'analyse. Les résultats de deux dosages rapportés par *Bædeker* sont satisfaisants. — Toutefois l'application convenable de cette méthode offre des difficultés. Les résultats ne sont suffisamment exacts qu'autant que la quantité et la nature des sels alcalins sont les mêmes pour fixer le titre de la solution d'urane et pour l'employer à la mesure d'une quantité inconnue d'acide arsénique: voir *Waitz* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 182).

6. Dosage de l'acide arsénieux par des analyses indirectes en poids.

- a. D'après *H. Rose*. A la dissolution chlorhydrique préparée à l'abri des substances oxydantes on ajoute un excès de chlorure double d'or et de sodium ou d'or et d'ammonium, on laisse digérer quelques jours à froid, ou à une douce chaleur avec des liqueurs étendues et l'on mesure la quantité d'or précipité d'après le § 123. On conserve le liquide filtré pour être certain qu'il ne se fera pas un nouveau dépôt d'or. 2 équivalents d'or correspondent à 3 équivalents d'acide arsénieux.
- b. D'après *Vohl* (*). On ajoute à la substance dans laquelle on veut doser l'arsenic, du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique titré ($3.ArO^3 + 4.CrO^3 = 3.ArO^5 + 2.Cr^2O^3$), on détermine la quantité d'acide chromique restant d'après le procédé indiqué au § 130. c., et l'on calcule la quantité d'acide arsénieux d'après celle d'acide chromique qui a disparu, en se fondant sur l'équation chimique précédente.

APPENDICE AU SIXIÈME GROUPE.

§ 128.

8. Acide molybdique.

Dans les analyses on transforme l'acide molybdique en oxyde de molybdène, ou en molybdate de plomb, ou enfin en bisulfure de molybdène.

- a. Au point de vue analytique on peut réduire en oxyde (MoO^3) par un courant d'hydrogène et à chaud l'acide molybdique (MoO^5) pur ou le molybdate d'ammoniaque. On opère dans une petite nacelle en porcelaine, placée dans un tube en verre plus large ou dans un creuset de platine ou de porcelaine dont le couvercle est troué (§ 103. 2., fig. 79). On chauffe jusqu'à ce que le poids ne change plus. La température ne doit pas dépasser le rouge faible, sans quoi l'oxyde pourrait se réduire en partie à l'état métallique. Avec le molybdate d'ammoniaque il faut

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCIV, 219.

chauffer très lentement, très doucement au commencement, parce qu'il se forme de l'écume. — Si l'on a un tube en platine, il vaut mieux y chauffer au rouge avec la lampe à gaz l'acide molybdique dans un courant lent d'hydrogène, et cela pendant 2 ou 3 heures. On obtient ainsi le métal pur. Quand on transforme en oxyde, le résidu dans le creuset n'est pas toujours homogène, mais gris en dessous et brun à la partie supérieure. (*Rammelsberg* *).

- b. Dans les dissolutions alcalines, le mieux est de précipiter l'acide molybdique avec une dissolution neutre d'azotate de protoxyde de mercure, après avoir neutralisé avec de l'acide azotique l'alcali libre dans la dissolution étendue et avoir chassé l'acide carbonique qui aurait pu être mis en liberté. Le précipité jaune, tout d'abord volumineux, se dépose au bout de quelques heures : il est insoluble dans le liquide contenant un excès d'azotate de protoxyde de mercure. On ramasse le précipité sur un filtre, on le lave avec une solution étendue d'azotate de protoxyde de mercure, parce qu'il est un peu soluble dans l'eau pure. On enlève, autant que possible, tout le précipité du filtre et l'on y détermine la quantité de molybdène d'après a. (*H. Rose*) ; ou bien on le mélange, ainsi que les cendres du filtre, avec un poids connu d'oxyde de plomb calciné : on chauffe au rouge jusqu'à ce que tout le mercure soit chassé et l'on pèse. Tout le poids qui excède la quantité d'oxyde de plomb donne la quantité d'acide molybdique. (*Seligsohn* **).
- c. *Chatard* (***) propose de doser l'acide molybdique dans les solutions de ses sels alcalins, en ajoutant au liquide bouillant un léger excès d'acétate de plomb et en faisant bouillir quelques minutes. Le précipité d'abord laiteux devient grenu, se dépose facilement et se laisse facilement laver. Après dessiccation on le sépare autant que possible du filtre, on le calcine et l'on en déduit le molybdène d'après la formule PbO, MoO_5 . — La méthode ne peut s'appliquer qu'avec des dissolutions de molybdates alcalins purs.
- d. La précipitation du molybdène à l'état de sulfure est toujours une opération ennuyeuse. On sature la dissolution acide avec de l'acide sulfhydrique, on chauffe et l'on filtre, mais ordinairement la liqueur filtrée et l'eau de lavage sont encore colorées. Il faut alors les chauffer de nouveau, leur ajouter de l'acide sulfhydrique et recommencer jusqu'à ce que les liquides soient presque incolores. — La précipitation réussit mieux en dissolvant le sulfure de molybdène dans un excès relativement grand de sulhydrate d'ammoniaque et en le précipitant de nouveau avec l'acide chlorhydrique quand la liqueur est devenue jaune rougeâtre. *Zenker* (****) conseille de faire alors bouillir jusqu'à ce qu'on ait chassé l'acide sulfhydrique et de laver avec de l'eau chaude, qu'on acidulera au commencement. — Il est prudent encore de traiter par l'acide sulfhydrique le liquide filtré et les eaux de lavage, et de les laisser

(*) *Pogg. Ann.*, CXXVII, 281. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 203

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXVII, 472.

(***) *Sill. Amer. Journ.* (5), I, 416.

(****) *Journ. f. prakt. Chem.*, LVIII, 239.

longtemps reposer afin d'être certain que tout le molybdène est bien précipité. — On rassemble le sulfure brun de molybdène sur un filtre pesé, et dans une portion du précipité dont on prend le poids, on dose la quantité de molybdène en le chauffant, comme en a., dans un courant d'hydrogène. Le sulfure brun passe alors à l'état de sulfure gris (MoS^2). *H. Rose.*

- e. Suivant *Pisani* (*), on peut doser volumétriquement l'acide molybdique en le faisant digérer avec de l'acide chlorhydrique et du zinc jusqu'à dissolution de l'excès de zinc et du précipité qui se formerait par suite du manque de la quantité convenable d'acide chlorhydrique : on a ainsi une solution chlorhydrique de sesquioxyde de molybdène que l'on transforme en solution d'acide molybdique dans l'acide chlorhydrique à l'aide d'une solution titrée de permanganate de potasse. La couleur brune des liqueurs passe d'abord au vert, puis la coloration disparaît. *Rammelsberg* (**) a confirmé les données de *Pisani*.

II. DOSAGE EN POIDS DES ACIDES DANS LES COMPOSÉS QUI NE RENFERMENT QU'UN ACIDE LIBRE OU COMBINÉ ET LEUR SÉPARATION D'AVEC LES BASES.

PREMIER GROUPE DES ACIDES

PREMIÈRE SECTION. — ACIDE ARSÉNIEUX, ACIDE ARSÉNIQUE, ACIDE CHROMIQUE (ACIDE SÉLÉNIEUX, ACIDE SULFUREUX, ACIDE HYPOSULFUREUX, ACIDE IODIQUE).

§ 129.

1. Acide arsénieux et acide arsénique.

Nous avons traité de ces acides à propos des bases (§ 127), à cause de leur action sur l'acide sulfhydrique, et nous ne les rappelons ici que pour indiquer la place qu'ils doivent occuper. Nous indiquerons dans le cinquième chapitre leur séparation d'avec les bases.

§ 130.

2. Acide chromique.

1. DOSAGE.

On dose l'acide chromique soit à l'état d'*oxyde de chrome*, soit à l'état de *chromate de plomb* ou de *baryte*. On peut aussi le déterminer d'après la quantité d'acide carbonique qu'il dégage en agissant sur un excès d'acide oxalique, ou encore par des procédés volumétriques. — En employant la première méthode, on voit facilement que 1 équivalent d'oxyde de chrome (Cr^2O^3) correspond à 2 équivalents d'acide chromique $2(\text{CrO}^3)$.

(*) Comptes rendus, LIX, 301.

(**) *Pogg. Ann.*, CXXVII, 281. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 205.

a. Dosage à l'état d'oxyde de chrome.

α. On réduit l'acide chromique et on détermine la quantité d'oxyde (§ 106). On peut faire la réduction en chauffant la dissolution avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, — ou en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans le liquide additionné d'acide chlorhydrique, — ou en ajoutant une solution concentrée d'acide sulfureux et en chauffant légèrement. — Avec les dissolutions concentrées on emploie plus souvent le premier moyen et le dernier avec les liqueurs étendues. Dans la première méthode il faut faire attention que l'alcool soit chassé complètement avant de précipiter l'oxyde de chrome par l'ammoniaque; dans la deuxième il faut abandonner la dissolution saturée d'acide sulfhydrique dans un lieu chaud jusqu'à ce que le soufre éliminé soit complètement déposé. — Les résultats sont exacts si l'on a soin que l'oxyde de chrome soit pur et ne soit pas mélangé de silice et de chaux, comme cela arrive toujours quand on précipite la solution de chrome par l'ammoniaque dans les vases en verre.

β. On précipite la dissolution neutre ou faiblement acidulée avec de l'acide azotique par de l'azotate de protoxyde de mercure, on sépare par filtration après avoir laissé longtemps déposer le précipité rouge de chromate de protoxyde de mercure, on le lave avec une dissolution étendue d'azotate de chrome (*H. Rose*). Résultats exacts.

b. Dosage à l'état de chromate de plomb.

On ajoute à la dissolution un excès d'acétate de soude, puis de l'acide acétique jusqu'à réaction fortement acide, et l'on précipite avec de l'acétate de plomb neutre. Le précipité lavé est ensuite rassemblé sur un filtre pesé : on sèche au bain-marie et l'on pèse; ou bien on le chauffe légèrement au rouge, suivant le § 55, et on le pèse. Voyez ses caractères au § 93. 2. Résultats exacts.

c. Dosage à l'état de chromate de baryte.

On ajoute de l'acide acétique jusqu'à réaction faiblement acide, puis du chlorure de baryum en léger excès, on laisse reposer 24 heures le précipité fin très pulvérulent, on le lave avec une dissolution d'acétate d'ammoniaque autant qu'on peut par décantation, on déplace l'acétate d'ammoniaque par une solution d'azotate d'ammoniaque (sans quoi il y aurait à craindre une réduction partielle de l'oxyde de chrome pendant la calcination), on sèche le précipité et on le chauffe légèrement au rouge après l'avoir séparé du filtre autant que possible. Voy. au § 93. 2. c. les caractères du précipité et sa composition. (*H. Rose, Pearson* *).

d. Dosage par l'acide oxalique (*Vohl*).

Si l'on met ensemble de l'acide oxalique et de l'acide chromique, le premier prend de l'oxygène au second : il se forme du sesquioxyde de chrome et il se dégage de l'acide carbonique ($2.CrO^3 + 5.C^2O^3 = Cr^2O^3 + 6.CO^2$). 3 équivalents d'acide carbonique (66) correspondent donc à un équivalent (50,24).

(* *Americ. Journ. of science* [2], XLV, 298.

d'acide chromique. On opère absolument de la même manière que celle que nous indiquerons au § 130 pour l'essai des manganèses. Pour 1 partie d'acide chromique il faut 2 parties 1/4 d'oxalate de soude. S'il fallait doser dans le résidu l'alcali combiné à l'acide chromique, on ferait usage de l'oxalate d'ammoniaque.

c. Dosage par les liqueurs titrées.

α. Suivant Schwartz :

Le principe de cette méthode très exacte est le même que celui qui sert de base au dosage du fer par le procédé de Penny. (Page 257.)

L'opération est simple. À la dissolution du chromate, qui ne doit pas être trop étendue, on ajoute une quantité mesurée et en excès d'une dissolution de protoxyde de fer, dont on a établi d'avance la richesse en protoxyde de fer, d'après le § 112. 2. a. ou b., ou bien la dissolution acidulée avec de l'acide sulfurique d'un poids connu de sulfate double de fer et d'ammoniaque exempt de peroxyde : on détermine ensuite, d'après le § 112. 2. a. ou b., la quantité de protoxyde de fer qui reste. De la différence on conclut combien de fer a été peroxydé par l'acide chromique. 6 équivalents de fer passant de l'état de protoxyde à celui de peroxyde réduisent 2 équivalents d'acide chromique : $6. FeO, SO^2 + 2. CrO^3 + 6. SO^2 = 3(Fe^2O^3, 3SO^2) + Cr^2O^3, 3SO^2$; ou 1 gramme de fer correspond à 0^{sr},5981 d'acide chromique. S'il fallait par ce moyen déterminer l'acide chromique dans du chromate de plomb, on le broierait intimement avec du sulfate de protoxyde de fer et d'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique, on ajouterait de l'eau et l'on titrerait.

β. Suivant Bunsen (*) :

Si l'on fait bouillir un chromate avec un excès d'acide chlorhydrique fumant, il se dégage 3 équivalents de chlore pour 2 équivalents d'acide chromique : $KO, 2CrO^3 + 7. ClH = KCl + Cr^2Cl^3 + 7. HO + 3Cl$. — Si l'on fait arriver le chlore dans un excès de dissolution d'iode de potassium, les 3 équivalents de chlore mettent 3 équivalents d'iode en liberté. En dosant ceux-ci par la méthode que nous décrirons au § 146, on en conclut la quantité d'acide chromique, car 3 équivalents d'iode = 380,55 correspondent à 2 équivalents d'acide chromique = 100,48.

On dirige l'opération de la manière suivante : on met le chromate pesé (environ 0^{sr},3 à 0^{sr},4) dans un petit ballon *d*, de 36 à 40 C.C. (fig. 85), soufflé à la lampe dans un tube de verre, on le remplit aux 2/3 d'acide chlorhydrique fumant (exempt de chlorure et d'acide sulfureux) et, au moyen d'un bon tube en caoutchouc *c*, on adapte le tube à dégagement *a* muni d'une boule. Comme on le voit, le tube *a* est une pipette recourbée et dont l'extrémité libre inférieure est légèrement recourbée vers le haut et étirée en pointe. On n'a pas à craindre de perte de chlore quand on verse de l'acide chlorhydrique, car le dégagement du gaz ne commence que lorsqu'on chauffe. On plonge le tube à dégagement dans le col d'une cornue de 100 C.C., remplie aux 2/3 environ

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVI, 279.

de la dissolution d'iodure de potassium (*). Au col de la cornue on a fait à la lampe deux renflements, l'un inférieur pour retenir le liquide chassé par la pression intérieure pendant l'opération, l'autre pour éviter les pertes accidentelles par projection. On chauffe le petit ballon avec précaution. Au bout de 2 ou 3 minutes d'ébullition, tout le chlore est chassé et remplacé par son équivalent d'iode libre dans la dissolution d'iodure de potassium. Aussitôt que l'ébullition est terminée, on prend le tube en caoutchouc *c* de la main gauche et en maintenant toujours la lampe sous le ballon avec la

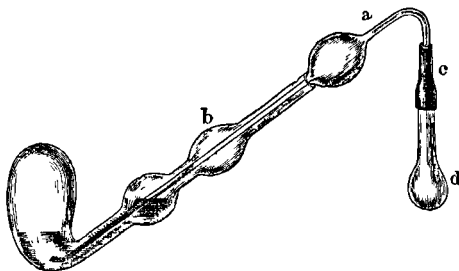


Fig. 85.

main droite, on retire le tube *a* de la cornue jusqu'à ce que la pointe recourbée soit dans la boule *b*. Alors on enlève d'abord la lampe, puis le petit ballon, et l'on plonge la cornue dans l'eau froide, en agitant le liquide afin de favoriser la dissolution dans l'excès d'iodure de potassium de tout l'iode qui s'est déposé. Après le refroidissement complet du liquide, on le verse dans un vase à précipité, on lave la cornue en recueillant les eaux de lavage et l'on achève d'après le § 146. La méthode donne des résultats très satisfaisants. — L'appareil indiqué plus haut diffère de celui de *Bunsen* par des modifications qui m'ont paru offrir quelques avantages. Le tube à dégagement de *Bunsen* n'a pas de boule et est fermé en bas par une soupape en verre ou en caoutchouc qui permet la sortie du gaz, mais empêche le liquide de remonter dans le tube; sa cornue en outre n'a qu'un renflement au col. — Au lieu de l'appareil décrit plus haut, on peut très bien prendre celui indiqué au § 142.

γ. Je me contenterai d'indiquer ici les principes de deux autres méthodes, l'une proposée par *Rube* (**), l'autre par *Zulkowski* (***) .

La première repose sur la réaction suivante :



Dans la seconde, celle de *Zulkowski*, on dose directement, c'est-à-dire sans

(*) Une partie d'iodure de potassium pur (exempt d'acide iodique) et 10 parties d'eau. Le liquide ne doit pas brunir immédiatement lorsqu'on y ajoute de l'acide sulfurique étendu.

(**) *Journ. f. practk. Chem.*, XCV, 35. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 444.

(***) *Journ. f. practk. Chem.*, CIII, 351. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 74.

distillation, l'iode éliminé par l'acide chromique exactement comme on fait pour le dosage du fer, page 245, β .

H. SÉPARATION DE L'ACIDE CHROMIQUE D'AVEC LES BASES.

a. Des bases du premier groupe.

α . On réduit l'acide chromique suivant I. et l'on sépare l'oxyde de chrome des alcalis d'après le § 155.

β . On mélange le chromate de potasse ou de soude avec environ 5 parties de sel ammoniac sec en poudre et l'on chauffe le mélange avec précaution. Dans le résidu restent les chlorures des alcalis et l'oxyde de chrome : on pourra les séparer par l'eau.

γ . On précipite l'acide chromique suivant I. a. β ., et dans la liqueur filtrée, on sépare les sels alcalins du sel de mercure suivant le § 162.

b. Des bases du deuxième groupe.

α . On fond la combinaison avec 4 parties du mélange de carbonate de potasse et de soude. En traitant par l'eau, les terres alcalines restent à l'état de carbonates, l'acide chromique se dissout combiné aux alcalis. On ne peut pas peser directement les premiers, car ils retiennent des alcalis; on dose le dernier d'après I. — On peut, comme l'a montré *H. Rose*, pour le chromate de strontiane et pour celui de chaux, remplacer la fusion avec les carbonates alcalins par une simple ébullition avec un excès d'une dissolution de carbonate de potasse ou de soude, qui suffit pour décomposer le sel. Avec le chromate de baryte, il faut décanter la première dissolution et recommencer plusieurs fois l'ébullition avec le carbonate alcalin.

β . On dissout dans l'acide chlorhydrique, on réduit l'acide chromique d'après I. a., et l'on sépare l'oxyde de chrome des terres alcalines d'après le § 156.

γ . Le chromate de magnésie, et en général les composés de l'acide chromique et des terres alcalines solubles dans l'eau, peuvent encore être facilement analysés en dosant l'acide chromique suivant I. a. β . ou I. b., et en séparant dans le liquide filtré, d'après le § 162, la magnésie de l'excès de sel de mercure ou de plomb ajouté.

δ . Les chromates de baryte, de strontiane et de chaux peuvent être décomposés par la méthode II. a. β . Voir *Bahr*, analyse des bichromates de baryte, de chaux, etc. (*). *H. Rose* recommande de prendre 5 parties de sel ammoniac pour 1 partie de la substance réduite en poudre extrêmement fine. Une seule calcination au rouge suffit, il est vrai, en général pour une décomposition complète : il vaut mieux cependant chauffer une seconde fois au rouge avec du sel ammoniac pour s'assurer de la constance du poids, puis après on sépare par l'eau le chlorure de baryum, etc., de l'oxyde de chrome.

c. Des bases du troisième groupe.

α . De l'alumine.

S'il faut séparer l'alumine d'avec l'acide chromique dans une solution

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LX, 60.

acide, on précipite l'alumine par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque (§ 105. a.); dans le liquide filtré, on dose l'acide chromique suivant I. Si l'alumine bien lavée offre encore une coloration jaune, on la traite sur le filtre par de l'ammoniaque et on lave avec de l'eau bouillante. On enlèvera ainsi les dernières traces d'acide chromique. Mais comme l'ammoniaque dissout un peu d'alumine, on chauffera le liquide ammoniacal dans une capsule en platine jusqu'à ce qu'il n'ait plus qu'une faible réaction alcaline, et l'on filtrera avec le précipité principal les flocons d'hydrate d'alumine qui se seraient séparés.

β. De l'oxyde de chrome.

aa. Dans une première portion on détermine l'acide chromique d'après I. d. ou d'après I. e. α. ou β., et dans une seconde on dose la quantité totale de chrome en transformant tout en oxyde par une calcination avec le sel ammoniac ou suivant I. a.; ou bien on change d'abord tout en acide chromique d'après le § 106. 2.

bb. Dans certains cas, l'acide chromique peut être précipité d'après I. a. β. ou I. b. Puis, dans le liquide filtré, on sépare l'oxyde de chrome du protoxyde de mercure ou de l'oxyde de plomb, d'après le § 162.

cc. Les combinaisons hydratées de sesquioxyde de chrome et d'acide chromique, telles qu'elles se forment par la précipitation d'une dissolution d'oxyde de chrome par une dissolution de chromate de potasse, peuvent aussi être analysées en les calcinant dans un courant d'air sec, dans un tube à boules muni d'un tube à chlorure de calcium (fig. 44, § 56). La perte totale de poids fait connaître la quantité d'eau et d'oxygène : en retranchant de cette perte totale l'augmentation de poids du tube à chlorure, on a la quantité d'oxygène dégagé et l'on calcule que 3 équivalents d'oxygène correspondent à 2 équivalents d'acide chromique. On connaîtra la proportion d'oxyde de chrome en retranchant du résidu de la calcination le poids d'oxyde de chrome correspondant à celui d'acide chromique trouvé. *Vogel* (*), *Storer et Elliot* (**) ont fait usage de cette méthode.

d. Des bases du quatrième groupe.

α. On opère comme il est indiqué en b. α. Après le traitement de la masse fondue, les métaux restent à l'état d'oxyde. — S'il y avait du manganèse, il faudrait opérer la calcination dans une atmosphère d'acide carbonique. Appareil de la figure 79, au § 108.

β. On réduit l'acide chromique d'après I. a., et l'on sépare l'oxyde de chrome des métaux en question d'après le § 160.

e. Des bases du cinquième et du sixième groupe.

α. On précipite avec de l'acide sulfhydrique la dissolution additionnée d'acide libre, soit en la prenant telle qu'elle est, soit après une réduction préliminaire de l'acide chromique par l'acide sulfureux. — Les métaux

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXVII, 484.

(**) *Proceedings of the American Academy*, V, 198.

des groupes 5 et 6 seront précipités avec du soufre libre (§§ 115 à 127), l'acide chromique sera réduit. On précipite l'oxyde dans le liquide filtré d'après I. a.

β. On décomposera de préférence le chromate de plomb en le chauffant avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, et l'on séparera par l'alcool (voir § 162) le chlorure de plomb du chlorure de chrome. On n'oubliera pas d'essayer la dissolution alcoolique avec l'acide sulfurique. S'il se forme un précipité de sulfate de plomb, il faudra le séparer par filtration, le peser et en tenir compte dans le calcul (voir aussi § 130. I. d.).

APPENDICE A LA PREMIÈRE SECTION.

§ 131.

1. Acide sélénieux.

Si l'on a de l'acide sélénieux en dissolution aqueuse ou chlorhydrique, on précipite le sélénium par l'acide sulfureux gazeux, ou bien, s'il y avait un excès d'acide, par le sulfite de soude ou d'ammoniaque. On chauffe ensuite un quart d'heure à l'ébullition, ce qui rend lourd, dense et noir le précipité qui tout d'abord était rouge. On s'assure qu'une nouvelle addition d'acide sulfureux ne précipite plus de sélénium, on rassemble le dépôt sur un filtre, on sèche à une température qui ne doit pas tout à fait atteindre 100° et l'on pèse.

Comme *H. Rose* (*) a montré que la présence de l'acide chlorhydrique était nécessaire pour la complète réduction de l'acide sélénieux, il faudra en ajouter lorsque les liqueurs n'en renfermeront pas déjà. — Par précaution l'on évaporerait jusqu'à réduction à un petit volume, avec addition de chlorure de potassium ou de sodium, le liquide séparé du sélénium par filtration : on fera bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré pour réduire en acide sélénieux le peu d'acide sélénique qui pourrait exister et l'on essaiera encore avec l'acide sulfureux s'il y a du sélénium. — Si le liquide à précipiter par l'acide sulfureux renfermait de l'acide azotique, on ne pourrait pas évaporer avec l'acide chlorhydrique pour chasser l'acide azotique : on aurait de grandes pertes par suite de la volatilisation de l'acide sélénieux. Ce n'est que s'il y a une quantité suffisante de sels alcalins, et c'est pourquoi il faut ajouter du chlorure de potassium ou de sodium pour l'évaporation, qu'il ne se volatilise pas d'acide sélénieux lorsqu'on traite, à plusieurs reprises, le résidu au bain-marie par l'acide chlorhydrique, opération qu'il faut faire pour éliminer l'acide azotique (*Rathke* **).

Quant à la séparation de l'acide sélénieux d'avec les bases, nous n'en dirons que quelques mots.

a. Si les bases sont de nature à n'être pas altérées par l'acide sulfureux et l'acide chlorhydrique, on précipite immédiatement le sélénium comme il est dit plus haut : le liquide filtré, évaporé avec de l'acide sulfurique, donne les bases à l'état de sulfates.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 73.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, CVIII, 249.

b. Si les bases ne sont pas précipitées par l'acide sulfhydrique dans un liquide acide, on peut séparer l'acide sélénieux par l'acide sulfhydrique. Le précipité suivant *Rathke* (*), est un mélange de SeS^2 , Se^2S et Se , qui renferme 1 équivalent de sélénium pour 2 équivalents de soufre. On le dessèche à 100° , ou mieux un peu au-dessous, et l'on peut déduire de son poids le poids de sélénium avec beaucoup d'exactitude. — Mais s'il y a plus de soufre mélangé au précipité, alors on l'oxyde lorsqu'il est encore humide avec de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse, ou bien on le traite par une lessive de potasse et l'on y fait passer un courant de chlore, en même temps que l'on chauffe. Il ne faut pas seulement oxyder le sélénium, mais encore le soufre, car celui-ci enveloppe toujours le premier. On chauffe la dissolution qui contient de l'acide séléniqne jusqu'à ce qu'elle ne répande plus l'odeur du chlore, on ajoute de l'acide chlorhydrique et l'on chauffe de nouveau. Puis lorsque l'odeur du chlore a encore disparu, on précipite le sélénium par l'acide sulfureux. Au lieu d'opérer de cette façon, on peut faire digérer pendant quelques heures le précipité sulfo-séléniqne avec une solution concentrée de cyanure de potassium : il se dissout complètement et, dans la liqueur chaude, on précipite le sélénium par l'acide chlorhydrique comme en c. (*Rathke*.)

c. Dans beaucoup de sélérites ou de séléniates, on peut doser le sélénium en le transformant en sélélocyanure de potassium, dont on précipite la dissolution aqueuse par l'acide chlorhydrique (*Oppenheim***). A cet effet, on mêle le sel dans un ballon à long col ou dans un creuset en porcelaine avec 7 à 8 fois son poids de cyanure de potassium ordinaire (contenant un peu d'acide cyanique), on couvre encore le mélange avec un peu de cyanure de potassium, on fond dans un courant d'hydrogène, en ayant soin que pendant le refroidissement l'air ne puisse pas agir sur la matière. On maintient la température de fusion assez basse pour que le verre ou la porcelaine ne soit pas attaquée. Après le refroidissement on traite la masse brune par de l'eau, et l'on filtre la dissolution incolore, s'il reste un résidu insoluble ; on fait en sorte, par le lavage ou par addition d'eau, que le liquide soit un peu mais pas trop étendu ; on chauffe assez longtemps à l'ébullition (afin de transformer encore en sélélocyanure, par l'action de l'excès de cyanure de potassium, le peu de séléniure de potassium qui resterait dans la masse fondue) ; on laisse refroidir, on sature d'acide chlorhydrique et l'on fait de nouveau chauffer quelque temps. Tout le sélénium est déposé au bout de 12 à 24 heures ; on le sépare par filtration, on sèche à 100° et l'on pèse. Les résultats obtenus ainsi sont exacts. (*H. Rose****). Si pendant que l'on chauffe le sélénium se rassemble en pelotes, il pourrait emprisonner des sels : dans ce cas, et pour contrôler les résultats, on le dissout dans l'acide azotique et l'on précipite par l'acide sulfureux. — En général dans le liquide filtré il n'y a plus de sélénium ; il sera prudent toutefois de s'en assurer par l'acide sulfureux.

d. On peut encore séparer l'acide séléniqne (et l'acide séléniqne) de beau-

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, CVIII, 252.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXI, 280.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 75.

coup de bases, en faisant fondre la combinaison avec 2 parties de carbonate de soude et 1 partie de salpêtre; on fait ensuite bouillir la masse avec de l'eau, on sature (si c'est nécessaire) le liquide filtré avec de l'acide carbonique pour enlever le peu de plomb qui pourrait s'y trouver, on fait bouillir avec un excès d'acide chlorhydrique (pour réduire l'acide sélénique et chasser l'acide azotique) et enfin on précipite par l'acide sulfureux.

Si le sélénium obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés est pur; il doit, dans un tube de verre, se volatiliser sans résidu.

2. Acide sulfureux.

S'il faut doser l'acide sulfureux libre dans une dissolution aqueuse, qui peut aussi contenir d'autres acides (sulfurique, chlorhydrique, acétique), on en étend un poids connu avec de l'eau bien purgée d'air (par ébullition prolongée et refroidie à l'abri de l'air) de façon que la dissolution nouvelle ne contienne pas plus de 0,05 pour 100 d'acide sulfureux en poids: on verse la liqueur en agitant dans un excès d'une solution titrée d'iode dans l'iodure de potassium; ensuite, avec une solution titrée d'hyposulfite de soude, on détermine la quantité d'iode qui reste encore libre, et l'on en conclut celle qui a servi à transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique. Suivant *Finkener* (*), ce n'est qu'en appliquant la méthode de *Bunsen* ainsi modifiée, c'est-à-dire en faisant couler l'acide sulfureux étendu dans la solution d'iode, que la réaction a réellement lieu suivant l'équation $I + 2.HO + SO_2 = IH + HO,SO_2$. C'est aussi le meilleur moyen d'éviter les pertes d'acide sulfureux. Pour plus de détails, voir le § 146. — S'il faut analyser des sulfites solubles dans l'eau ou dans les acides, on les étend d'eau purgée d'air jusqu'à ce que l'on ait atteint le degré de concentration indiqué plus haut, on ajoute de l'acide sulfurique ou chlorhydrique en excès et l'on titre comme on vient de le dire. Dans ce procédé, il faut avoir le plus grand soin de n'employer que de l'eau bien purgée d'air.

Si l'on voulait doser l'acide sulfureux en poids, il faudrait le transformer en acide sulfurique et précipiter par la baryte, d'après le § 132. Cette méthode est surtout applicable lorsqu'on a des sulfites exempts d'acide sulfurique. Pour faire passer l'acide sulfureux à l'état d'acide sulfurique, le mieux est, quand on procède par voie humide, d'employer le chlore ou le brome, en versant la solution aqueuse étendue du sulfite dans un excès d'eau chlorée ou bromée. Les sulfites insolubles dans l'eau seront préalablement transformés en sulfite de soude soluble, par ébullition avec une solution de carbonate de soude. — Après avoir chassé l'excès de chlore ou de brome par la chaleur, on précipite la solution un peu acide avec le chlorure de baryum. — On peut transformer les sulfites en sulfates par la voie sèche, en les chauffant dans un creuset de platine avec 4 parties d'un mélange de parties égales de carbonate de soude et de salpêtre.

3. Acide hyposulfureux.

Lorsque l'acide hyposulfureux est à l'état de sels solubles, on peut le doser par l'iode tout comme l'acide sulfureux. La réaction est la suivante:

*) *Traité d'analyse* de H. Rose, édition de *Finkener*

$2(\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^3) + \text{I} = \text{NaO}, \text{S}^4\text{O}^3 + \text{NaI}$. On dissout le sel dans une quantité d'eau suffisante, on ajoute de l'empois d'amidon et, avec la dissolution d'iode, on titre jusqu'à l'apparition de la couleur bleue la dissolution neutre ou rendue telle. Bien entendu que les résultats ne sont exacts qu'autant qu'il n'y a pas d'autres substances sur lesquelles l'iode puisse agir. On pourrait, comme pour l'acide sulfureux, transformer en acide sulfurique tout le soufre de l'acide hyposulfureux, en traitant comme les sulfites, par de l'eau chlorée ou bromée

4. Acide iodique.

Le dosage de l'acide iodique peut se faire facilement de la façon suivante. On distille l'acide libre ou uni à une base avec un excès d'acide chlorhydrique libre et fumant dans l'appareil décrit à propos de l'acide chromique (§ 130. e. β), on recueille le chlore qui se dégage dans la dissolution d'iode de potassium et l'on détermine, comme il a été dit, l'iode éliminé. Comme 1 équivalent d'acide iodique met en liberté 4 équivalents de chlore et par conséquent 4 équivalents d'iode, il faut pour 507,4 d'iode compter 166,85 d'acide iodique. Voici la réaction : $\text{IO}^3 + 5.\text{HCl} = \text{ICl} + 5.\text{HO} + 4\text{Cl}$ (Bunsen *). On peut arriver aussi simplement et aussi exactement au même but par le moyen suivant : à la solution d'acide iodique ou d'un iodate on ajoute de l'acide sulfurique, puis un excès d'iodure de potassium et, suivant le § 146, on dose l'iode mis en liberté. Le sixième de cette quantité provient de l'acide iodique ($\text{IO}^3 + 5.\text{HI} = 5.\text{HO} + 6\text{I}$). Rammelsberg, par ce moyen, a obtenu de bons résultats (**).

5. Acide azoteux.

Dans les azotites exempts d'azotate, on dose l'acide azoteux soit en transformant son azote en ammoniacque, soit en mesurant son action oxydante sur le sel de protoxyde de fer. Ces opérations se conduisant en tous points comme s'il s'agissait d'un azotate (§ 149), nous ne nous occuperons ici que du cas où l'acide azoteux serait à doser en présence de l'acide azotique. Dans ce cas on peut très bien mesurer la quantité d'acide azoteux avec une dissolution de permanganate de potasse, en prenant seulement la précaution d'étendre assez la liqueur, pour empêcher la transformation par l'eau en acide azotique et bioxyde d'azote de l'acide azoteux mis en liberté par un acide plus fort. On y arrive en mettant au moins 5000 parties d'eau pour 1 partie d'acide azoteux anhydre. La réaction a lieu suivant l'équation : $5.\text{AzO}^2 + 2.\text{Mn}^2\text{O}^7 = 5.\text{AzO}^3 + 4.\text{MnO}$. Si donc on fixe le titre du caméléon avec un sel de protoxyde de fer, 4 équivalents de fer correspondent à 1 équivalent d'acide azoteux, car celui-ci, comme ceux-là, prend 2 équivalents d'oxygène. — On dissout les azotites dans de l'eau très faiblement acidulée, on y verse du permanganate de potasse jusqu'à ce que l'oxydation de l'acide azoteux soit presque complète, puis seulement on acidifie fortement la liqueur pour verser le caméléon jusqu'à coloration rouge permanente.

• Pour doser l'acide hypoazotique dans l'acide azotique rouge fumant.

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXXVI, 285.

(**) *Pogg. Ann.*, CXXXV, 493. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 436.

on verse quelques centimètres cubes de ce dernier dans environ 500 C. C. d'eau distillée, pure et froide, en remuant; puis on dose l'acide azoteux produit. 1 équivalent d'acide azoteux trouvé correspond à 2 équivalents d'acide hypoazotique, car celui-ci, en contact avec une suffisante quantité d'eau, se décompose ainsi : $2.AzO^4 + 2.HO = HO, AzO^5 + HO, AzO^3$. (Sig. *Feldhauss* *).

On peut encore doser l'acide azoteux et l'acide hypoazotique en présence de l'acide azotique par la réduction de l'acide chromique. — On prend un excès d'une solution titrée de chromate de potasse et l'on mesure l'excès d'acide chromique restant avec une solution titrée de protoxyde de fer (*Fr. Mohr*).

Quant au dosage des azotites au moyen du peroxyde de plomb, voir *Feldhauss* (*), ainsi que les travaux de *Lang* (**) et de *J. Læwenthal* (***). Au § 203, nous indiquerons la recherche des azotites dans les eaux naturelles.

DEUXIÈME SECTION. — ACIDE SULFURIQUE (ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE).

§ 132.

1. Acide sulfurique.

1. Dosage.

En général on dose l'acide sulfurique en poids sous forme de *sulfate de baryte*; toutefois, indépendamment des procédés acidimétriques, il y a des méthodes volumétriques basées sur l'insolubilité du sulfate de baryte (et du sulfate de plomb). Pour ce qui est de ces dernières, je n'indiquerai que celles qui peuvent offrir quelque avantage sur les analyses en poids.

1. Dosage par pesée.

Le dosage de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte n'est pas, comme on l'a cru longtemps, une opération simple et facile : elle demande au contraire beaucoup de soin et d'attention. Cela tient à plusieurs causes que nous avons déjà indiquées au § 71. D'abord le sulfate de baryte est bien plus soluble qu'on ne le croyait dans les dissolutions à acides libres et en présence de certains sels; ensuite il entraîne très facilement avec lui des sels étrangers par eux-mêmes solubles dans l'eau; enfin une fois le précipité impur, il est souvent extrêmement difficile de le purifier.

Il faut d'abord que la liqueur soit dans un état convenable pour la précipitation, et avant tout elle ne doit renfermer qu'une faible quantité d'acide chlorhydrique libre et pas du tout d'acide azotique ou chlorique. Si ces derniers s'y trouvaient, il faudrait d'abord les chasser par des évaporations répétées au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique pur. — La solution ainsi préparée, on l'étend fortement, on la chauffe presque à l'ébullition, on y verse un excès de chlorure de baryum et on laisse déposer à une douce

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 426.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 485.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 176.

chaleur. On jette le liquide clair sur un filtre, on verse de l'eau bouillante sur le précipité, on décante de nouveau sur le filtre et l'on continue ces opérations jusqu'à ce que l'eau de lavage ne renferme plus de chlore. Après avoir mis le précipité sur le filtre et l'avoir séché, on le traite suivant le § 53, en ne dépassant pas la température rouge modérée.

Après la pesée du précipité, il est bon de le chauffer longtemps au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique étendu. On décante l'acide chlorhydrique à travers un petit filtre, on lave le précipité avec de l'eau bouillante sans le déposer sur le filtre, on évapore presque à siccité la liqueur filtrée et l'eau du lavage dans une capsule en platine ou en porcelaine, on y ajoute de l'eau, on recueille sur le même petit filtre le peu de sulfate de baryte non dissous, on le lave, on le sèche, on incinère le filtre et l'on chauffe de nouveau au rouge le tout réuni au sulfate de baryte. S'il y a une perte de poids, cela prouve que le sulfate pesé la première fois renfermait des sels étrangers.

Cette sorte de purification ne conduit pas toujours au but (*): on n'y arrive jamais si la liqueur précipitée contient une assez notable quantité d'acide azotique, ou si du peroxyde de fer ou de l'oxyde de platine a pu passer dans le précipité (*Clauss***). Dans ce cas il n'y a qu'un moyen à employer. On fond le précipité avec environ 4 grammes de carbonate de soude, on chauffe la masse fondue avec de l'eau, on filtre, on lave le résidu avec de l'eau bouillante, on acidule légèrement avec de l'acide chlorhydrique et l'on précipite de nouveau l'acide sulfurique.

En opérant exactement comme nous le disons, les résultats sont satisfaisants : mais en négligeant ces précautions, on peut avoir quelques centièmes en plus ou en moins.

2. Dosage par les liqueurs titrées.

a. Suivant *Charles Mohr* (***) — On fait usage d'une solution normale de chlorure de baryum, contenant dans un litre un équivalent de sel pur cristallisé ($\text{BaCl} + 2\text{Aq}$), puis de l'acide azotique ou chlorhydrique normal et de la soude normale (§ 213). Dans le liquide où l'on veut doser l'acide sulfurique et qui doit être rendu presque neutre avec du carbonate de soude, s'il renfermait trop d'acide libre, on verse un volume connu de la solution de chlorure de baryum : on prendra un nombre entier de centimètres cubes, de telle façon que ce soit plus que suffisant pour précipiter tout l'acide sulfurique, mais cependant qu'il n'y en ait pas un trop grand excès.

Après avoir laissé digérer longtemps à chaud, on précipite sans filtration préalable l'excès de chlorure de baryum avec du carbonate d'ammoniaque et un peu d'ammoniaque pure, on recueille sur un filtre le précipité formé de sulfate et de carbonate de baryte, on le lave jusqu'à ce que l'eau n'agisse plus sur le papier du tournesol rougi bien sensible, et l'on mesure, par les procédés alcalimétriques décrits au § 223, la quantité de carbonate de baryte. S'il n'y avait pas d'acide sulfurique, il faudrait juste autant de centi-

(*) *Fresenius. Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 52.

(**) *Jahresb. über die Fortsch. der Chem. von Kopp. u. Will*, 1861, p. 523.

(***) *Ann. der Chem. und Pharm.*, XC, 103.

mètres cubes d'acide normal pour saturer le carbonate de baryte qu'on aurait employé de centimètres cubes de la solution de chlorure de baryum : s'il y a de l'acide sulfurique, il en faudra moins et en quantité proportionnelle à la quantité d'acide sulfurique. Dès lors pour chaque centimètre cube d'acide normal employé en moins, on calculera 0^r,4 d'acide sulfurique anhydre.

Les résultats de cette méthode sont tout à fait satisfaisants, s'il n'y a pas trop d'acide libre ; autrement un peu de carbonate de baryte reste en dissolution à la faveur des sels ammoniacaux et l'on a pour l'acide sulfurique un nombre un peu trop élevé. On comprend qu'on ne pourra pas opérer de cette façon si la dissolution renferme de l'acide phosphorique, de l'acide oxalique, en général des acides qui précipitent la baryte dans les liqueurs neutres.

b. Suivant *Ad. Clemm* (*). — *Clemm* a modifié la méthode de *Ch. Mohr* pour la rendre d'une exécution plus prompte, par conséquent d'un usage plus pratique dans les fabriques. Il faut encore qu'il n'y ait aucun acide formant avec la baryte un sel insoluble dans l'eau : il ne faut non plus d'autres bases que des alcalis. Outre les liqueurs titrées indiquées en a., il faut une solution normale de carbonate de soude pur (53,04 gr. de sel anhydre dans 1 litre). On commence par mettre de la teinture de tournesol dans la liqueur versée dans un ballon jaugé ; on y ajoute juste la quantité d'acide chlorhydrique, ou de lessive de soude exempte d'acide carbonique, nécessaire pour neutraliser exactement ; on verse ensuite un volume connu de chlorure de baryum, plus que suffisant pour précipiter tout l'acide sulfurique, puis ensuite un volume de solution normale de carbonate de soude égal au volume employé de solution de chlorure de baryum ; on remplit le ballon jusqu'à la marque, on agite, on filtre, et dans une partie aliquote du liquide filtré (moitié par exemple) on dose le carbonate de soude suivant le § 220. On voit facilement que le carbonate de soude restant dans tout le liquide et par conséquent aussi la quantité d'acide normal nécessaire pour le neutraliser est équivalente à la quantité d'acide sulfurique cherchée. Car toutes les liqueurs étant équivalentes, s'il a fallu à la fin n C.C. d'acide normal pour neutraliser l'excès de carbonate de soude dont on avait employé N C.C., il n'y a eu que $(N-n)$ C.C. de carbonate de soude pour précipiter l'excès de N C.C. de chlorure de baryum, et dès lors l'acide sulfurique n'en a pris que $N-(N-n)$ ou n C.C. — Dans les dissolutions étendues, le léger excès de carbonate de soude n'a aucune action sur le sulfate de baryte, de sorte qu'il ne peut pas en résulter d'erreur. Les résultats sont suffisamment exacts pour les besoins industriels.

c. *E. Bohlig* (**) a aussi employé une méthode alcalimétrique pour doser l'acide sulfurique dans les sulfates, surtout au point de vue technique. Le procédé repose sur ce fait que les sulfates alcalins en présence d'un excès d'acide carbonique sont décomposés par le carbonate de baryte précipité, avec production de sulfate de baryte et de bicarbonate alcalin ; la réaction a lieu à une température voisine de celle de l'ébullition de l'eau, ce qui em-

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 122.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 510.

pêche la dissolution d'une quantité notable de carbonate de baryte dans le liquide contenant de l'acide carbonique libre. La quantité d'alcali que l'on trouve combinée à l'acide carbonique correspond au sulfate cherché. Je renvoie au travail original pour les détails de l'opération.

d. Suivant *R. Wildenstein* (premier procédé). (*) — Cette méthode consiste à précipiter l'acide sulfurique par le chlorure de baryum et à titrer l'excès de baryte ajouté avec le chromate neutre de potasse, directement si la liqueur est neutre et, si elle est acide, après avoir ajouté de l'ammoniaque exempte d'acide carbonique jusqu'à ce qu'elle soit en léger excès. Il faut préparer :

1. Une dissolution de chlorure de baryum telle que 1 C.C. corresponde à 0^{sr},02 d'acide sulfurique (en dissolvant 60^{sr},98 de chlorure de baryum pur cristallisé (BaCl + 2Ag) de façon à faire 1 litre) :
2. Une dissolution de chromate neutre de potasse pur, dont 2 C.C. précipitent 1 C.C. de la solution de chlorure de baryum (on dissout 18^{sr},451 de bichromate de potasse, on ajoute un peu d'ammoniaque jusqu'à ce que la couleur rouge devienne jaune pâle et l'on étend d'eau pour faire un litre).

On s'assure ensuite que le rapport des deux dissolutions est bien exact. Pour cela on mesure 10 C.C. de la solution de baryte, on étend d'environ 50 C.C. d'eau, on chauffe à l'ébullition et l'on ajoute 20,4 C.C. de la solution de chromate. Le liquide surnageant le précipité, qui se dépose rapidement, doit paraître jaunâtre. Avec la burette on verse alors de la dissolution de baryum goutte à goutte jusqu'à complète décoloration : on doit en employer 0,2 C.C., de sorte qu'en tout 10,2 C.C. de chlorure de baryum correspondent à 20,4 C.C. de la dissolution de chromate.

Pour doser l'acide sulfurique, on met dans un ballon de 200 C.C. la substance à analyser dissoute dans environ 50 C.C. d'eau, on chauffe à l'ébullition et l'on verse de la dissolution de chlorure de baryum jusqu'à ce qu'on soit certain que tout l'acide sulfurique a été précipité, sans toutefois en mettre un trop grand excès. On porte pendant 1/2 à 1 minute à l'ébullition, on neutralise avec de l'ammoniaque exempte d'acide carbonique, puis on ajoute au liquide chaud, qu'il soit trouble ou non, de la dissolution de chromate de potasse, chaque fois par quantité de 0,5 C.C. Le liquide alors s'éclaircit rapidement, quand on le fait tourner, de sorte qu'on peut facilement reconnaître à l'apparition de la teinte jaunâtre quand le chromate commence à dominer. Ce point atteint, on verse lentement goutte à goutte de la solution de baryte jusqu'à décoloration complète, ce qui ordinairement n'exige que tout au plus 0,4 C.C. L'opération est terminée, on retranche la moitié des C.C. de la dissolution de chromate de la totalité des C.C. de la dissolution de baryte employée, et l'on calcule l'acide sulfurique d'après le reste.

Les nombreux exemples d'analyse cités par l'auteur donnent des résultats très satisfaisants pour les usages techniques.

S'il faut appliquer la méthode au sulfate de magnésie, de zinc ou de

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 323.

cadmium, on dissout dans l'ammoniaque après addition de sel ammoniac, on chauffe avec un peu de chlorure de calcium, pour le débarrasser du peu d'acide carbonique que contient l'ammoniaque, puis on ajoute le chlorure de baryum et enfin la solution de chromate de potasse. (*Fleischer**.)

c. Suivant *R Wildenstein* (second procédé) (**). — De toutes les méthodes de dosage de l'acide sulfurique, la plus simple et celle qui peut être appliquée dans le plus grand nombre de cas est, sans contredit, celle qui consiste à précipiter l'acide dans une dissolution acidulée par de l'acide chlorhydrique au moyen d'une solution titrée de chlorure de baryum jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité : on n'a plus qu'à calculer la quantité d'acide sulfurique d'après le volume de la dissolution normale de baryte employée. Ce qui fait que ce procédé n'a que des applications très restreintes, c'est que la fin de l'opération est difficile à saisir et ne peut se constater que par de nombreux tâtonnements.

Wildenstein a rendu cependant cette méthode assez pratique pour qu'en une demi-heure environ on puisse terminer l'analyse avec des résultats satisfaisants. Il se sert de l'appareil représenté dans la figure 86. A est un flacon en verre blanc de 900 à 950 C.C. dont on a fait sauter le fond ; B, un tube à entonnoir à fortes parois, dont l'entonnoir a la forme d'une boule ; ce tube est recourbé comme le montre la figure ; il se termine vers le bas par un bout de tube en caoutchouc serré dans une pince en laiton et se terminant par un bout de tube en verre non étiré en pointe. La longueur de *c* en *d* est d'environ 7 1/2 à 8 centimètres, et celle de *d* en *e* d'environ 12. L'ouverture de l'entonnoir sphérique *f*, dont le diamètre sera de 2, 5 à 3 centimètres, est garnie de la façon suivante : on prend un morceau d'étoffe de coton ou de mousseline de 6 centimètres carrés, bien purifié d'acide sulfurique, on pose dessus 2 feuilles de papier de Suède, puis de nouveau un morceau d'étoffe et l'on ferme l'ouverture de l'entonnoir avec ce diaphragme, en le serrant contre les bords avec un fil ciré, en évitant de déchirer le papier. On coupe les bords. On a de cette façon un petit filtre-siphon qui permet d'avoir rapidement une portion claire du liquide rendu trouble par le sulfate de baryte.

Comme en ajoutant peu à peu du chlorure de baryum dans une dissolution acide étendue d'un sulfate, on arrive à un point analogue au point neutre dans la précipitation de l'argent par le chlorure de sodium (*voir* page 256), c'est-à-dire à un moment où un essai filtré sera aussi bien troublé au bout de quelques minutes par l'acide sulfurique que par le chlorure de baryum, il faudra opérer d'après les principes indiqués à propos des dosages de l'argent : il ne faudra donc pas calculer d'après la composition de la dissolution de

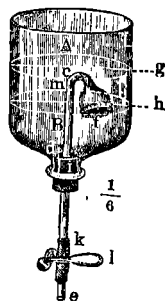


Fig. 86.

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, N. F. V, 918. — On trouve là aussi une modification à la méthode pour reconnaître l'excès du chromate d'ammoniaque dans la liqueur colorée : mais c'est aux dépens de la simplicité de l'opération.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, 1, 452.

chlorure de baryum, mais d'après sa valeur effective, que l'on établira d'une manière exacte en versant de cette dissolution dans un poids connu d'un sulfate, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité ; ou bien, comme le fait *Wildenstein*, on regardera comme terme de l'opération le moment où le chlorure de baryum ne donnera plus, au bout de 2 minutes, un trouble sensible dans un essai filtré.

On fera la dissolution de baryte comme en d., de telle sorte que 1 C.C. corresponde à 0^{sr},02 d'acide sulfurique.

On opère comme il suit :

Après avoir préparé la dissolution de sulfate à essayer (dont on prendra de 3 à 4 grammes), on remplit A avec de l'eau chaude, on ouvre le tube en caoutchouc en desserrant la pince jusqu'à ce que le siphon B soit plein d'eau. Si l'eau coulait par le tube ce sans le remplir complètement, il suffirait pour obvier à cet inconvénient d'ouvrir et de fermer plusieurs fois de suite et rapidement la pince inférieure. (Si l'on voulait aspirer par e ou lancer de l'eau

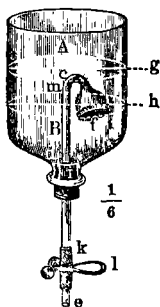


Fig. 87.

par e avec la fiole à jet, on courrait le risque de détériorer le filtre ; il ne faut donc pas le faire.) Ayant alors fermé le tube, on décante l'eau chaude, on la remplace par environ 400 C.C. d'eau bouillante, on ajoute la dissolution de sulfate ainsi qu'une quantité convenable d'acide chlorhydrique et on laisse couler la dissolution de chlorure de baryum, d'abord en assez grande quantité, à la fin par 1/4 ou 1/5 C.C. Avant chaque nouvelle addition de chlorure de baryum, on ouvre la pince, on laisse couler dans un petit verre à précipité un volume de liquide un peu plus grand que le contenu du siphon (volume marqué par un trait sur le vase à précipité) et l'on rejette ce liquide filtré dans le vase A. Comme le vase où l'on reçoit le liquide clair servira toujours au même usage, il n'est pas nécessaire de le laver

chaque fois. Ensuite on reçoit dans un petit tube à essai le liquide filtré clair de façon à le remplir au tiers ou au quart, on ajoute avec la burette 2 gouttes de la solution de baryte et l'on agite. Tant qu'il se forme un précipité ou un trouble, on rejette l'essai dans le vase A. Si au bout de 2 minutes l'essai ne se trouble plus, l'opération est achevée et naturellement on ne compte pas les 4 gouttes employées pour le dernier essai. Quant à la légère erreur qui provient de ce que le liquide, qui à la fin se trouve dans le siphon, n'est pas soumis à l'action du chlorure de baryum, elle n'a pas d'influence sensible sur le résultat, parce qu'à la fin de l'opération la différence de composition du liquide en dedans et au dehors du siphon est très faible. Il faut, pendant le travail, agiter le liquide en prenant garde de déchirer le filtre. — Si l'on dépassait le point, on ajouterait dans A 1 centimètre cube d'une dissolution d'acide sulfurique équivalente à la dissolution de baryte, on chercherait de nouveau la fin de la réaction et l'on retrancherait 1 C.C. du volume de chlorure de baryum employé.

Les exemples cités par *Wildenstein* sont d'une exactitude très satisfaisante pour les besoins techniques. Les analyses faites de cette façon dans mon laboratoire ont fourni d'excellents résultats.

f. Les méthodes de *Levol* (*), *Pappenheim* (**), *Schwarz* (***), etc., fondées sur la précipitation de l'acide sulfurique avec une dissolution titrée de plomb, ne peuvent s'employer que dans les cas fort restreints, parce que la présence des chlorures métalliques ou de l'acide chlorhydrique et aussi des sels ammoniacaux nuit à l'opération : c'est pour cela que je n'en parlerai pas ici.

II. SÉPARATION DE L'ACIDE SULFURIQUE D'AVEC LES BASES.

a. Des bases avec lesquelles il forme des composés solubles dans l'eau ou l'acide chlorhydrique.

Dans la dissolution exempte d'acide azotique libre, on précipite l'acide sulfurique d'après I. avec du chlorure de baryum (ou de l'acétate de baryte); dans le liquide filtré qui, avec les chlorures des bases unies à l'acide sulfurique, renferme l'excès de chlorure de baryum, on sépare ces bases d'après les méthodes que nous indiquerons dans le cinquième chapitre. En purifiant le sulfate de baryte chauffé au rouge par un traitement à l'acide chlorhydrique, il ne faudra pas oublier d'ajouter au liquide qui renferme les bases celui qu'on aura séparé du peu de sulfate de baryte déposé par évaporation. Si après son traitement par l'acide chlorhydrique, le sulfate de baryte n'était pas encore complètement débarrassé, on dissoudrait les dernières traces de bases qu'il retient en le dissolvant à chaud dans l'acide sulfurique monohydraté, puis on verserait la solution acide avec précaution dans l'eau froide et l'on séparerait par filtration le sulfate de baryte représenté. La solution sulfurique renfermerait le reste des bases.

b. Des bases avec lesquelles il forme des composés insolubles ou très peu solubles dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique.

a. De la baryte, de la strontiane et de la chaux. — Dans un creuset de platine, on fond la combinaison réduite en poudre fine avec 4 à 5 parties du mélange de carbonate de potasse et de soude, on jette le creuset avec son contenu dans un vase à précipité ou dans une capsule en porcelaine ou en platine contenant de l'eau, on chauffe jusqu'à dissolution complète des carbonates et sulfates alcalins, on sépare par filtration des carbonates terreux pendant que le liquide est encore chaud, on lave bien sur le filtre avec de l'eau contenant un peu d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque et l'on continue l'analyse d'après les §§ 101 à 103. Si l'on a bien lavé, il est inutile de calciner et de peser le précipité. Dans le liquide filtré, on dose l'acide sulfurique d'après I. — Le sulfate de chaux et celui de strontiane, finement pulvérisés, peuvent être décomposés complètement par leur ébullition avec le carbonate de potasse, moins bien avec le carbonate de soude; avec le sulfate de baryte cette opération réussit aussi, mais plus difficilement et seulement quand, après un premier traitement, on décante le

(*) *Bulletin de la Société d'encourag.*, avril 1855.

(**) *Mohr. Traité d'analyse à l'aide de liqueurs titrées*, 2^e édit., Paris, 1875.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 592.

liquide et l'on recommence l'ébullition du précipité avec un excès de carbonate alcalin (*H. Rose**).

β. *De l'oxyde de plomb.* — La méthode la plus simple pour décomposer le sulfate de plomb consiste à le faire digérer à la température ordinaire avec une dissolution de bicarbonate de soude ou de potasse. On filtre, on lave le précipité, on dose dans le liquide filtré l'acide sulfurique d'après I., on dissout le précipité (parce qu'il est alcalin) dans de l'acide azotique ou acétique et l'on détermine le plomb d'après un des procédés du § 162.

S'il fallait séparer en même temps l'oxyde de plomb, la strontiane et la chaux d'avec l'acide sulfurique, il n'y aurait rien à changer à la méthode; mais s'il y avait aussi de la baryte et s'il fallait calciner le mélange avec des carbonates alcalins (ce qui se ferait le mieux dans un creuset en porcelaine), ou le faire bouillir à plusieurs reprises avec une solution de ces carbonates, le liquide alcalin filtré renfermerait toujours un peu de plomb, qu'il faudrait précipiter par un courant d'acide carbonique avant la filtration.

γ. *Du protoxyde de mercure.* — On dissout facilement le sulfate de protoxyde de mercure en le chauffant avec de l'acide chlorhydrique étendu et ajoutant un peu de chlorate de potasse ou de brome, puis on traite la dissolution suivant a. — Si l'on décompose le sulfate de protoxyde de mercure en le faisant bouillir avec une dissolution de carbonate de potasse, on a dans le résidu les produits de la décomposition du carbonate de protoxyde de mercure qui s'est d'abord formé, savoir : du mercure métallique et du bioxyde de mercure dont une petite portion peut passer dans le liquide filtré.

III. DOSAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE LIBRE EN PRÉSENCE DES SULFATES.

On peut avoir quelquefois à doser l'acide sulfurique libre en présence des sulfates, par exemple, dans le vinaigre, dans le vin, etc. On peut y arriver par des moyens indirects : ainsi doser d'une part les bases, de l'autre les acides, ou bien doser d'abord tout l'acide sulfurique combiné et libre et mesurer ce dernier acide volumétriquement suivant le § 215. — Suivant *A. Girard (**)*, il n'y a que le procédé suivant qui donne des résultats satisfaisants : on évapore le liquide à essayer au bain-marie à siccité, on reprend le résidu par l'alcool absolu; dans la partie insoluble on dose l'acide sulfurique combiné, dans la solution alcoolique, que l'on étend d'eau et que l'on chauffe pour chasser l'alcool, on mesure l'acide libre. C'est une erreur de croire qu'on pourrait atteindre le but avec le carbonate de baryte qui ne précipiterait que l'acide sulfurique libre, car les sulfates alcalins, même à la température ordinaire, sont décomposés partiellement par le carbonate de baryte dans leurs solutions aqueuses.

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXIV, 382 et LXV, 316.

(**) *Compt. rend.*, LVIII, 513.

APPENDICE A LA DEUXIÈME SECTION.

§ 133.

Acide hydrofluosilicique.

Sil'acide hydrofluosilicique est en dissolution, on y ajoute une dissolution de chlorure de potassium en quantité suffisante pour opérer la précipitation complète, puis un volume d'alcool concentré égal au volume total du mélange; on recueille sur un filtre pesé le précipité de fluosiliciure de potassium et on le lave avec un mélange à volume égal d'alcool et d'eau. On pèse le précipité après dessiccation à 100°. On ajoute de l'acide chlorhydrique au liquide alcoolique séparé par filtration, on l'évapore à siccité et l'on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique et l'eau. S'il y a un résidu insoluble, c'est une preuve que l'acide analysé renfermait un excès d'acide silicique, dont on déterminera le poids. — Le fluosiliciure de potassium, desséché à 100°, a pour formule $KFl, SiFl^2$; voir ses propriétés à la page 122. — Au lieu de le peser, on pourrait le doser d'après la méthode volumétrique décrite au § 97. 5. — Quant aux fluosiliciures métalliques, il faut les chauffer avec de l'acide sulfurique concentré dans un vase en platine; le fluorure de silicium et l'acide fluorhydrique se volatilisent, les bases restent à l'état de sulfates et peuvent fréquemment, après la volatilisation de l'excès d'acide sulfurique, être pesées à cet état. — Si les fluosiliciures métalliques renferment de l'eau, on ne peut pas la doser par une simple calcination, parce qu'avec l'eau il se dégage du fluorure de silicium. Alors on les mêle intimement, suivant *H. Rose*, avec 6 parties d'oxyde de plomb fraîchement précipité, on couvre le mélange placé dans une petite cornue avec une couche d'oxyde de plomb pur, on pèse la cornue, on chauffe avec précaution jusqu'à la fusion, on entraîne par aspiration la vapeur d'eau qui reste dans le vase et l'on pèse celui-ci après refroidissement. La perte de poids donne le poids d'eau éliminée. On n'oubliera pas d'essayer avec du papier de tournesol les gouttes d'eau condensée : le résultat ne sera exact qu'autant que l'eau n'aura pas de réaction acide.

Suivant *Stolba* (*), on arrive au même but, au moins pour les combinaisons solubles dans l'eau, de la façon suivante : on chauffe très-fortement au rouge dans un creuset de platine un poids de magnésie double du poids de fluosiliciure que l'on soumet à l'analyse; on pèse le creuset après refroidissement et l'on ajoute de l'eau de façon à faire une bouillie épaisse. On met alors dans le creuset le fluosiliciure pesé, on y ajoute encore de l'eau si celle qu'on a déjà mise ne suffit pas pour opérer la dissolution, on mélange avec un fil de platine, on sèche et l'on calcine. L'augmentation de poids représente le poids du fluosiliciure anhydre, autant toutefois qu'il n'y a pas d'oxyde pouvant perdre de l'oxygène.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 93.

TROISIÈME SECTION. — ACIDE PHOSPHORIQUE, ACIDE BORIQUE, ACIDE OXALIQUE,
ACIDE FLUORHYDRIQUE.

§ 134.

1. Acide phosphorique.

1. DOSAGE.

L'acide phosphorique tribasique peut se doser de diverses manières. Nous avons indiqué au § 90. 4. les formes sous lesquelles se font les pesées; elles sont nombreuses, mais parmi elles je préfère le *pyrophosphate de magnésie* et le *phosphate d'urane*, parce que les opérations sont plus faciles et applicables dans un plus grand nombre de cas. Fréquemment pour arriver au pyrophosphate de magnésie, on passe par une précipitation préalable surtout de phosphate ammoniaco-molybdique, parfois aussi de phosphate d'étain ou de protoxyde de mercure. Les autres formes, dans lesquelles on peut faire entrer l'acide phosphorique pour le doser, donnent bien aussi de bons résultats, mais elles n'ont souvent qu'une application restreinte. — Parmi les procédés volumétriques qu'on a indiqués, les meilleurs sont ceux qui reposent sur l'emploi d'une dissolution titrée d'oxyde d'urane (*).

Quant aux acides méta et pyrophosphorique, je dirai ici qu'on ne peut pas les doser par les méthodes que nous allons indiquer: il vaut mieux les transformer en acide tribasique. On y parvient: *α. Par la voie sèche*, en maintenant quelque temps la matière en fusion avec 4 à 6 parties du mélange des carbonates de potasse et de soude. Cette méthode ne peut toutefois s'appliquer qu'aux sels alcalins ou aux métaphosphates et pyrophosphates métalliques, qui seraient complètement décomposés par leur fusion avec les carbonates alcalins: ainsi elle ne pourra pas s'employer avec les combinaisons des terres alcalines, excepté les sels de magnésie. *β. Par la voie humide*. On traite le sel assez longtemps à chaud par un acide fort, surtout l'acide sulfurique concentré (*Weber. Ann. de Pogg.*, LXXIII, 157). Je ferai la remarque que par ce dernier moyen on n'atteint le but qu'incomplètement avec les sels dont les bases forment des composés solubles avec l'acide employé, parce que dans ce cas jamais tout l'acide méta ou pyrophosphorique n'est mis en liberté; au contraire, on réussit facilement en prenant des acides qui font des composés insolubles avec les bases en question. Toutefois, dans le premier cas, la transformation est d'autant plus complète que d'abord on emploie une plus grande quantité d'acide libre (sans toutefois en mettre un trop grand excès qui deviendrait nuisible) et ensuite qu'on fait bouillir plus longtemps. (*Exp. n° 32.*)

Je dirai encore, avant de commencer la description des procédés d'opération, que *Bunce* (**) s'est trompé quand il a dit que de l'acide phosphorique se volatilisait, lorsqu'on évaporait à siccité un phosphate avec de l'acide chlorhydrique ou azotique et qu'on chauffait un peu le résidu (voir mon

(*) Voir la note 11 à la fin du volume.

(**) *Sillim. Journ.*, mai 1851, 405.

travail sur cette question dans les *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXVI, 211). Au contraire il faut faire bien attention que dans ces circonstances l'acide phosphorique tribasique passe à l'état d'acide pyrophosphorique non pas à 100°, mais déjà au-dessous de 150°: ainsi en évaporant du phosphate de soude ordinaire et de l'acide chlorhydrique et en desséchant le résidu à 150° on obtient $\text{NaCl} + \text{PhO}^3, \text{NaO}, \text{HO}$.

a. *Dosage à l'état de phosphate de plomb.*

On opère absolument comme pour l'acide arsénique, § 127. 1. a., c'est-à-dire que l'on évapore avec un poids connu d'oxyde de plomb et l'on calcine. Cette méthode suppose que l'acide phosphorique n'est qu'en dissolution aqueuse ou azotique; elle a l'avantage de donner des résultats exacts, que l'acide phosphorique soit mono ou bi ou tribasique.

b. *Dosage à l'état de pyrophosphate de magnésie.*

α. *Directement* (applicable et commode dans tous les cas où l'on est certain que l'acide phosphorique est à l'état tribasique, ou bien est libre ou combiné aux alcalis). On ajoute à la dissolution neutre ou faiblement ammoniacale un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, puis un mélange préparé d'avance de sulfate de magnésie, de sel ammoniac et d'ammoniaque (§ 62.6.), ou mieux encore de chlorure de magnésium, de sel ammoniac et d'ammoniaque (*); on en verse une suffisante quantité, mais pas en trop grand excès. Comme on peut jusqu'à un certain point savoir approximativement la proportion d'acide phosphorique et qu'on connaît la composition de la mixture magnésienne (10 C. C. précipitent 0^{sr},24 d'acide phosphorique), il est facile de ne pas dépasser la quantité à employer. Dans ces circonstances le précipité se dépose sous forme cristalline parce qu'il se produit lentement. Après quelque temps, on ajoute peu à peu au liquide de l'ammoniaque, de façon que la quantité représente environ 1/4 de la masse totale. On laisse reposer 12 heures sans chauffer dans un vase couvert, on filtre, on s'assure que tout l'acide phosphorique est bien précipité en versant de l'ammoniaque et de la mixture magnésienne dans le liquide filtré, on lave le précipité cristallin avec un mélange de 3 parties d'eau et 6 parties d'ammoniaque, jusqu'à ce que l'eau de lavage acidulée avec de l'acide azotique ne trouble plus avec le nitrate d'argent, et l'on achève comme il est dit au § 104. 2. (**).

(*) Ce mélange a l'avantage de donner des résultats exacts avec plus de certitude qu'avec la mixture au sulfate (si l'emploi de cette dernière n'est pas fait avec soin, le précipité n'est pas toujours exempt de sulfate basique de magnésie). On prépare le réactif au chlorure de magnésium de la façon suivante: on dissout 13 grammes de sulfate de magnésie cristallisé dans de l'eau bouillante, on ajoute 5 C. C. d'acide chlorhydrique, puis une dissolution aqueuse de 82 grammes de chlorure de baryum cristallisé, on décante, on filtre et l'on s'assure que dans le liquide filtré l'acide sulfurique ne produit plus de précipité. Si cela arrivait, parce que les sels ne renfermeraient pas exactement la proportion d'eau de cristallisation, on ajouterait encore un peu de sulfate de magnésie, pour que la liqueur soit bien exempte de baryte. On concentre le liquide filtré réuni aux eaux de lavage, on laisse refroidir, on verse dans un ballon jaugé d'un litre, on ajoute 165 grammes de sel ammoniac pur, 260 C. C. d'ammoniaque, puis enfin de l'eau jusqu'au trait. — Après avoir laissé reposer quelques jours, on filtre si c'est nécessaire et la liqueur est prête pour l'usage. Elle renferme autant de magnésie que la mixture du § 62. 6. — 10 C. C. précipitent 0,24 gr. d'acide phosphorique anhydre.

(**) Voir la note 10 à la fin du volume.

— Comme le phosphate ammoniaco-magnésien n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau de lavage ammoniacale, il vaut mieux employer un filtre à succion, parce qu'alors le lavage s'effectue avec beaucoup moins d'eau. — Les résultats sont exacts (Voir Exp. 80 et en outre les recherches de *Kissel* *). Si, pour un motif particulier, on croyait que le précipité n'est pas pur, il faudrait le redissoudre dans l'acide chlorhydrique et le précipiter de nouveau avec de l'ammoniaque; il ne faudrait pas oublier d'ajouter encore un peu de mixture magnésienne. Du reste on opère pour cette seconde précipitation comme pour la première. — Si l'on négligeait d'ajouter de la mixture magnésienne, on aurait une perte sensible, parce qu'alors il resterait un peu de phosphate ammoniaco-magnésien, dissous dans le liquide renfermant du sel ammoniac et ne contenant pas de sel magnésien. Voir les expériences de *Kissel*. Loc. cit. — Caractères du précipité et du résidu, § 74. — Si la liqueur contenait de l'acide pyrophosphorique, le précipité serait floconneux et se dissoudrait notablement dans l'eau ammoniacale (*Weber*).

β. *Indirectement*, après une précipitation préalable à l'état de phosphate ammoniaco-molybdique, d'après *Sonnenschein* (**), (applicable dans tous les cas où l'acide est à l'état tribasique, et aussi en présence des terres alcalines, de l'alumine, du peroxyde de fer, etc., mais en l'absence de l'acide tartrique et d'autres substances organiques agissant d'une façon analogue). Il ne doit pas y avoir trop d'acide chlorhydrique et non plus de sel ammoniac, ni en général de chlorures métalliques et de certains sels ammoniacaux, surtout l'oxalate et le citrate (*König* ***); au contraire la présence de l'azotate d'ammoniaque facilite la précipitation et contre-balance l'action nuisible de trop grandes quantités de sulfates ou d'azotates (*E. Richters* ****). Pour faire la précipitation on emploie la dissolution de molybdate d'ammoniaque dans un excès d'acide azotique, contenant 5 p. 100 d'acide molybdique et préparée et conservée avec soin, comme il est dit dans le *Traité d'analyse qualitative*, § 52. Il faut que le liquide à analyser soit concentré : il peut contenir de l'acide sulfurique et de l'acide azotique libres. On ajoute à la dissolution, dans un vase à précipité, une grande quantité du liquide molybdique, de telle sorte que pour 1 partie d'acide phosphorique il y ait environ 40 parties d'acide molybdique : pour 0^{re},1 d'acide phosphorique il faudra donc 80 C. C. de la solution molybdique. On remue sans frotter les parois du verre, on couvre le vase et on laisse reposer de 12 à 24 heures dans un lieu chaud, dont la température ne dépasse pas 40°. Avec une pipette on enlève un essai du liquide clair, on y ajoute un volume égal de la dissolution molybdique et l'on abandonne assez longtemps à la température de 40°. S'il ne se forme pas un autre précipité, c'est un indice certain que tout l'acide phosphorique est bien précipité. Dans le cas contraire on rejette l'essai dans la masse totale, on ajoute une nouvelle quantité de molybdate d'ammoniaque, on laisse encore reposer 12 heures et l'on renouvelle l'essai. La précipitation étant achevée, on décante le liquide à travers un petit filtre, on lave le pré-

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 170.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, LIII, 343.

(***) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, X, 305.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 469.

cipité par une suite de décantations et de filtrations sur le même petit filtre. On se sert pour le lavage d'un mélange de 100 parties de liqueur molybdique, 20 parties d'acide azotique de densité 1,2 et 80 parties d'eau (*). Le lavage doit être complet et tel que la dernière eau qui passe reste limpide avec un excès d'ammoniaque, quand bien même la dissolution aurait contenu de la chaux, du fer, etc. — On dissout maintenant le précipité jaune dans le moins possible d'ammoniaque, on fait passer la dissolution à travers le petit filtre, ce qui dissout les parties du précipité qui sont restées adhérentes, on lave le petit filtre avec un mélange de 5 parties d'eau et 1 partie d'ammoniaque, on réunit les eaux de lavage à la dissolution, et enfin on verse de l'acide chlorhydrique goutte à goutte et avec précaution jusqu'à ce que le précipité jaune qui reparaît ne se dissolve pas tout de suite, mais avec une certaine lenteur, enfin on précipite avec la mixture magnésienne (voir *α.*). Si l'ammoniaque laisse un peu de précipité non dissous, il faut avoir la précaution de traiter ce résidu par l'acide azotique et d'essayer le liquide filtré avec la solution d'acide molybdique pour ne pas perdre une petite quantité d'acide phosphorique. Résultats exacts (**).

Comme cette méthode exige une grande quantité d'acide molybdique, on ne l'emploie que lorsqu'on ne peut pas faire usage des méthodes b. *α.* et c., et l'on prend un poids de substance tel que la quantité d'acide phosphorique qu'il renferme ne dépasse pas 0^{gr},2 à 0^{gr},3. S'il y avait de l'acide arsenique et de l'acide silicique (**), il faudrait préalablement les éliminer. — Parmi tous les procédés de dosage de l'acide phosphorique en présence du peroxyde de fer et de l'alumine, je regarde celui-là comme le meilleur, surtout s'il faut doser de très petites quantités d'acide phosphorique en présence de fortes proportions de ces bases.

γ. *Indirectement* après une précipitation préalable à l'état de *phosphate de protoxyde de mercure*, d'après *H. Rose* (****) (applicable à la séparation de l'acide phosphorique d'avec toutes les bases, excepté l'alumine; voir aussi § 135. k.). On dissout la combinaison phosphorique dans une quantité d'acide azotique ni trop forte, ni trop faible. La solution étant dans une petite capsule en platine, on y ajoute du mercure métallique pur en quantité telle qu'une portion, faible il est vrai, reste non dissoute par l'acide libre. On évapore à siccité au bain-marie. Si la masse chaude répand encore l'odeur de l'acide azotique, on l'humecte avec de l'eau, on chauffe de nouveau au bain-marie jusqu'à ce qu'enfin cette odeur ait disparu. — On ajoute

(*) Suivant *Richter* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 471), on peut laver avec une dissolution d'azotate d'ammoniaque (15 grammes de sel dans 100 C. C.) faiblement acidulée avec de l'acide azotique et additionnée de quelques centièmes de solution d'acide molybdique.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 466, et VI, 403.

(***) L'acide silicique peut être aussi précipité en jaune par une dissolution acide de molybdate d'ammoniaque, surtout en présence de beaucoup de sel ammoniac (*W. Knop*, 1837). *Grundmann*, qui a répété les expériences de *Knop* dans mon laboratoire, les a trouvées parfaitement exactes. Le précipité se dissout dans l'ammoniaque. Si après addition d'un peu de sel ammoniac on laisse reposer longtemps cette dissolution, l'acide silicique se dépose, de sorte que dans le liquide filtré on peut alors précipiter l'acide phosphorique avec la dissolution de magnésie; toutefois il vaut mieux éliminer d'abord l'acide silicique.

(****) *Pogg. Ann.*, LXXVI, 218.

ensuite de l'eau chaude, on filtre sur un petit filtre et on lave jusqu'à ce que l'eau de lavage ne laisse pas de résidu fixe par évaporation sur la lame de platine. On dessèche le précipité qui, outre le phosphate de mercure, contient aussi de l'azotate basique et du mercure métallique : on le mélange dans un creuset de platine avec un excès de carbonate de potasse et de soude; on roule le filtre en boule, on le place dans un trou fait dans le mélange et l'on recouvre le tout d'une couche de carbonate alcalin. Puis pendant environ une demi-heure, on chauffe modérément le creuset, sans le porter au rouge, sous une cheminée qui tire bien. A cette température le mercure et l'azotate de protoxyde de mercure se volatilisent. On chauffe ensuite sur la lampe le résidu au rouge vif et l'on traite par de l'eau chaude. Tout se dissoudra en un liquide limpide, s'il n'y a pas de peroxyde de fer. On sature la dissolution claire (filtrée au besoin) avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'ammoniaque et la dissolution de magnésie et l'on achève suivant a. (*).

d. *Indirectement*, après une précipitation préalable à l'état de *phosphate d'étain*.

aa. D'après *W. Reissig* (**). — On dissout dans l'acide azotique concentré la substance dans laquelle on doit doser l'acide phosphorique et qui ne doit pas renfermer de chlorures métalliques, on ajoute un poids d'étain en feuille ou en grenaille égal au moins à 8 fois le poids probable d'acide phosphorique et l'on chauffe 5 à 6 heures jusqu'à ce que le précipité se dépose au milieu du liquide clair. En présence de l'alumine et de l'oxyde de fer, une partie de ces bases passe dans le précipité (*Girard*). On lave par décantation et par filtration, on met le précipité dans une capsule en platine et on le fait digérer avec un peu de lessive très concentrée de potasse. On obtient ainsi du métastannate et du phosphate de potasse qui donnent une dissolution bien limpide avec de l'eau chaude, d'autant plus facilement qu'on n'aura pas employé trop de potasse. On dissout de même les parcelles du précipité qui seraient restées sur le filtre. On sature avec de l'acide sulfhydrique tout le liquide alcalin que l'on a versé dans un ballon de 1000^{er} pesé d'avance, et après avoir étendu d'eau la liqueur de façon à faire environ 900^{er} : on ajoute aussi un peu de pentasulfure d'ammonium, puis de l'acide acétique jusqu'à ce que tout le sulfure d'étain soit précipité et que le liquide soit légèrement acide. On remplace le ballon sur la balance, on ajoute de l'eau de façon que le contenu pèse 1000^{er} (ou un nombre entier de grammes), on agite, on laisse reposer 12 heures, on filtre le liquide clair dans une capsule en porcelaine, on pèse de nouveau le ballon contenant le précipité et le reste du liquide. On a ainsi le poids du liquide filtré qu'on emploiera à doser l'acide phosphorique. On connaîtra la quantité totale de liquide en retranchant du

(*) En présence d'une grande quantité de peroxyde de fer, il reste facilement un peu d'acide phosphorique dans ce dernier (§ 135, g. a.). — Nous indiquerons au § 135, k. γ les modifications à apporter au procédé ordinaire de *Rose* en présence de l'alumine.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCVIII, 559. La méthode est une modification de celle de *Reynoso*. Ce dernier procédé, exact en principe, présente cependant dans la pratique des difficultés, qui tiennent à ce que de faibles impuretés dans l'étain produisent des erreurs assez considérables, puisqu'il faut prendre au moins huit fois plus d'étain qu'il n'y a d'acide phosphorique. Les remarques de *Reissig* sont parfaitement d'accord avec mes propres expériences.

poids total 1000^{gr}, le poids du sulfure d'étain qu'on pourra déterminer soit directement, soit par le poids d'étain employé.

On réunit au liquide filtré les eaux de lavage du filtre, on réduit par évaporation à un faible volume et l'on dose l'acide phosphorique dans ce résidu, d'après b. α. Ce moyen de séparer le liquide contenant l'acide phosphorique d'avec le sulfure d'étain est préférable à une simple filtration, parce que, dans ce dernier cas et par le lavage du sulfure d'étain, il y a toujours un peu d'étain dissous, que l'on prenne de l'eau pure ou de l'eau contenant de l'acide sulfhydrique. — Résultats exacts.

bb. Suivant *Girard* (*). — Pour rendre applicable la méthode précédente, même en présence de l'alumine et du peroxyde de fer, *Girard* traite à chaud d'abord par un peu d'eau régale, puis ensuite par de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque, ou de suite par un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, le précipité obtenu en aa., bien lavé d'abord par décantation, puis ensuite sur le filtre : ce précipité contient de l'acide métastannique hydraté, du phosphate d'étain et un peu de phosphate de fer et d'alumine. Suivant *O. Bøber* (**), le traitement direct par le sulfhydrate d'ammoniaque serait préférable, parce qu'autrement il resterait un peu d'acide phosphorique dans le précipité.

Après avoir laissé digérer environ 2 heures, on sépare par filtration le précipité consistant en sulfure de fer et en hydrate d'alumine, on le lave d'abord avec du sulfhydrate d'ammoniaque chaud, puis avec de l'eau contenant du sulfhydrate d'ammoniaque, on le dissout dans l'acide azotique et on réunit la dissolution au liquide séparé du précipité d'étain par filtration, et qui renferme encore la plus grande partie des bases : dans la liqueur qui contient du sulfhydrate d'ammoniaque et le sulfure d'étain avec du phosphate d'ammoniaque, on précipite directement l'acide phosphorique par la magnésie. — *Girard* regarde 4 et 5 parties d'étain comme suffisantes pour précipiter 1 partie d'acide phosphorique. Les résultats qu'il donne comme exemple sont très satisfaisants. Suivant *Janovsky* (***) cette quantité serait insuffisante, il faudrait en prendre au moins 6 parties. Si l'étain contient de l'arsenic, la précipitation directe par la mixture magnésienne donne avec le phosphate ammoniaco-magnésien un peu d'arséniate ammoniaco-magnésien et par conséquent un résultat trop fort. Dans ce cas il vaut mieux traiter suivant aa. la solution obtenue avec le sulfhydrate.

ε. *Indirectement*, après une précipitation préalable à l'état de phosphate de bismuth.

Cette méthode indiquée par *Chancel* (****), modifiée par *Birbaum* et *Chojnaki* (*****), n'est pas applicable en présence de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique, et elle ne présente aucun avantage tant sous le rapport de la rapidité d'exécution qu'au point de vue de l'exactitude (*****).

(*) *Compt. rend.*, LIV, 468.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 120.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 137.

(****) *Compt. rend.*, L, 416, LI, 882.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 203.

(*****) Voir : *Holzberger, Archiv. de Pharm.* (2), CXVI, 37. — *Bøber, Zeitschr. f. die ges. Naturwiss.*, 1864, 203. — *Girard, Compt. rend.*, LIV, 468. — *Fresenius, Neubauer et Luck Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 155. — *Adriaansz, Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 473

c. *Dosage à l'état de phosphate d'urane.*

Suivant *Leconte*, *A. Arendt* et *W. Knop* (*). Ce procédé, très applicable en présence des alcalis et des terres alcalines, mais non plus en présence d'une quantité un peu notable d'alumine, ne peut s'employer qu'avec des modifications (**) (voir plus bas § 135. g. γ.) quand il y a du peroxyde de fer.

Si c'est possible, on prépare une dissolution acétique du sel; mais si l'on a une dissolution chlorhydrique ou azotique, on enlève la plus grande partie de l'acide par évaporation, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce que le liquide bleuisse fortement le papier rouge de tournesol et l'on redissout le précipité formé dans l'acide acétique. S'il y avait des acides minéraux on ajouterait en outre de l'acétate d'ammoniaque. Cela fait, on verse une dissolution d'acétate d'urane et l'on fait bouillir, ce qui détermine la précipitation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate double jaune d'ammoniaque et d'urane.

Le lavage du précipité se fait par décantation et filtration, en ayant soin de faire bouillir après chaque décantation et addition nouvelle d'eau : cette opération est rendue plus facile si l'on ajoute à l'eau de lavage quelques centièmes d'azotate d'ammoniaque. — On calcine, d'après le § 53, le précipité desséché. Il est bon d'évaporer plusieurs fois au-dessus du précipité calciné un peu d'acide azotique et ensuite de calciner encore une fois. Le résidu doit être jaune. Caractères du précipité et du résidu. § 53. 4. e. — S'il fallait redissoudre le précipité calciné pour le précipiter de nouveau, on n'y parviendrait qu'après l'avoir fondu avec un grand excès du mélange des carbonates de potasse et de soude, pour transformer l'acide pyrophosphorique en acide tribasique. — Les résultats sont exacts. Exp. n° 81. Voir aussi les expériences de *Kissell* (***) .

d. *Dosage à l'état de phosphate basique de fer.*

α. Au liquide acide contenant l'acide phosphorique, on ajoute un excès d'une solution de perchlorure de fer de force connue : s'il le faut, on verse assez d'ammoniaque pour neutraliser la plus grande partie de l'acide libre, puis de l'acétate d'ammoniaque en excès, mais pas trop grand, et l'on fait bouillir. Si la quantité de chlorure de fer est convenable, le précipité sera rouge-brun. Il est formé de phosphate basique et d'acétate basique de fer et renferme tout l'acide phosphorique et tout le fer. On filtre bouillant, on lave avec de l'eau bouillante additionnée d'un peu d'acétate d'ammoniaque, on sèche avec soin et l'on calcine au rouge dans un creuset de platine au contact de l'air (§ 53). Après la calcination, on humecte le résidu avec de l'acide azotique concentré, on évapore à une douce chaleur et l'on calcine de nouveau. Si le poids du résidu avait augmenté, ce qui en général n'est pas le cas, il faudrait recommencer la dernière opération, jusqu'à ce que le poids ne change plus. — En retranchant du poids définitif celui de l'oxyde de fer

(*) C'est *Leconte* qui a le premier indiqué (1853) de précipiter l'acide phosphorique dans une dissolution acétique avec un sel d'urane. Plus tard (1856-1857), *A. Arendt* et *W. Knop* ont soumis cette méthode à des expériences nombreuses et faites avec soin.

(**) *Chem. Centralbl.*, 1857, 182.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 167.

contenu dans le volume de solution de perchlorure ajouté, on aura celui de l'acide phosphorique.

C'est *A. Müller* (*) qui a eu le premier l'idée de modifier la méthode de *Schulze* en employant une solution titrée de perchlorure de fer, de façon à s'épargner le dosage du fer dans le résidu (ce que l'on faisait suivant le § 113. 5.). *Way* et *Ogston* (**) ont employé cette méthode de *Müller* dans leurs analyses de cendres.

β. Suivant *J. Weeren* (***). — A la dissolution azotique du phosphate alcalin ou alcalino-terreux, ne renfermant pas d'autre acide fort, on ajoute une dissolution d'azotate de peroxyde de fer d'un titre connu (pour 1 p. d'acide phosphorique il faut environ 3 à 4 p. de peroxyde de fer), en quantité suffisante pour faire un sel basique, on évapore à siccité, on chauffe le résidu à 160°, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses, on traite par l'eau chaude additionnée d'azotate d'ammoniaque, de façon à enlever tous les azotates alcalins et alcalino-terreux, on rassemble le précipité jaune ocreux sur un filtre, on le sèche, on le chauffe au rouge (§ 53), on le pèse et l'on retranche de son poids celui du peroxyde de fer ajouté. — *Latschinow* (****) préfère chauffer le résidu à 200°, le chauffer ensuite avec de l'eau et quelques gouttes d'acide azotique, puis ajouter un peu d'ammoniaque et enfin le traiter par une dissolution chaude d'azotate d'ammoniaque. De cette façon l'acide phosphorique serait plus complètement séparé et le précipité se séparerait mieux par filtration.

c. *Dosage à l'état de phosphate basique de magnésie* (3MgO, PhO²) d'après *Fr. Schulze* (*****) (très convenable pour séparer l'acide phosphorique des alcalis).

On mélange la dissolution du phosphate alcalin contenant du sel ammoniac avec un excès de magnésie pure pesée, on évapore à siccité, on chauffe au rouge pour chasser le sel ammoniac et avec l'oxyde de mercure (§ 104. 3. b.) on ramène à l'état de magnésie la portion de cette terre transformée en chlorure. On traite le résidu calciné par de l'eau, on filtre la dissolution des chlorures alcalins, on lave le précipité, on le sèche, on le calcine et on le pèse. La quantité que l'on trouve en plus que le poids de magnésie primitif représente l'acide phosphorique. Résultats satisfaisants.

f. La méthode de *Schlœsing*, qui consiste à calciner dans un courant d'oxyde de carbone le phosphate mélangé d'acide silicique et à retenir le phosphore éliminé avec du cuivre ou de l'azotate d'argent, n'a suivant moi aucun avantage. Je me contenterai de l'indiquer.

g. *Dosage de l'acide phosphorique par les liqueurs titrées* (*****).

Parmi toutes les méthodes proposées, la meilleure est celle qui consiste à précipiter l'acide phosphorique par une dissolution titrée d'urane. Elle a été

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, XLVII, 341.

(**) *Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England*, VIII, part. I.

(***) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXVII, 8.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 245.

(*****) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXIII, 440.

(******) Voir la note 11 à la fin du volume.

déjà appliquée en 1855 par *Leconte*. *Neubauer*, en 1858, l'a décrite avec soin en l'étudiant à fond; plus tard elle a été employée par *Pincus*, et dans ces derniers temps par *Bædcker*.

Le principe est le suivant : l'acétate d'urane précipite du phosphate d'urane dans les dissolutions acidifiées par l'acide acétique, ou du phosphate double d'ammoniacal et d'urane en présence d'une grande quantité de sels ammoniacaux. Le rapport entre la quantité d'oxyde d'urane et celle d'acide phosphorique est le même dans les deux composés. Le phosphate d'urane simple ou ammoniacal, récemment précipité et en suspension dans l'eau, n'est pas modifié par la dissolution de prussiate jaune de potasse; mais l'acétate d'urane est décelé avec la plus grande sensibilité par ce dernier réactif, parce qu'il se forme du ferrocyanure d'urane insoluble brun-rouge.

Suivant *Neubauer* (*), on emploie les solutions suivantes :

a. *Une dissolution d'acide phosphorique d'un titre connu*, préparée en dissolvant dans l'eau distillée, de façon à faire un litre, 10^{gr},087 de phosphate de soude pur, non effleuri, cristallisé, broyé et séché entre deux feuilles de papier à filtre. 50 C. C. contiennent 0^{gr},4 de PhO⁵. Il est bon de contrôler la dissolution en en évaporant 50 C. C. dans une capsule de platine pesée. On calcine fortement le résidu, on le pèse et l'on doit trouver 0^{gr},1874.

b. *Une dissolution acide d'acétate de soude*, préparée en dissolvant 100^{gr} d'acétate de soude dans 900^{gr} d'eau et ajoutant de l'acide acétique étendu de densité 1,04 pour faire 1 litre.

c. *Une dissolution aqueuse d'acétate (ou d'azotate) d'urane* (§ 63. 3.). Elle est faite d'après la solution d'acide phosphorique et étendue de façon que 1 C. C. précipite 0^{gr},005 de PhO⁵. On la préparera d'abord un peu plus concentrée qu'il ne faut, par exemple, de façon que 1 litre contienne 22^{gr} d'oxyde d'urane, qui correspondent à 52^{gr},5 de $Ur^2O^3, \bar{A} + 2Aq$, sel cristallisé en prismes klinorhombiques jaunes, ou à 54^{gr} $Ur^2O^3, \bar{A} + 3Aq$, cristallisé en octaèdre à base carrée, de couleur jaune-topaze; on en établira bien exactement le titre et l'on étendra d'eau en conséquence.

Pour établir le titre on met 50 C. C. de la solution de phosphate de soude (a.) dans un vase à précipité, on ajoute 5 C. C. de la solution d'acétate de soude (b.) et l'on chauffe au bain-marie de 90 à 100° : on laisse couler dans la liqueur la dissolution d'urane, d'abord en assez grande quantité, à la fin par 1/2 C. C., et après chaque addition, on essaye si la précipitation est ou non achevée. Pour cela on étend une ou deux gouttes du mélange sur de la porcelaine blanche, et avec une petite baguette en verre on dépose au milieu une petite goutte d'une dissolution de prussiate jaune de potasse faiblement colorée. Aussitôt qu'il y a une trace d'acétate d'urane en excès, il se forme au milieu de la goutte une tache brun rougeâtre que l'on peut parfaitement reconnaître, entourée qu'elle est par le liquide incolore ou à peine coloré. Si la réaction finale se produit, on chauffe quelques minutes au bain-marie et l'on recommence l'essai. Si la réaction se produit encore nettement, l'analyse est terminée. Si la dissolution d'urane est au titre, il en faut 20 C. C. Si l'on n'en avait employé que 18 C. C., il faudrait ajouter à la dissolution 2 C. C. d'eau pour 18 C. C.

(*) *Analyse des urines*, 4^e édit., p. 148. 6^e édit., p. 171.

Pour faire un dosage d'acide phosphorique, il faut d'abord avoir le plus grand soin de mettre la dissolution sur laquelle on opérera dans les conditions où l'on s'est placé pour établir le titre de la solution d'urane. On n'oubliera pas surtout que l'acétate de soude empêche ou retarde la précipitation du sel d'urane par le ferrocyanure de potassium, de sorte qu'on ne pourra compter sur des résultats exacts qu'autant que la quantité de ce sel et sa proportion dans la masse entière du liquide seront toujours à peu près les mêmes. En outre il n'y a que la personne qui a déterminé elle-même le titre de la solution d'urane qui peut l'employer à un dosage exact; car il est essentiel que la fin de l'opération soit saisie de la même façon et pour la fixation du titre et pour l'analyse définitive, et il ne faut pas se laisser tromper par la teinte de plus en plus foncée que prennent les essais sur la porcelaine, phénomènes produits par l'influence retardatrice de l'acétate de soude sur la réaction (*Neubauer*).

On peut appliquer la méthode à l'analyse de l'acide phosphorique libre, des phosphates alcalins, du phosphate de magnésie, et aussi de petites quantités d'autres phosphates alcalino-terreux, mais non pas en présence du peroxyde de fer ou de l'alumine. On dissout le phosphate dans l'eau ou dans le moins possible d'acide acétique, on ajoute 5 C. C. de la dissolution d'acétate de soude (b.), on amène le volume à être 50 C. C., en ajoutant de l'eau : on opère avec la solution d'urane comme il est dit plus haut, et pour chaque centimètre cube de la liqueur d'urane on calcule 0^m,005 d'acide phosphorique. — Les résultats sont satisfaisants.

Si l'on opère comme il a été dit en présence d'une grande quantité de chaux, par exemple en prenant une dissolution d'acétate basique de chaux dans l'acide acétique, on a toujours un résultat trop faible, parce qu'en chauffant il se sépare toujours un peu de phosphate de chaux, perdu pour l'expérience. On peut cependant éviter facilement et complètement cet inconvénient en n'ajoutant pas, comme il est recommandé plus haut, la solution d'urane à la solution acétique du phosphate, mais en faisant l'inverse, et cela jusqu'à ce que la réaction du ferrocyanure d'urane cesse de se produire (*Fresenius, Neubauer et Luck**). Bien entendu qu'il faudra opérer de même pour fixer le titre de la solution d'urane. Dans ce cas on conduira l'opération comme il suit :

On verse 25 C. C. de la solution d'urane dans un vase à précipité, on y ajoute 5 C. C. de la solution d'acétate de soude et 3 C. C. d'acide acétique de densité 1,04, on chauffe au bain-marie et on laisse couler avec une burette la solution de phosphate de soude, jusqu'à ce qu'une goutte prise dans le vase et posée sur une assiette en porcelaine, en contact avec quelques grains de prussiate jaune de potasse en poudre fine, cesse juste de donner une coloration rougeâtre. Bien entendu qu'après chaque addition du liquide de la burette on replace le vase dans l'eau bouillante et l'on ne recommence l'essai qu'après quelques minutes; en outre, on peut laisser couler le phosphate de soude sans arrêter tant que la liqueur est colorée en jaune. — Quand on fera une analyse, il faut avoir soin que la solution d'acétate de chaux ne renferme pas un excès d'acide libre, que son degré de concentration ne diffère pas trop de celui de

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 147.

la solution de phosphate de soude, et tout d'abord il faudra mesurer son volume total avant de la verser dans la burette. Puis on calculera d'après le volume employé ce qu'il faudrait pour le tout.

Quant au procédé de dosage volumétrique de l'acide phosphorique de *Fleischer* (*) (méthode par l'alumine), et celui de *Schwarz* (**) (par le plomb), je renvoie aux travaux originaux. Le dernier est assez exact quant à son principe et pour des liqueurs neutres ; mais il est d'un emploi restreint, car son degré de rigueur est bien diminué par la présence de l'acide acétique libre. Voir les expériences de *Fr. Mohr* (***) .

§ 135.

II. SÉPARATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE D'AVEC LES BASES.

a. *Des alcalis* (voir aussi d. k. et l.).

α. A la dissolution additionnée d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque ou d'acide chlorhydrique, on ajoute de l'acétate de plomb jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, puis un peu de carbonate de plomb pur, préparé en précipitant de l'acétate de plomb par du carbonate d'ammoniaque (*Baerber*****), on sépare par filtration, après avoir laissé digérer longtemps avec un peu de carbonate de plomb, le précipité formé de phosphate et de chlorure de plomb, et on le lave : dans le liquide filtré, on précipite le léger excès de plomb par l'acide sulfhydrique, on filtre et l'on évapore après addition d'acide chlorhydrique si l'on a de la potasse, de la soude ou de l'ammoniaque, tandis que s'il y a de la lithine on ajoute de l'acide sulfurique. Si dans le même essai on doit doser l'acide phosphorique, on traite le précipité de phosphate de plomb d'après le § 135. b., après l'avoir bien lavé.

β. (Applicable seulement avec les alcalis fixes.) On sépare l'acide phosphorique à l'état de phosphate de fer, d'après une des méthodes du § 134. d. On peut aussi très bien aciduler la liqueur avec de l'acide chlorhydrique, ajouter une suffisante quantité de perchlorure de fer, étendre assez fortement avec de l'eau, ajouter de l'ammoniaque jusqu'à *neutralité* et faire bouillir. Tout l'acide phosphorique se précipite à l'état de phosphate de fer avec du chlorure basique de fer. — Ce moyen est surtout bon quand on veut seulement séparer l'acide phosphorique sans le doser. — On peut aussi précipiter l'acide phosphorique à l'état de phosphate basique de magnésie suivant le § 134. e. — Les alcalis se trouvent dans le liquide filtré à l'état d'azotates ou de chlorures.

b. *De la baryte, de la strontiane, de la chaux et de l'oxyde de plomb.*

On dissout dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide azotique et l'on pré-

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 19, et IV, 28.

(**) *Dingler's polyt. Journ.*, CLXIX, 289. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 391.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 256.

(****) *Zeitschr. f. die gesammten Naturwis.*, 1864, 208.

cipite avec un léger excès d'acide sulfurique, sans addition d'alcool pour la baryte, mais avec addition de ce liquide pour la strontiane, la chaux et l'oxyde de plomb. Dans le liquide filtré on détermine l'acide phosphorique d'après le § 134. b. $\alpha.$, après avoir chassé l'alcool par évaporation. Il sera plus exact de saturer le liquide par le carbonate de soude, évaporer à siccité et fondre le résidu avec le mélange de carbonate de potasse et de soude. On dissout ensuite dans l'eau et l'on opère d'après le § 134. b. $\alpha.$

c. *De la magnésie* (voir aussi d. h. k. l.).

On ajoute du perchlorure de fer, on étend d'eau, on ajoute un excès de carbonate de baryte préparé par précipitation, on laisse reposer à froid pendant plusieurs heures en agitant souvent, on filtre et dans le liquide on sépare la magnésie de la baryte d'après le § 154.

d. *De toutes les terres alcalines et des alcalis fixes* (voir aussi h. k. et l.).

$\alpha.$ On dissout dans le moins possible d'acide azotique, on ajoute un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, on précipite par l'acétate de plomb, on ajoute un peu de carbonate de baryte précipité, on laisse digérer, on filtre, on enlève rapidement avec l'acide sulfhydrique l'excès de plomb dans le liquide filtré et dans celui-ci on dose les bases. Résultats exacts.

$\beta.$ On dissout dans l'eau, et pour les phosphates alcalino-terreux dans le moins possible d'acide azotique, on ajoute de l'azotate d'argent neutre, puis du carbonate d'argent jusqu'à réaction neutre. Tout l'acide phosphorique se précipite à l'état de $3AgO,PhO^3$. Il n'est pas nécessaire de chauffer. On filtre, on lave le précipité, on le dissout dans l'acide azotique étendu, on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique et dans le liquide filtré, on détermine l'acide phosphorique d'après le § 134. b. $\alpha.$

Le liquide séparé du phosphate d'argent est débarrassé de l'excès d'argent par l'acide chlorhydrique et l'on y dose les bases d'après les méthodes connues. (*Chancel* *). Cette méthode est commode et donne aussi de bons résultats quand il ne faut pas séparer de petites quantités d'acide phosphorique d'une grande quantité d'alcalis. (Si la combinaison contient de l'alumine ou du peroxyde de fer, ceux-ci sont complètement précipités par le carbonate d'argent et sont mélangés au phosphate d'argent.)

$\gamma.$ On précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate d'urane (§ 134. c.), et dans le liquide filtré on sépare l'oxyde d'urane des terres alcalines, etc., d'après les §§ 160 et 161, appendice. Bons résultats.

$\delta.$ On précipite l'acide phosphorique d'après le § 134. d. α ou β . Les terres alcalines restent dans le premier cas à l'état de chlorures avec l'acétate alcalin et le chlorure alcalin; dans le second on les a sous forme d'azotates. Résultats bons.

e. *De l'alumine.*

Le meilleur moyen de séparer l'acide phosphorique d'avec l'alumine, c'est de précipiter le premier à l'état de phospho-molybdate d'ammoniaque (§ 135. l.). On arrive aussi à de bons résultats en précipitant à l'état de phosphate

(*) *Compt. rend.*, XLIX, 997.

d'étain (h. α.). Les anciennes méthodes sont à peine employées; nous ne citerons brièvement que les deux qu'on appliquait le plus souvent.

α. Méthode d'*Otto*. Elle consiste à précipiter l'acide phosphorique par la mixture magnésienne dans la liqueur additionnée d'acide tartrique et d'ammoniac. Il est difficile, même en répétant souvent les précipitations, d'avoir un précipité exempt d'alumine; d'un autre côté il reste toujours un peu d'acide phosphorique dans la liqueur. Voir *Ilyen* (*), *F. Knapp* (**), *R. Pribram* (***)).

β. (Suivant *Berzelius*). — On mélange le composé très finement pulvérisé avec 1 partie 1/2 d'acide silicique pur, plutôt de la silice artificielle, et 6 parties de carbonate de soude dans un creuset de platine et l'on maintient pendant une demi-heure au rouge vif. On détrempe la masse calcinée avec de l'eau, on y ajoute du bicarbonate d'ammoniac en excès, on laisse digérer assez longtemps, on filtre et on lave. — Sur le filtre on a du silicate d'alumine et de soude et dans la dissolution du phosphate de soude, du bicarbonate de soude, et du carbonate d'ammoniac. (Si l'on avait filtré avant d'avoir ajouté le bicarbonate d'ammoniac, un peu d'alumine serait passé dans la dissolution.) Dans le liquide on dose l'acide phosphorique (§ 134 b. α.), et dans le résidu insoluble on sépare et l'on dose l'alumine d'après le § 140. La méthode est ennuyeuse et longue à cause de la difficulté qu'on éprouve à laver le précipité: elle donne cependant des résultats suffisamment exacts. Voir *H. Schweitzer* (***).

f. De l'oxyde de chrome (voir aussi h. k. et l.).

On fond avec le mélange de carbonate et d'azotate de soude et l'on sépare l'acide chromique de l'acide phosphorique d'après le § 166.

g. Des oxydes métalliques du quatrième groupe (voir aussi h. k. et l.).

α. L'ancienne méthode, qui consistait à décomposer les phosphates par voie de fusion avec le carbonate de soude, ne donne pas de résultats assez exacts, parce qu'il reste toujours un peu d'acide phosphorique dans le résidu lavé. Voir *H. Schweitzer* (****), qui a essayé de séparer de cette façon l'acide phosphorique d'avec l'oxyde de zinc, et *G. Schweitzer* (*****), qui a appliqué le procédé à la séparation d'avec l'oxyde de fer.

β. On dissout dans l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'acide tartrique, du sel ammoniac, puis de l'ammoniac et enfin du sulfhydrate d'ammoniac; on opère dans un ballon qu'on puisse fermer et l'on abandonne dans un lieu chaud jusqu'à ce que le liquide paraisse d'un jaune pur, sans aucune teinte verdâtre; on filtre alors et l'on dose les métaux, comme il est dit aux §§ 108 à 114. On conclut l'acide phosphorique par différence ou bien d'après le § 134. b. α. On peut ajouter directement la dissolution de magnésie au liquide filtré contenant du sulfhydrate d'ammoniac. On redissout le préci-

(*) *Journ. de pharmacie*, XXI, 28.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 151.

(***) *Vierteljahresschr. f. pract. Pharm.*, XV, 134.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 89.

(*****) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXLV, 57. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 246.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 84.

pité après lavage dans la quantité juste suffisante d'acide chlorhydrique et on le précipite de nouveau par l'ammoniaque, après avoir ajouté un peu de mixture magnésienne. — Ce procédé est peu convenable pour le sel de nickel.

h. Des métaux du deuxième, troisième et quatrième groupe.

α. Surtout des terres alcalines, de l'alumine, du protoxyde de manganèse, de nickel, de cobalt, et de l'oxyde de zinc, ainsi que du peroxyde de fer, si la quantité de ce dernier n'est pas trop grande.

On précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate d'étain suivant le § 134. b. δ. aa. Dans le liquide filtré sont toutes les bases libres de tout corps étranger, ce qui en facilite le dosage (*). *Reissig* a obtenu par cette méthode d'excellents résultats. — S'il fallait séparer l'acide phosphorique au moyen de l'étain en présence de beaucoup de peroxyde de fer ou d'alumine, il faudrait opérer comme l'indique *Girard* (§ 134. b. δ. bb.).

β. Du peroxyde de fer, de l'alumine, des terres alcalines et des autres oxydes non précipitables par le carbonate de baryte (suivant *H. Rose*).

À la dissolution chlorhydrique, qu'on aura autant que possible débarrassée de l'acide libre par évaporation et ensuite par le carbonate de soude, on ajoute du carbonate de baryte en excès, on laisse digérer à froid pendant quelques jours, on filtre et on lave avec de l'eau froide. Le précipité contient tout l'acide phosphorique combiné au peroxyde de fer, à l'alumine, à la baryte et de plus l'excès de carbonate de baryte. Dans le liquide filtré sont toutes les autres bases. On dissout le précipité dans le moins possible d'acide chlorhydrique étendu, on précipite avec précaution la baryte avec de l'acide sulfurique, on filtre, on sature avec du carbonate de soude, on évapore à siccité avec le précipité, on ajoute de l'acide silicique pur en quantité égale au résidu et 6 fois cette quantité de carbonate de soude, on chauffe dans un grand creuset en platine, d'abord lentement, puis peu à peu très fortement et l'on opère pour le reste tout à fait comme il est dit au § 135. c. β.

γ. De beaucoup de peroxyde de fer, en même temps qu'il y a des terres alcalines, d'après mes propres recherches (*Journ. f. prakt. Chem.*, XLV, 258).

Si dans de pareils composés on cherche à séparer l'acide phosphorique suivant le § 134. d., on peut y arriver, mais alors la séparation d'une petite quantité d'acide phosphorique d'avec une grande quantité de peroxyde de fer est extrêmement incommode à pratiquer. Il vaut mieux dans ce cas opérer de la façon suivante. On chauffe à l'ébullition la solution chlorhydrique, on retire du feu et l'on ajoute une dissolution de sulfite de soude, jusqu'à ce que le carbonate de soude donne un précipité presque blanc; on fait bouillir ensuite jusqu'à ce que l'odeur d'acide sulfureux ait disparu, on neutralise presque complètement avec du carbonate de soude le léger excès d'acide, on verse quelques gouttes d'eau de chlore et enfin un excès d'acétate de soude. On reconnaît aussitôt les plus petites quantités d'acide phosphorique à la formation d'un précipité blanc de phosphate de fer (comme l'acide arsénique et l'acide silicique produiraient le même précipité, il faut avoir soin d'éliminer

(*) Si l'on fait usage d'acide azotique non concentré, il se forme un peu d'azotate de protoxyde d'étain, qui passe dans la dissolution et qu'il faudrait éventuellement précipiter par l'acide sulfhydrique dans la liqueur acide (*Baeyer, Zeitschr. f. d. gesammten Naturwiss.*, 1864, 524).

tout d'abord ces acides, s'ils se trouvent dans la substance à analyser). On ajoute maintenant goutte à goutte plus d'eau de chlore, jusqu'à ce que le liquide paraisse rougeâtre, on fait bouillir pour que le précipité se dépose bien, on filtre chaud et on lave avec de l'eau chaude renfermant un peu d'acétate d'ammoniaque. On a alors dans le précipité tout l'acide phosphorique avec un peu de fer et dans le liquide filtré la majeure partie de ce métal avec les autres terres alcalines. On traite le précipité suivant le § 135. l., c'est-à-dire que l'on précipite dans la dissolution azotique d'abord l'acide phosphorique à l'état de phospho-molybdate d'ammoniaque, puis dans le liquide filtré le fer et l'alumine avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque. Si le précipité ne renferme pas d'alumine, on peut le calciner au rouge, le peser et y doser le fer par les liqueurs titrées (§ 113); on a l'acide phosphorique par différence. — On peut modifier ce procédé de bien des façons. Ainsi au lieu de réduire le perchlorure de fer par un sulfite alcalin, on peut employer l'acide sulfhydrique, dont on chasse l'excès par un courant d'acide carbonique : au lieu de faire précipiter le fer à l'état de peroxyde avec l'acide phosphorique en faisant bouillir avec de l'acétate de soude, on peut faire digérer avec du carbonate de chaux (exempt d'acide phosphorique) ajouté en léger excès. — Si l'on veut précipiter le peroxyde de fer avec l'acide phosphorique au moyen du sesquicarbonate d'ammoniaque, il faut opérer les précipitations au-dessous de 21°, sans quoi il reste un peu d'acide phosphorique dans la liqueur. (*Spiller* *).

i. *Des métaux du cinquième et du sixième groupe.*

On dissout dans l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique, on précipite par l'acide sulfhydrique, on filtre, on dose les bases d'après les méthodes indiquées dans les §§ 115 et suivants jusqu'à 127; dans le liquide filtré on cherche l'acide phosphorique, d'après le § 134. b. a. On peut séparer l'acide phosphorique plus simplement de l'oxyde d'argent en précipitant la dissolution azotique avec l'acide chlorhydrique; de l'oxyde de plomb, plus facilement aussi d'après le § 135. b.

k. *De toutes les bases, excepté le bioxyde de mercure (d'après H. Rose).*

On précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate de protoxyde de mercure d'après la méthode de H. Rose (§ 134. b. γ.).

α. Si la substance est exempte de fer et d'alumine, le liquide séparé du phosphate de protoxyde de mercure par filtration renferme toutes les bases à l'état d'azotates, avec beaucoup d'azotate de protoxyde de mercure et aussi bien quelque peu d'oxyde. On élimine le protoxyde de mercure par l'acide chlorhydrique. Le protochlorure de mercure n'est mélangé d'aucune autre base. — Si l'acide chlorhydrique ne forme qu'un léger précipité, on ajoute de l'ammoniaque et l'on filtre aussitôt. Dans la liqueur on dose les bases d'après la méthode la plus convenable. Lorsqu'on a séparé le mercure par l'ammoniaque, on sèche le précipité et on le calcine (sous une cheminée ayant un bon tirage). S'il y a un résidu, il faut l'examiner de plus près. S'il consiste en phosphates alcalino-terreux, il faut recommencer le traitement par l'acide azotique et le mercure; s'il est formé au contraire de magnésie pure ou de

(*) *The Journ. of the Chem. Soc.*, 2^e sér., IV, 14°. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 224.

carbonates alcalino-terreux, on le dissout dans l'acide chlorhydrique pour l'ajouter au liquide qui contient déjà la majeure partie des bases. — Fréquemment, au lieu de suivre cette marche, on prend le moyen suivant, qui est meilleur. Dans une capsule en platine on évapore à siccité le liquide séparé par filtration du phosphate de protoxyde de mercure et l'on calcine le résidu au rouge dans un creuset de platine sous une bonne cheminée. S'il y a des azotates alcalins, il faut de temps en temps pendant la calcination ajouter un peu de carbonate d'ammoniaque, pour empêcher la formation d'alcalis caustiques qui attaqueraient le creuset de platine. On traite ensuite le résidu calciné, suivant les circonstances, d'abord par de l'eau, puis ensuite par de l'acide azotique ou immédiatement par de l'acide azotique.

β. Si la substance renferme du fer, mais pas d'alumine, il reste en majeure partie non dissous avec le phosphate de protoxyde de mercure. On sépare des autres bases la portion dissoute d'après une des méthodes que nous donnerons plus bas; quant à la partie non dissoute, on l'obtient à l'état de peroxyde de fer mélangé d'alcali, après la calcination du résidu avec les carbonates de potasse et de soude et le traitement par l'eau. On le dissout dans l'acide chlorhydrique et l'on précipite par l'ammoniaque.

γ. Si la substance renferme de l'alumine, on ne peut plus employer le procédé que nous venons de décrire, parce que le phosphate d'alumine n'est pas décomposé par sa fusion avec les carbonates alcalins, tandis que l'azotate d'alumine, comme celui de peroxyde de fer, est décomposé par la seule évaporation. En présence de l'alumine on opère donc ainsi: on dissout la matière dans le moins possible d'acide azotique, on précipite à chaud avec l'azotate de protoxyde de mercure, on ajoute un peu d'azotate de bioxyde de mercure, puis après de l'hydrate de potasse ou de soude pur, jusqu'au moment où il se forme un précipité rouge permanent. Le précipité, que l'on traitera ensuite suivant α. et β., ne renferme alors pas d'alumine. *H. Rose. E. E. Munroe* (*).

1. De toutes les bases sans exception.

On applique le procédé de *Sommenschein* (§ 134. b. β.) et l'on sépare les bases d'avec l'acide molybdique dans le liquide séparé par filtration du phosphate molybdo-ammoniacal. Comme l'acide molybdique se comporte avec l'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque comme un métal du sixième groupe, il est bon de précipiter d'abord les métaux du sixième groupe et ceux du cinquième avec l'acide sulfhydrique dans la dissolution acide, avant de précipiter l'acide phosphorique avec l'acide molybdique. — On n'a plus qu'à séparer ce dernier des métaux des quatre premiers groupes. On y arrive de la façon suivante. A la dissolution acide, placée dans un ballon qu'on puisse fermer, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, puis du sulfhydrate d'ammonique en suffisant excès et on laisse digérer. Quand la dissolution paraît jaune rougeâtre (et non plus verdâtre), on filtre le liquide qui contient le sulfure de molybdène dissous dans le sulfhydrate d'ammoniaque, on lave le précipité avec de l'eau additionnée d'un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, puis on sépare les sulfures métalliques et les

(*) *Americ. Journ. of scienc. and arts*, May 1871.

oxydes hydratés du quatrième et du troisième groupe d'après les méthodes indiquées plus loin. — Au liquide filtré on ajoute avec précaution de l'acide chlorhydrique en excès convenable, on sépare le sulfure de molybdène d'après le § 128. d. et dans le liquide filtré on dose les terres alcalines et les alcalis.

Ce procédé de séparation de l'acide phosphorique d'avec les bases est extrêmement commode, surtout lorsque l'on a peu d'acide phosphorique en présence de beaucoup de peroxyde de fer et d'alumine, comme cela arrive, par exemple, dans les minerais de fer, les terres arables, etc. — Comme l'acide silicique et l'acide arsénique donnent aussi avec l'acide molybdique et l'ammoniaque un précipité jaune, il est nécessaire d'éliminer d'abord ces acides.

Comme c'est assez ennuyeux de séparer les bases débarrassées de l'acide phosphorique d'avec l'excès assez considérable d'acide molybdique, on cherche autant que possible à diriger l'opération de façon à éviter cette séparation. Si par exemple on avait un liquide contenant du peroxyde de fer, de l'alumine et de l'acide phosphorique, dans une portion on déterminerait la quantité totale des trois corps par une précipitation convenable au moyen de l'ammoniaque, dans une deuxième portion on doserait l'acide phosphorique avec l'acide molybdique, dans une troisième on déterminerait le fer avec une liqueur titrée et l'on conclurait l'alumine par différence. — J'ai déjà signalé au § 135. h. γ . la modification très pratique qui consiste à précipiter d'abord l'acide phosphorique avec une petite proportion du fer, puis à doser l'acide phosphorique dans ce précipité avec le peu de fer et l'alumine précipités. De cette façon on n'a plus à séparer l'acide molybdique que d'une petite quantité de fer et d'alumine et non plus de toutes les autres bases, ce qui facilite le travail.

§ 136.

2. Acide borique.

1. DOSAGE.

L'acide borique se dose soit *indirectement*, soit sous forme de *fluoborure de potassium* (*).

1. Si l'on a une dissolution aqueuse ou alcoolique d'acide borique, on ne peut pas y déterminer la quantité d'acide par une simple évaporation et la pesée du résidu, parce que l'acide borique est entraîné en quantité notable par la vapeur d'eau ou d'alcool. Cela arrive même encore quand on ajoute à la dissolution un excès d'oxyde de plomb.

On procède dès lors d'après une des méthodes suivantes :

a. A la dissolution d'acide borique on ajoute un poids connu, une à deux fois le poids de la quantité supposée d'acide borique, de carbonate de soude pur tout à fait anhydre. — On évapore à siccité, on chauffe le résidu jusqu'à fusion et on le pèse. Il renferme une quantité connue de soude et une proportion inconnue d'acide carbonique et d'acide borique. On y dose d'après une des méthodes du § 139 l'acide carbonique et l'on en conclut par différence l'acide borique (*H. Rose*).

b. Si dans la méthode 1. a. on n'emploie pas moins de 1 équivalent et pas

(*) *P. Berg* propose la forme de borate de baryte, par l'emploi de l'eau de baryte, en évitant l'action du CO^2 de l'air. (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, 25.)

plus de 2 équivalents de carbonate de soude pour 1 équivalent d'acide borique (ce que l'on peut parfaitement faire, si l'on connaît approximativement la proportion d'acide borique), tout l'acide carbonique est expulsé par l'acide borique. Dans ce cas donc il n'y a qu'à retrancher du résidu le poids de soude pour connaître le poids d'acide borique. Comme le dégagement tumultueux d'acide carbonique occasionnerait des pertes, on introduit avec précaution et par petites portions dans le creuset chauffé au rouge la masse saline préalablement bien desséchée. Résultats exacts. *F. G. Schaffgotsch* (*).

c. Si l'on n'a pas de donnée du tout sur la quantité d'acide borique à doser, et si l'on veut s'épargner un dosage d'acide carbonique dans le résidu, on peut évaporer à siccité la solution d'acide borique, après addition d'un poids connu de borate de soude neutre, anhydre et exempt d'acide carbonique; on chauffe au rouge le résidu avec précaution (car la masse boursofle beaucoup) jusqu'à ce que le poids soit constant. Il faut prendre une quantité de borate neutre suffisante pour qu'elle ne soit pas transformée tout entière en borate acide par l'acide borique libre (*H. Rose*).

d. Si, outre l'acide borique, il n'y avait que des alcalis ou de la magnésie, on procéderait de la manière suivante, indiquée par *C. Marignac*. — On neutralise la dissolution, si elle est alcaline, avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute du chlorure double de magnésium et d'ammonium et en quantité telle que pour 1 partie d'acide borique il y ait au moins 2 parties de magnésie, ensuite on verse de l'ammoniaque et l'on évapore. La liqueur doit contenir assez de sels ammoniacaux pour que l'ammoniaque ne produise pas de précipité ou bien que s'il s'en était formé un, il disparaisse bientôt par la chaleur; s'il en était autrement, on ajouterait encore du sel ammoniac. On fait l'évaporation dans une capsule de platine, ou tout au moins on l'y achève et l'on a soin d'ajouter, de temps en temps, quelques gouttes d'ammoniaque. Après la dessiccation, on chauffe au rouge, on traite par l'eau bouillante, on ramasse sur un filtre le précipité insoluble formé de borate de magnésie et d'un excès de magnésie et on le lave avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce que le liquide filtré ne soit plus troublé par la dissolution d'argent. — On évapore de nouveau à siccité le liquide filtré et les eaux de lavage après addition d'ammoniaque, on chauffe au rouge, on reprend par de l'eau bouillante et l'on opère avec le résidu insoluble comme tout à l'heure.

On chauffe au rouge les deux résidus ensemble dans la capsule en platine, où l'on a fait la dernière évaporation; on chauffe le plus fortement possible et assez longtemps pour décomposer les dernières traces de chlorure de magnésium. Après la pesée du résidu on y dose la magnésie et l'on a l'acide borique par différence. On peut déterminer la magnésie en dissolvant dans l'acide chlorhydrique et en la précipitant à l'état de phosphate ammoniacomagnésien. On peut encore y arriver plus promptement et presque aussi exactement, en dissolvant le résidu par ébullition dans un volume connu d'acide sulfurique titré et en déterminant l'excès d'acide sulfurique avec la dissolution titrée de soude (voir l'*Alcalimétrie*).

Si après la dissolution du résidu il restait un peu de platine, on le pèserait

(*) *Pogg. Ann.*, CVII, 427.

et on le retrancherait du poids de borate de magnésie. — Les résultats sont bons. *Marignac* dans deux essais a trouvé 0,276 au lieu de 0,280.

2. Si l'on veut doser l'acide borique à l'état de *fluoborure de potassium*, il faut qu'il n'y ait que des alcalis (et pour le mieux que de la potasse). On verse dans le liquide de la lessive de potasse pure, de façon que pour 1 équivalent présumé d'acide borique il y ait au moins 1 équivalent de potasse; on ajoute un excès d'acide fluorhydrique pur (bien exempt d'acide silicique) et l'on évapore à siccité au bain-marie dans une capsule en platine. Il faut employer assez d'acide fluorhydrique pour qu'il s'en dégage pendant l'évaporation et que les vapeurs rougissent le papier de tournesol. Le résidu consiste en $KFl, BoFl^2$ et KFl, HFl . On traite à la température ordinaire la masse saline desséchée par une dissolution de 1 partie d'acétate de potasse dans 4 parties d'eau, on laisse quelques heures en agitant de temps en temps, on décante le liquide sur un filtre pesé, on lave le précipité plusieurs fois de la même façon, par décantation, et à la fin on le lave sur le filtre avec la dissolution d'acétate de potasse, tant que le liquide qui passe précipite par le chlorure de calcium. Par ce traitement, on arrive à enlever tout le fluorure double d'hydrogène et de potassium sans dissoudre le fluorure de potassium. Puis on achève de laver avec de l'alcool à 84° pour enlever l'acétate de potasse, on sèche le précipité à 100° et on le pèse. Comme le chlorure de potassium, l'azotate, le phosphate et aussi, quoique plus difficilement, le sulfate de potasse, ainsi que les sels de soude, se dissolvent dans une solution d'acétate de potasse, la présence de ces sels n'empêche pas le dosage de l'acide borique; toutefois la quantité des sels de soude ne doit pas être trop considérable, parce que le fluorure de sodium est très difficilement soluble. Les résultats sont satisfaisants. Dans ses expériences *Stromeyer* a obtenu de 97,5 à 100,2 au lieu de 100. Si la quantité de sels alcalins à éliminer est très grande, on chauffe la masse saline obtenue par évaporation avec la solution d'acétate de potasse, on laissera reposer 12 heures à froid, puis on filtrera. De cette façon on atteint le but avec une beaucoup moindre quantité d'acétate de potasse. Comme le sel obtenu, dont les caractères et la composition sont indiqués au § 93. 5., peut facilement renfermer du fluosilicure de potassium, on l'essaye en en plaçant un peu sur du papier de tournesol humide et en mettant une autre portion dans de l'acide sulfurique concentré froid. Si le papier est rougi et s'il y a effervescence dans l'acide, c'est que le sel est impur, c'est-à-dire qu'il contient du fluosilicure de potassium. On redissout alors dans de l'eau bouillante le reste de nouveau pesé, on ajoute de l'ammoniaque, on évapore, on redissout dans de l'eau bouillante, on ajoute de nouveau de l'ammoniaque et l'on recommence ainsi au moins six fois. Enfin, après avoir encore chauffé avec de l'ammoniaque, on sépare l'acide silicique par filtration, on évapore à siccité et l'on traite encore par la dissolution d'acétate de potasse et l'alcool (*A. Stromeyer**). J'ai dû modifier ainsi cette manière de séparer la silice, car un seul traitement par l'ammoniaque, comme l'indique *A. Stromeyer*, ne suffit pas, d'après mes propres expériences, pour atteindre le but.

(* *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, C, 82.

II. SÉPARATION DE L'ACIDE BORIQUE D'AVEC LES BASES.

a. *Des alcalis.*

On dissout dans l'eau le borate pesé, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique, on évapore la solution au bain-marie. A la fin de l'opération on ajoute encore quelques gouttes d'acide chlorhydrique et l'on dessèche le résidu au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de traces de vapeurs d'acide chlorhydrique. Dans le résidu on dose le chlore (§ 141), on en conclut l'alcali et par suite l'acide borique par différence. — Ce procédé, indiqué par *E. Schweizer* et appliqué par lui à l'analyse du borax, a fourni de bons résultats. On peut l'appliquer à la détermination des bases dans quelques autres borates. — On comprend qu'on pourra dans un autre essai du sel doser l'acide borique d'après l. 1. c. ou 2. — S'il fallait doser l'acide borique en présence d'une grande quantité de sels alcalins, on rendrait le liquide alcalin par de la potasse, on évaporerait à siccité, on reprendrait le résidu par de l'alcool et un peu d'acide chlorhydrique, on ajouterait au liquide filtré de la lessive de potasse jusqu'à forte réaction alcaline, on distillerait pour enlever l'alcool et l'on achèverait d'opérer comme il est dit en l. 1. c. ou 2 (*A. Stromeyer*).

Lunge (*) dose alcalimétriquement la soude dans la boronatro-calcite, c'est-à-dire qu'il dissout le minéral dans l'acide azotique normal (215), il revient avec la soude normale, jusqu'à ce que la couleur rouge pâle du tournesol vire au violet, ce qu'on peut atteindre avec une rigueur suffisante.

b. *D'avec la chaux.*

On dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique, en évitant d'en mettre un excès inutile, qu'on neutraliserait au besoin avec une quantité suffisante d'ammoniaque, et l'on précipite avec un excès d'oxalate d'ammoniaque (*Lunge*, loc. cit.).

c. *De presque toutes les autres bases à l'exception des alcalis.*

On décompose la combinaison par ébullition ou fusion avec du carbonate de potasse ou de l'hydrate de potasse, on sépare par filtration les bases précipitées, et dans le liquide on dose l'acide borique d'après l. 1. c. ou 2. S'il y a de la magnésie, il peut en passer un peu dans la liqueur filtrée. Si l'on a choisi le procédé l. 2. pour mesurer l'acide borique, la magnésie se précipite à l'état de fluorure de magnésium insoluble lorsqu'on neutralise par l'acide fluorhydrique : on peut enlever tout de suite par filtration ce fluorure, ou l'éliminer plus tard en traitant le fluoborure de potassium par l'eau bouillante dans laquelle ce dernier se dissout, tandis que le sel de magnésium y est insoluble.

d. *Des oxydes métalliques du quatrième, cinquième et sixième groupe.*

On les précipite par l'acide sulfhydrique, ou par le sulfhydrate d'ammo-

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXXXVIII, 85. — *Zeitschr. f. analut. Chem.*, V, 206.

niacque (*), et on les détermine par les méthodes données plus haut. Souvent on peut en conclure l'acide borique par différence. S'il faut le doser directement, on évapore le liquide filtré après addition de lessive de potasse et d'un peu d'azotate de potasse, on chauffe au rouge le résidu et l'on y dose l'acide borique d'après l. 1. d. ou 2. Si le métal a pu être précipité par l'acide sulfhydrique de la dissolution acide ou neutre, l'acide borique, s'il est seul, peut se déterminer immédiatement d'après l. 1 a., b. ou c., après qu'on aura préalablement chassé tout l'acide sulfhydrique par un courant d'acide carbonique.

e. De toutes les bases fixes.

On pèse le borate réduit en poudre fine, on le met dans une capsule en platine d'une assez grande capacité, on y verse une quantité suffisante d'acide fluorhydrique et on laisse digérer (l'acide fluorhydrique évaporé dans une capsule de platine ne doit pas laisser de résidu); on ajoute ensuite peu à peu et goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré pur, on chauffe d'abord doucement, puis à la fin assez fortement pour chasser tout l'excès d'acide sulfurique. — Dans cette opération l'acide borique se dégage à l'état de gaz fluoborique ($\text{BoO}^3 + 3.\text{HFl} = \text{BoFl}^3 + 3.\text{HO}$). Le résidu renferme les bases à l'état de sulfates. On dose ces bases et on en conclut l'acide borique par différence. On suppose, bien entendu, que la combinaison est décomposable par l'acide sulfurique.

§ 137.

3. Acide oxalique.

I. DOSAGE.

On précipite l'acide oxalique à l'état d'*oxalate de chaux* et l'on dose celui-ci sous forme de *carbonate de chaux*, de *chaux caustique* ou de *sulfate de chaux*; ou bien on déduit la quantité d'acide oxalique de la quantité de caméléon qu'il faut pour le changer en acide carbonique. On peut encore le déterminer d'après le poids d'or réduit, ou le poids d'acide carbonique qu'il fournit en absorbant un équivalent d'oxygène.

a. Dosage à l'état de carbonate de chaux.

Si l'on veut des résultats exacts, il faut que la liqueur soit neutre ou légèrement acidulée par l'*acide acétique*: elle ne doit non plus contenir ni alumine, ni oxyde de chrome, ni oxydes de métaux lourds, surtout le peroxyde de fer et le bioxyde de cuivre. Si ces conditions ne sont pas remplies, il faut faire en sorte de les réaliser. — On précipite avec un excès convenable d'acétate de chaux. On traite le précipité d'oxalate de chaux d'après le § 103.

(*) L'acide borique ne peut pas être séparé complètement de l'alumine par la précipitation de la solution chlorhydrique par le sulfhydrate d'ammoniaque, ni par le carbonate d'ammoniaque (Wöhler). *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXLI, 268. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI. 223.

b. *Dosage à l'aide de la dissolution de caméléon.*

D'après le § 112. 2. a. cc. (page 234) on fixe le titre du caméléon avec l'acide oxalique : on dissout dans 150 C. C. d'eau, au besoin d'eau acidulée (le mieux avec de l'acide sulfurique et l'on ajoute s'il le faut une plus grande quantité d'acide sulfurique, de façon que le liquide renferme de 6 à 8 C. C. d'acide monohydraté), la combinaison dans laquelle on veut doser l'acide oxalique et qui ne doit contenir aucune autre substance pouvant agir sur le caméléon : on chauffe à 60° et l'on verse goutte à goutte en remuant sans cesse la solution de caméléon jusqu'à ce que la coloration rouge apparaisse (page 234). Comme on a déterminé exactement à combien d'acide oxalique correspondent 100 C. C. de caméléon, un calcul simple fera connaître combien de cet acide a été détruit par le volume de caméléon employé dans l'analyse. — Les résultats sont très exacts.

c. *Dosage par l'or réduit (H. Rose).*

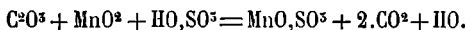
α. *Dans les composés solubles dans l'eau.* — A la dissolution d'acide oxalique ou de l'oxalate on ajoute une dissolution de chlorure double d'or et de sodium ou d'or et d'ammonium et on laisse digérer assez longtemps à une température voisine du point d'ébullition, en évitant l'action directe des rayons solaires. On ramasse l'or précipité sur un filtre, on le lave, on sèche, on calcine et l'on pèse. 1 équivalent d'or (196,71) correspond à 3 équivalents d'acide oxalique $C^2O^3(3 \times 56 = 168)$.

β. *Dans les combinaisons insolubles dans l'eau.* — On dissout dans le moins possible d'acide chlorhydrique, on étend de beaucoup d'eau dans un ballon de grande capacité, nettoyé avec une lessive de soude, on ajoute la dissolution d'or en excès, on fait bouillir assez longtemps, on laisse reposer à l'abri des rayons du soleil et l'on opère pour le reste comme en α.

d. *Dosage à l'état d'acide carbonique*

α. On peut opérer comme il sera dit au § 173 et suiv. pour les analyses organiques élémentaires.

β. On peut mettre l'acide oxalique ou l'oxalate avec un excès de peroxyde de manganèse en poudre très-fine et de l'acide sulfurique dans un appareil qui laisse dégager l'acide carbonique bien desséché. La théorie de ce procédé est indiquée par l'équation suivante :



Chaque équivalent d'acide oxalique donne donc 2 équivalents d'acide carbonique. Je renvoie, pour l'appareil et la manière d'opérer, à ce que nous dirons dans le chapitre des Spécialités à propos de l'essai des manganèses. — Je ferai seulement remarquer ici que dans le cas où l'on opère sur de l'acide oxalique libre, il faut d'abord le sursaturer faiblement par l'ammoniaque et en outre, ainsi que la théorie l'indique, il faut pour 9 parties d'acide oxalique anhydre 11 parties de peroxyde de manganèse pur. Comme un excès de ce dernier n'a pas d'inconvénient, on pourra facilement estimer à peu près la quantité qu'il faut en prendre. Le manganèse n'a pas besoin d'être pur, seulement il ne doit pas contenir de carbonates. Lorsqu'on opère avec

un appareil assez léger pour pouvoir être pesé sur une balance délicate, les résultats sont tout à fait exacts et dans ce cas cette méthode se recommande par le peu de temps qu'elle exige. — Au lieu de peroxyde de manganèse on peut prendre du chromate de potasse (voir § 139, I. d.), et au lieu d'un appareil dans lequel on dose l'acide carbonique par la perte de poids, on en emploiera un dans lequel on absorbe l'acide dans des tubes de chaux sodée, dont on détermine l'augmentation de poids. Pour de petites quantités d'acide oxalique le dernier moyen par l'augmentation de poids est préférable (voir § 139, e.).

II. SÉPARATION DE L'ACIDE OXALIQUE D'AVEC LES BASES.

Dans l'analyse des oxalates il vaut toujours mieux, dans tous les cas, doser l'acide oxalique dans une portion de la substance d'après un des procédés indiqués en I. et dans une autre portion rechercher les bases. Cette seconde opération se fera en calcinant tout simplement la substance au contact de l'air, à la suite de quoi les sels laisseront comme résidu, soit le métal (sel d'argent), soit l'oxyde pur (sel de plomb), soit enfin un carbonate (sels alcalins ou alcalino-terreux). Dans certains cas, surtout en présence des bases que l'oxyde de carbone réduit, ou qui en combinaison avec l'acide carbonique cèdent ce dernier difficilement ou pas du tout par calcination, il vaut mieux, et c'est plus facile, fondre avec le verre de borax, plutôt que de calciner (voir § 139, II. c.) : l'augmentation de poids du creuset de platine contenant le verre de borax donne le poids des bases, la perte de poids de la substance donne l'acide oxalique ou l'acide oxalique et l'eau.

S'il fallait, dans la même portion de matière, doser à la fois l'acide et les bases, on pourrait employer un des procédés suivants :

a. On dose l'acide oxalique d'après I. c. et dans le liquide filtré on sépare l'or des autres bases d'après les moyens indiqués dans le cinquième chapitre.

b. Dans beaucoup de sels solubles on peut doser l'acide oxalique d'après I. a. On séparera ensuite les bases de l'excès de sel de chaux, comme il sera dit au cinquième chapitre.

c. Beaucoup d'oxalates, dont les bases sont précipitées par le carbonate de potasse ou de soude et sont insolubles dans un excès de ces réactifs, peuvent être décomposés en oxydes ou carbonates d'une part et en oxalates alcalins de l'autre, par ébullition avec un excès de carbonate de potasse ou de carbonate de soude dissous, qu'on renouvelle au besoin.

d. On peut décomposer par l'acide sulfhydrique ou le sulfhydrate d'ammoniaque tous les sels des quatrième, cinquième et sixième groupes

§ 138.

4. Acide fluorhydrique.

I. DOSAGE.

Lorsque l'acide fluorhydrique est libre et en dissolution aqueuse (*), on peut le doser, soit alcalimétriquement avec la soude normale (§ 215), soit à l'état de fluorure de calcium. Dans ce dernier cas, on verse du carbonate de soude en suffisant excès, puis du chlorure de calcium dans le liquide bouillant, tant qu'il se forme un précipité, on laisse déposer et on lave le précipité formé de fluorure de calcium et de carbonate de chaux d'abord par décantation, puis à la fin sur le filtre. Après la dessiccation on le chauffe au rouge dans un creuset de platine (§ 53), on le met dans une capsule en platine ou en porcelaine avec de l'eau, on ajoute de l'acide acétique en léger excès, on évapore au bain-marie à siccité et l'on chauffe jusqu'à ce que toute odeur d'acide acétique ait disparu. On chauffe avec de l'eau le résidu formé de fluorure de calcium et d'acétate de chaux, on sépare le fluorure de calcium par filtration, on lave, on le sèche, on le calcine d'après le § 53 et on le pèse. Un bon moyen de contrôler la pureté du fluorure de calcium, c'est de le transformer en sulfate de chaux. — Si l'on traitait le mélange de fluorure de calcium et de carbonate de chaux par l'acide acétique avant de l'avoir calciné, le fluorure de calcium ne se laisserait laver que trop difficilement. — La présence de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique dans la dissolution aqueuse d'acide fluorhydrique ne nuit en rien à l'application de ce procédé. (H. Rose.)

II. SÉPARATION DU FLUOR D'AVEC LES MÉTAUX.

1. Dans les fluorures solubles dans l'eau.

Si la dissolution a une réaction acide, on y ajoute un excès de carbonate de soude. S'il se développe l'odeur de l'ammoniaque, on chauffe jusqu'à ce qu'elle ait disparu. Si le carbonate de soude ne produit pas de précipité, on opère suivant I., et dans le liquide filtré on sépare l'excès de chaux et de soude des autres bases à doser, d'après les méthodes du cinquième chapitre. Si au contraire le carbonate de soude forme un précipité, on chauffe à l'ébullition, on filtre et l'on dose le fluor d'après I, dans le liquide filtré, et les bases dans le résidu. Dans ce cas il faut en outre, pour plus de sécurité, s'assurer toujours s'il n'y a pas réellement de fluor dans le résidu. — Si la dissolution de fluorure est neutre, on y ajoute une quantité convenable de chlorure de calcium, on chauffe à l'ébullition dans une capsule en platine (une capsule en porcelaine pourrait servir, mais moins bien), on laisse

(*) On sait que l'acide fluorhydrique attaque fortement le verre et la porcelaine. Il faut donc dans les analyses des fluorures éviter de mettre les solutions acides dans des vases en verre ou en porcelaine. Si l'on n'a pas de capsules en platine ou en argent assez grandes, on peut parfois les remplacer par des vases en gutta-percha ou enduire une capsule en verre de cire ou de paraffine.

déposer, on lave le précipité de fluorure de calcium par décantation avec de l'eau bouillante : après lavage complet on le rassemble sur un filtre, on sèche, l'on calcine et l'on pèse. — Les bases sont dans le liquide filtré, il faut les séparer de l'excès de sel de chaux. — On pourrait du reste les doser dans une portion particulière de la substance, suivant 2. a.

2. Dans les fluorures insolubles.

a. Décomposition par l'acide sulfurique monohydraté (dosage indirect du fluor).

α. Dans les fluorures anhydres.

On chauffe un poids déterminé de la substance réduite en poudre fine avec de l'acide sulfurique concentré et pur, à la fin on porte au rouge faible pour chasser tout l'acide sulfurique libre en ajoutant du carbonate d'ammoniaque s'il y avait des alcalis. Dans les sulfates qui restent on détermine la quantité de métaux, et la perte donne le fluor. S'il y avait des métaux dont les sulfates sont décomposés au rouge, ou si le résidu renfermait plusieurs métaux, il faudrait l'analyser complètement avant de faire le calcul définitif. — Dans beaucoup de combinaisons, par exemple avec le fluorure d'aluminium (qui n'est décomposé au rouge par l'acide sulfurique que par l'action prolongée de la chaleur), il ne reste pas un sulfate, mais la base pure. — La topaze (silicate d'alumine en mélange isomorphe avec le fluosilicure d'aluminium) n'est pas décomposée par l'acide sulfurique bouillant ; il faut la faire fondre avec le bisulfate de potasse.

β. Dans les fluorures hydratés.

aa. *Un essai de la combinaison, chauffé dans un petit tube, donne un dépôt de vapeur d'eau qui ne rougit pas le tournesol.* — On commence par doser l'eau par calcination au rouge, puis ensuite le fluor et le métal d'après II. 2. a. α.

bb. *Un essai donne de la vapeur d'eau à réaction acide.* — En traitant d'abord par l'acide sulfurique, d'après II. 2. a. α., on détermine l'eau et le fluor, et d'autre part le métal. — On mélange ensuite dans une petite cornue en verre une nouvelle portion de la substance avec un excès (environ 6 parties) d'oxyde de plomb récemment calciné, on couvre le mélange d'une couche d'oxyde de plomb, on pèse la petite cornue : en chauffant peu à peu jusqu'au rouge on chasse l'eau (exempte maintenant d'acide fluorhydrique) et l'on en connaît le poids par la perte. En retranchant l'eau du poids d'abord obtenu de l'eau et de l'acide fluorhydrique, on aura le poids du fluor.

b. Décomposition par fusion avec les carbonates alcalins.

Certains fluorures insolubles, par exemple le fluorure d'aluminium, peuvent être complètement décomposés par voie de fusion avec des carbonates alcalins : mais cela n'est pas le cas pour un assez grand nombre, par exemple pour le fluorure de calcium qui se rencontre si fréquemment, et alors la décomposition n'est complète qu'à la condition qu'on ajoute en même temps de l'acide silicique. Dans le premier cas on dose le fluor suivant I. dans la

dissolution aqueuse de la masse fondue ; dans le second on suit la marche indiquée au § 166. 5. — Comme fondant et décomposant on donne la préférence aux carbonates mélangés de potasse et de soude, et l'on évite dans tous les cas une trop haute élévation de température, qui pourrait produire une perte de fluorure alcalin.

3. *Dans toutes les combinaisons fluorées décomposables complètement par l'acide sulfurique.*

Comme on l'a dit au n° 2, presque tous les fluorures métalliques sont décomposés à chaud par l'acide sulfurique monohydraté avec dégagement d'acide fluorhydrique. Si l'on ajoute de l'acide silicique ou un silicate en quantité suffisante, il ne se dégage plus de l'acide fluorhydrique, mais du fluorure de silicium et de l'eau ($\text{SiO}_2 + 2.\text{HF} = \text{SiF}_2 + 2.\text{HO}$). Sur cette réaction reposent deux procédés de dosage du fluor. Dans le premier le fluorure de silicium est mesuré par l'augmentation de poids des tubes d'absorption : ce moyen, que j'ai indiqué il y a quelques années (*) et qui suivant moi est le seul applicable dans beaucoup de cas, donne les résultats les plus exacts quand on opère bien. Dans l'autre méthode on mesure la perte de poids de l'appareil à dégagement (**).

a. *Dosage par l'absorption du fluorure de silicium dégagé.*

Cette méthode qui n'est pas le résultat de quelques essais, mais le fruit d'un long travail, exige pour être exacte que l'on remplisse rigoureusement les conditions que j'ai trouvées avec beaucoup de peine. — La combinaison de fluor doit être réduite en poudre aussi fine que possible : comme silice on prendra du quartz également en poudre, qu'on aura préalablement chauffé au rouge à l'air pour détruire les poussières organiques qu'il pourrait renfermer. L'acide sulfurique concentré aura pour densité 1,848, sera incolore et pur et ne devra renfermer ni composés nitreux, ni acide sulfureux. — L'air qu'on emploiera devra être pris à l'air libre ; on ne remplira pas le gazomètre dans le laboratoire, mais dans un endroit où l'on n'a pas à craindre qu'il soit mélangé de poussières organiques, de traces de gaz de l'éclairage, etc. Sans toutes ces précautions les résultats perdraient de leur rigueur.

La figure 88 représente la disposition de l'appareil.

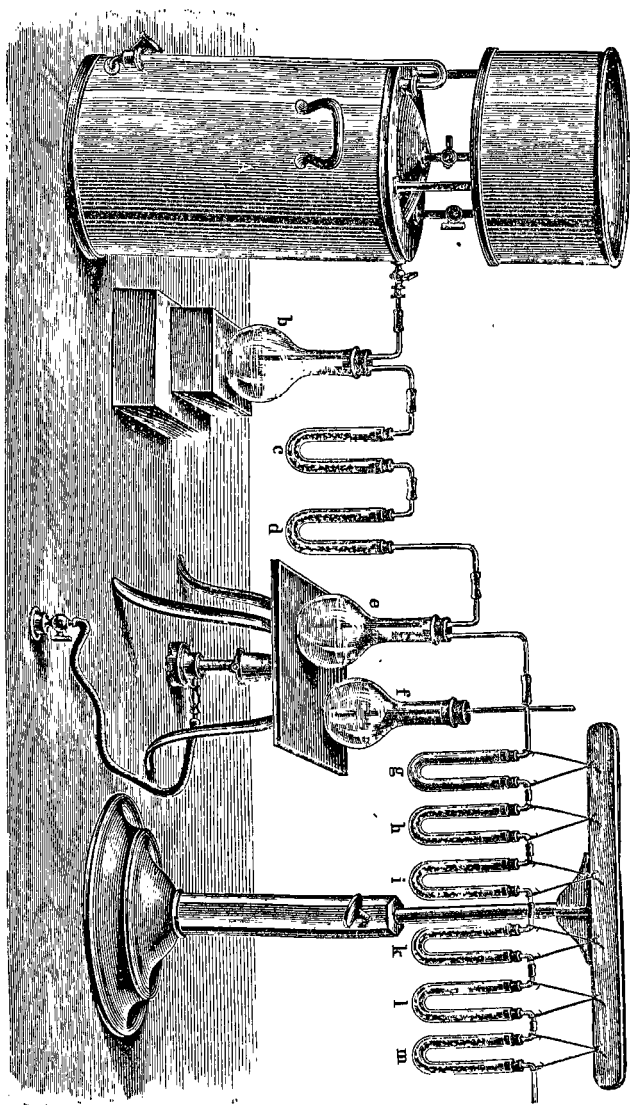
Le gazomètre A est rempli d'air puisé au dehors. Le flacon de lavage b est à moitié plein d'acide sulfurique concentré, le tube c en U contient de la chaux sodée entre deux tampons de coton, et le tube d des fragments de verre arrosés avec de l'acide sulfurique concentré. Le courant d'air ainsi débarassé de vapeur d'eau, d'acide carbonique et des poussières en suspension, arrive dans un ballon e d'environ 250 C. C. dans lequel se fera la décomposition. Ce dernier repose sur une plaque en fer, portée par un trépied et chauffée en son milieu par un bec de gaz. La fiole f est à moitié remplie d'acide sulfurique concentré : son bouchon qui ferme incomplètement le goulot, est traversé par un thermomètre dont la boule plonge dans l'acide sulfurique. Les ballons e et f sont placés à peu près à la même distance du

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 190.

(**) Voir la note 12 à la fin du volume.

centre de la plaque, afin qu'on puisse juger par le thermomètre de *f* de la température dans *e*.

Fig. 88.



L'air sortant de *e* chargé de fluorure de silicium gazeux et d'un peu de va
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

peur d'acide sulfurique arrive d'abord dans le tube vide *g*, puis dans le tube *h*, dont la branche placée à l'arrivée du gaz renferme du chlorure de calcium fondu, et l'autre de la pierre ponce imprégnée de sulfate de cuivre déshydraté. Ces deux tubes (*g* et *h*) servent à retenir la vapeur d'acide sulfurique et celle d'acide chlorhydrique que la première met en liberté. Il est nécessaire que le chlorure de calcium et le sulfate de cuivre soient anhydres, sans quoi ils décomposeraient et arrêteraient du fluorure de silicium.

Le courant d'air arrive enfin dans l'appareil d'absorption pesé *i*, *k* et *l*. Les petits tubes en U ont de 10 à 12 centimètres de longueur de branche et environ 12 millimètres de diamètre. Dans la branche de *i*, par laquelle le courant gazeux arrive, il y a de la pierre ponce imbibée d'eau, entre des tampons de coton; dans la courbure de la moitié de la seconde branche on met de la chaux sodée, et par-dessus, entre deux tampons de coton, du chlorure de calcium fondu. Le tube plein doit peser de 40 à 50 grammes. — Pour compléter l'absorption, le tube *k* est rempli moitié avec de la chaux sodée, moitié avec du chlorure de calcium fondu; enfin, pour retenir la petite quantité d'eau qu'entraînerait de ces tubes à absorption l'air desséché par l'acide sulfurique, on ajoute le tube *l* dont la courbure inférieure renferme des fragments de verre mouillés avec de l'acide sulfurique. — Les tubes d'absorption arrêtent tout le fluorure de silicium, tout l'acide carbonique que l'acide hydrofluosilicique pourrait chasser de la chaux sodée et toute la vapeur d'eau entraînée. L'air ainsi débarrassé s'échappe en traversant d'abord une branche du tube *m* non pesé, remplie de chlorure de calcium et l'autre pleine de chaux sodée. — Il ne faut pas employer de longs tubes en caoutchouc et les petits bouts qui servent à relier les parties de l'appareil devront être préalablement lavés et séchés.

L'appareil monté, on s'assure qu'il n'y a pas de fuite : on prend un poids de la substance exempte de carbonate (§ 166, 8) et aussi finement pulvérisée que possible, tel qu'il se dégage au moins 0^{gr},4 de fluorure de silicium, on le mêle intimement avec du quartz en poudre calciné à l'air, dans la proportion de 10 à 15 parties de quartz pour une partie présumée de fluorure : on introduit le mélange dans le ballon *e*, on y ajoute 40 à 50 C.C. d'acide sulfurique concentré et pur et l'on fixe le ballon entre *g* et *d*. On fait arriver un courant d'air modéré dont les bulles partent du fond de la fiole à décomposition, on chauffe la plaque de fer, on secoue *e* souvent et on élève très-lentement la température jusqu'à ce que le thermomètre de *f* marque 150° à 160°. On reconnaît que la décomposition commence non-seulement aux bulles de gaz qui se dégagent dans le liquide, surtout vers les parois, mais aussi au dépôt de silice qui se fait dans le tube *i*. Quand les bulles de gaz, que l'on fait disparaître en faisant tourner le ballon, cessent de se renouveler, ce qui arrive au bout d'une heure avec de petites quantités (0,4 gr.) de fluorure, et seulement au bout de deux ou trois heures avec une plus grande quantité (1 gr.), on éloigne la lampe, on interrompt le courant d'air au bout de quelque temps, on détache les tubes à absorption *i*, *k* et *l*, et pendant qu'on les pèse on réunit *h* et *m* avec un tube de verre. Après la pesée on remonte l'appareil, on chauffe de nouveau vers 150° à 160°, on rétablit le courant d'air, on laisse marcher pendant une demi-heure ou une heure, on interrompt comme précédemment et l'on pèse de nouveau *i*, *k* et *l*. S'il

n'y a pas d'augmentation nouvelle de poids ou si elle est insignifiante, l'analyse est terminée: autrement il faut continuer jusqu'à ce qu'on ait atteint le but.

En calculant l'accroissement de poids des tubes tel quel en fluorure de silicium, on commettrait une légère erreur provenant de ce que l'air, qui a traversé des tubes en caoutchouc même très courts, quand il passe à travers de l'acide sulfurique chaud, donne toujours des traces d'acide carbonique et d'acide sulfureux. Il y a donc une légère correction à faire: d'après mes expériences, on peut admettre qu'il faudra retrancher 0^{sr},001 de l'accroissement de poids des tubes pour chaque heure pendant laquelle l'air (environ 6 litres) aura passé dans l'acide sulfurique chauffé. Les résultats de cette façon sont très satisfaisants et ne s'écartent de la vérité que de quelques milligrammes au plus.

b. Autres dosages du fluorure de silicium dégagé.

α. Méthode de *Wähler* (elle n'est applicable que si la substance est facilement décomposable par l'acide sulfurique et si la quantité de fluor est grande). On met dans un petit ballon la substance en poudre très fine et, si c'est nécessaire, mélangée intimement avec 10 à 15 parties de quartz en poudre calciné, on y verse de l'acide sulfurique concentré pur, on ferme rapidement avec un bouchon traversé par un petit tube rempli de chlorure de calcium fondu anhydre (mieux à moitié avec du chlorure de calcium anhydre et à moitié avec de la pierre ponce imprégnée de sulfate de cuivre anhydre), on pèse aussi vite que possible tout l'appareil, on le chauffe jusqu'à ce qu'il ne se développe plus de vapeurs de fluorure de silicium, on enlève avec la pompe pneumatique le gaz restant dans le ballon, on laisse refroidir et l'on pèse; la perte de poids donne le fluorure de silicium dégagé.

β. Quant à la méthode de *F. de Kobell* (*) et *Zaleski* (**), qui consiste à doser le fluor d'après la perte de poids d'un verre de Bohême de composition connue, je renverrai aux travaux originaux et je me contenterai de dire que l'exactitude des résultats obtenus demanderait une vérification directe.

QUATRIÈME SECTION. — ACIDE CARBONIQUE, ACIDE SILICIQUE

§ 139.

1. Acide carbonique

I. DOSAGE.

a. Dans un mélange de gaz.

Après avoir complètement desséché les gaz avec une boule de chlorure de calcium, ou les avoir saturés d'humidité (§ 146), on mesure exactement leur volume dans un tube gradué sur le mercure, on introduit dans le tube une

(*) *Journ. f. pract. Chem.*, XCII, 585. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 201.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 205.

boule de potasse (*) faite dans un moule à balle et fixée à un fil de platine, et l'on a soin que l'extrémité du fil de platine reste complètement plongée dans le mercure; on abandonne 24 heures au plus, généralement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus le moindre changement de volume, on retire la boule de potasse, on mesure le résidu gazeux, on introduit une nouvelle boule de potasse et l'on continue jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'absorption. La diminution de volume donne la quantité d'acide carbonique, en supposant bien entendu qu'il n'y a pas dans le mélange d'autre gaz absorbable par la potasse (voir §§ 12 à 16 et § 198).

Dans les dosages très exacts, il faut se rappeler que l'acide carbonique ne suit pas exactement la loi de Mariotte (§ 198. β.).

Si la quantité d'acide carbonique est faible, ce procédé ne donne pas de résultats suffisamment exacts. Alors on emploiera un des procédés que nous indiquerons au chapitre des spécialités à propos du dosage de l'acide carbonique dans « l'analyse de l'air atmosphérique. ». — Pour doser l'acide carbonique dans le gaz de l'éclairage ou dans le gaz de saturation des fabriques de sucre, on peut en outre faire usage d'appareils particuliers imaginés et recommandés, pour le gaz de l'éclairage par *Fr. Rüdorff* (**) et par *Lehmann et H. Wachlert* (***), et pour les sucreries par *C. Scheibler* (****) et par *C. Stammert* (*****). Outre ces procédés volumétriques on peut souvent, dans les analyses de mélanges gazeux, faire usage d'une méthode en poids que j'ai imaginée (*****) et que je décrirai dans le chapitre des Spécialités.

b. Dans une dissolution aqueuse.

a. Avec la chaux hydratée.

Dans un ballon d'environ 300 C. C. on met 2,5 à 3 grammes de chaux hydratée exempte de carbonate de chaux (*****). Si l'on ne pouvait pas en avoir de pareille, on y doserait ce qu'elle renferme d'acide carbonique suivant le § 139. II. e., on opérerait avec un poids connu de cette chaux et l'on retrancherait l'acide carbonique correspondant du résultat total. On ferme le ballon avec un bon bouchon en caoutchouc, on tare ou l'on pèse exactement et enfin on laisse couler l'eau à analyser en faisant tourner légèrement le ballon, jusqu'à ce qu'on l'ait rempli aux 2/3 ou aux 3/4, puis on ferme aussitôt.

Bien entendu que dans le remplissage il faut prendre toutes les précautions pour qu'il n'y ait pas d'acide carbonique perdu.

Si l'eau sort par un tuyau, on la reçoit tout simplement dans le ballon. — Si elle est dans une cruche ou dans une bouteille, on refroidit à + 4° et

(*) L'hydrate HO, KO n'est pas convenable pour faire ces boules : il faut le mêler au quart de son poids d'eau, le fondre dans une capsule de platine et le couler dans le moule dans l'ouverture duquel on a introduit d'avance le bout recourbé du fil de platine.

(**) *Pogg. Ann.*, CXXV, 71. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 231.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 58.

(****) *Dingler's polyt. Journ.*, CLXXXIII, 306. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, 261.

(*****) *Dingler's polyt. Journ.*, CII, 368. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 231.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 343.

(*****) On prépare cet hydrate de chaux en éteignant de la chaux fraîchement calcinée de façon que l'hydrate formé soit sec et pulvérulent. On le conserve dans de petits flacons dont on mastique les bouchons avec de la cire à cacheter.

l'on soutire l'eau avec un siphon (*). — Si elle est dans un bassin ou dans un puits, on munit le ballon d'un bouchon disposé comme l'indique la

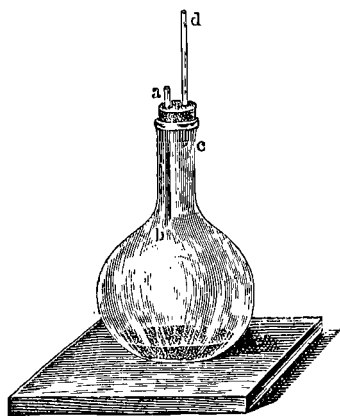


Fig. 89.

figure 89, et l'on plonge le tout dans l'eau jusqu'à ce que l'extrémité supérieure *a* du tube *ab* soit au-dessous du niveau du liquide. Pendant que l'eau pénètre par le tube *ab* dans le ballon et cède son acide carbonique à la chaux, l'air du ballon sort par le tube *cd*. — Si l'eau n'est pas bien riche en acide carbonique libre, on peut encore puiser l'eau avec une pipette ou un tâte-vin.

On pèse maintenant le ballon de nouveau avec son bouchon et l'on a de cette façon la quantité d'eau introduite; il n'y a pas d'autre moyen de mesure qui garantisse mieux contre toute perte d'acide carbonique et qui donne plus d'exactitude quant à la détermination de la quantité d'eau.

Si entre l'opération du remplissage et le dosage de l'acide carbonique dans le précipité il s'écoule un temps assez long, le carbonate de chaux d'abord amorphe passe de lui-même à l'état cristallisé : mais si l'on veut doser l'acide carbonique aussitôt après le remplissage, on chauffe le ballon au bain-marie en soulevant de temps en temps le bouchon. On verse alors, sans secouer le précipité, le liquide clair sur un petit filtre à plis : la filtration se fait très vite, et sans laver on jette le petit filtre tel quel dans le ballon où se trouve le précipité et le reste du liquide; on dose alors l'acide carbonique suivant II. *e*. Ce moyen, que j'emploie depuis plus de dix ans dans toutes les analyses d'eau minérale, se recommande par sa grande simplicité et l'exactitude des résultats (**). Si l'eau renfermait des bicarbonates alcalins, il faudrait mettre dans le ballon, outre l'hydrate de chaux, une quantité de chlorure de calcium suffisante pour décomposer le carbonate alcalin.

β. Avec le chlorure de baryum ou le chlorure de calcium et l'ammoniaque.

A la dissolution de chlorure de baryum ou de chlorure de calcium (***) on ajoute un excès d'ammoniaque, on chauffe quelque temps le mélange à l'ébullition, ce qui produit un précipité de carbonate de baryte ou de chaux, on filtre rapidement le liquide clair et encore chaud et autant que possible à l'abri de l'air. On verse de 50 à 80 C. C. de cette dissolution, tout fraîchement préparée, dans un ballon d'environ 300 C. C., et l'on ferme hermétiquement avec un bouchon en caoutchouc.

(*) Si l'on versait directement de la cruche dans le ballon, il pourrait facilement arriver du gaz acide carbonique dans ce dernier.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 49 et 341.

(***) Le premier est préférable si l'on opère ensuite d'après aa., le dernier si l'on suit la marche bb.

Pour faire arriver l'eau à analyser dans le ballon, on emploie un des moyens indiqués en *a*. Si l'eau ne renferme que de l'acide carbonique libre, le mélange ne se trouble pas d'abord, parce qu'il ne se fait que du carbamate d'ammoniaque $\left(\text{AzH}^0\text{O}_2\text{C} \right) \left\{ \text{H}^2\text{AzCO}^2 \right\}$: mais s'il y avait aussi des carbonates, il ne se produirait d'abord qu'une précipitation partielle de carbonate de chaux ou de baryte. Comme le carbamate d'ammoniaque par l'action de l'eau ne se transforme que peu à peu (*) à froid et très lentement (**), surtout en présence de l'ammoniaque libre, il faut soumettre le liquide à l'action convenable de la chaleur pour précipiter tout l'acide carbonique sous forme de carbonate de chaux ou de baryte. La meilleure manière de chauffer est, suivant moi (***), de lester le ballon avec un anneau en plomb et de le plonger dans un vase profond rempli d'eau, que l'on porte à l'ébullition. Le contenu du ballon atteint la température de 98°, et la précipitation est complète au bout d'une heure et demie à deux heures : si l'on chauffe moins fort, il faut attendre plus longtemps ; il faut bien se garder de faire bouillir, parce que dans ce cas il se volatilise du carbonate d'ammoniaque venant de l'action du chlorhydrate d'ammoniaque sur les carbonates alcalino-terreux. Maintenant avec le contenu du ballon convenablement chauffé, on opère d'après une des deux méthodes suivantes.

aa. Dosage par analyse en poids. — On verse rapidement et après refroidissement le liquide qui surnage le précipité sur un filtre, le plus possible à l'abri de l'air, on remplit le ballon d'eau additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque exempte d'acide carbonique, on ferme, on agite, on laisse déposer, on décante de nouveau, on renouvelle encore une fois ce lavage par décantation, on jette le précipité sur le filtre, on le lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se troublent plus par le sel d'argent acidulé, on le sèche, on le calcine légèrement et on le pèse (101. 2. a.). Du poids de carbonate de baryte on déduit la quantité d'acide carbonique, en admettant bien entendu que dans la solution il n'y avait pas d'autres substances que l'acide carbonique, qui puissent être précipitées par l'ammoniaque et le chlorure de baryum. S'il n'en était pas ainsi, si le carbonate de baryte était mélangé de carbonate de chaux, de phosphate de baryte, de peroxyde de fer et autres analogues, alors dans le précipité légèrement calciné, mais non pesé, on dosera l'acide carbonique d'après une des méthodes indiquées en II., par exemple d'après II. c. (fusion avec le verre de borax). Il vaut mieux incinérer le filtre, débarrassé autant que possible de tout le précipité et ajouter à ce dernier les cendres, qu'on aura humectées avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque et calcinées de nouveau légèrement. Si la quantité de précipité est considérable, il vaut mieux le peser d'abord en totalité et doser ensuite l'acide carbonique dans une portion pesée de la poudre bien intimement mélangée.

Si l'on ne pouvait pas détacher mécaniquement des parois du verre les dernières traces du précipité, on les dissoudrait, après avoir bien lavé le vase, dans un peu d'acide chlorhydrique étendu, on précipiterait avec du

(*) Voir mon travail sur ce sujet dans le *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 321.

(**) Voir le travail de *Edw. Divers*, *Journ. of the Chem. Soc. of London. New ser.* VIII, 339.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 50.

carbonate de soude et l'on recueillerait le précipité sur un petit filtre particulier qu'on brûlerait avec le premier.

bb. *Dosage par les liqueurs titrées.* — On filtre comme en aa. ; il n'est cependant pas nécessaire de rassembler tout le précipité sur le filtre, il vaut mieux laisser les parties adhérentes aux parois du vase et les laver par décantation. On lave avec de l'eau additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque exempte d'acide carbonique, jusqu'à ce que le liquide ne trouble plus le sel d'argent acidulé. On pose l'entonnoir sur le ballon dans lequel s'est formé le précipité, on perce la pointe du filtre et l'on fait tomber, avec la fiole à jet, le précipité dans le ballon. On étale ensuite le filtre sur une lame de verre, on le nettoie avec la fiole à jet en recevant toujours le liquide dans le ballon, ce qui se fait facilement et complètement. Comme le précipité, malgré un lavage prolongé et complet en apparence, même avec de l'eau non ammoniacale, retient toujours un peu d'ammoniaque, on chauffe le contenu du vase à une douce ébullition pendant environ une demi-heure. On ajoute un peu de teinture de tournesol et l'on fait couler avec une burette à pince de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique normal (ou normal-décime), jusqu'à ce que le liquide soit franchement rouge : on chasse l'acide carbonique en chauffant, puis on ajoute de la soude normale jusqu'à ce que la couleur bleue apparaisse. Après avoir noté les centimètres cubes d'acide et de soude, on verse de nouveau 1 C.C. d'acide, on chauffe à l'ébullition et on ramène de nouveau au bleu avec la soude. On peut recommencer les opérations plusieurs fois de suite. En retranchant de tous les centimètres cubes d'acide ajoutés successivement ceux qui correspondent aux centimètres cubes de soude employés, on a la quantité d'acide qui a chassé l'acide carbonique du carbonate de chaux ou de baryte et qui lui est équivalent. On verra au § 223 les détails de cette opération. Comme fréquemment la matière colorante du tournesol se précipite avec l'acide silicique que peut contenir le précipité, il faut ajouter de nouveau de la teinture bleue. Si malgré cela on craint de ne pas atteindre le but, on ajoute de la soude jusqu'à ce que l'on ait presque obtenu la réaction finale, on note la division de la burette contenant l'alcali, on donne au liquide un volume connu, on filtre, on prend la moitié du volume total du liquide dosé, on ajoute avec précaution la lessive de soude jusqu'à la coloration bleue, on double cette dernière quantité de soude et on l'ajoute à ce qu'on avait déjà employé. On pourrait remplacer la teinture de tournesol par le papier de curcuma, ainsi qu'il est indiqué en γ .

Les méthodes décrites en β . ne donnent de bons résultats que lorsqu'on prend toutes les précautions pour éviter les causes d'erreur. Souvent on a des résultats trop élevés, parce que le mélange limpide de chlorure de calcium et d'ammoniaque contient encore du carbamate d'ammoniaque ou en reprend en absorbant l'acide carbonique de l'air pendant la filtration : ou bien, surtout par la méthode bb., parce qu'on néglige de chasser, par une ébullition ou calcination assez prolongée, toute l'ammoniaque que retient le précipité. — Ces causes d'erreur qui élèvent les résultats sont en partie compensées, parce que les carbonates alcalino-terreux ne sont pas complètement insolubles dans un liquide contenant du chlorhydrate d'ammoniaque et dans les eaux de lavage. — Si l'on ne chauffe pas le mélange de l' au à analyser avec le chlorure de baryum ou de calcium et l'ammoniaque,

comme il a été recommandé, on peut avoir alors des résultats trop faibles, ainsi que je l'ai dit plus haut, soit parce que l'on n'a pas chauffé assez longtemps pour décomposer tout le carbamate d'ammoniaque, soit parce que par une ébullition tumultueuse, il s'est dégagé du carbonate d'ammoniaque.

γ. Suivant *Pettenkofer* (*) :

Ce procédé simple et rapide consiste à verser dans l'eau à analyser un volume connu d'eau de chaux titrée (ou de baryte, suivant les circonstances), tel que la chaux domine. Après le dépôt complet du carbonate de chaux ou de baryte, on titre avec de l'acide oxalique la quantité de chaux ou de baryte qui reste dans une partie aliquote du liquide, on calcule sur le tout : on a ainsi la différence qui représente la chaux ou la baryte combinée à l'acide carbonique et partant la quantité équivalente de ce dernier acide.

Si l'eau ne renferme que de l'acide carbonique libre, il faut se rappeler, si l'on fait usage d'eau de chaux, que le carbonate de chaux qui se forme tout d'abord est notablement soluble dans l'eau tant qu'il est amorphe, et qu'il lui communique une réaction alcaline. On ne pourra donc mesurer la chaux en excès qu'après la transformation du sel calcaire en sel cristallisé, ce qui n'arrive, quand on ne chauffe pas à 70° ou 80°, qu'après un repos de 8 à 10 heures. C'est pour cela que le plus souvent on emploie de préférence l'eau de baryte (voir le dosage de l'acide carbonique dans l'air à la fin du chapitre des Spécialités).

Mais si l'eau contient un carbonate alcalin ou tout autre sel alcalin dont l'acide précipiterait la chaux ou la baryte, il faut d'abord ajouter une dissolution neutre de chlorure de calcium ou de baryum. Cette addition a de plus l'avantage de faire disparaître les inconvénients qui proviendraient de la présence d'un alcali libre dans l'eau de chaux ou de baryte ou du carbonate de magnésie dans l'eau chargée d'acide carbonique : inconvénients qui résultent de ce que l'oxalate alcalin ou celui de magnésie avec le carbonate de chaux, qui ne manque jamais complètement dans la liqueur à titrer, formeraient de l'oxalate de chaux et un carbonate alcalin ou du carbonate de magnésie, et ces derniers sels absorberaient à leur tour de nouveau de l'acide oxalique.

S'il y a dans l'eau des sels de magnésie, pour empêcher leur précipitation il faut d'abord ajouter un peu de sel ammoniac : mais dans ce cas il ne faut pas hâter la transformation du carbonate de chaux en chauffant, car alors de l'ammoniaque serait mise en liberté.

Il faut, bien entendu, commencer par établir exactement le titre de l'acide oxalique par rapport à l'eau de chaux ou de baryte *Pettenkofer* dissout pour faire un litre 2,8636 gr. d'acide oxalique pur cristallisé ni effleuré, ni humide : la force de ce liquide est donc telle que 1 C. C. correspond à 1 milligramme d'acide carbonique. Dans 45 C. C. de l'eau de chaux on fait couler, à l'aide d'une burette à pince, la dissolution d'acide oxalique jusqu'à ce que la réaction alcaline disparaisse. On opère dans un petit ballon que l'on peut

(*) *Réperl. de Buchner*, X, 1. — *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXII, 52. En outre *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, II, vol. supplém., page 1. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, 92.

fermer avec le pouce pendant qu'on agite afin de favoriser la réaction. On reconnaît la fin de l'opération avec du papier de curcuma sensible (*). On cesse d'ajouter l'acide oxalique aussitôt qu'une goutte de liquide, posée avec une baguette en verre sur le papier de curcuma, ne produit plus de coloration brune. Un premier essai indique à peu près la relation des deux liqueurs, qu'un second fera connaître très exactement. — S'il faut analyser une eau, par exemple une eau de source, on en met 100 C. C. dans un ballon en verre, on y verse 5 C. C. d'une dissolution neutre presque concentrée de chlorure de calcium ou de baryum et 2 C. C. d'une solution saturée de sel ammoniac: on ajoute 45 C. C. de la solution de chaux ou de baryte titrée, on ferme le ballon avec un bouchon en caoutchouc, on agite et on laisse reposer 12 heures. Le liquide du ballon forme maintenant 150 C. C. On prend avec une pipette deux fois 50 C. C. du liquide devenu clair et limpide par le repos (**), et dans les premiers 50 C. C. on dose approximativement l'excès de chaux ou de baryte avec l'acide oxalique, ce qu'on achève rigoureusement dans la seconde portion du liquide. On triple les centimètres cubes trouvés dans la dernière opération, et l'on retranche le résultat du nombre de centimètres cubes nécessaires pour neutraliser 45 C. C. d'eau de chaux. La différence est équivalente à la chaux ou à la baryte précipitée par l'acide carbonique et chaque centimètre cube correspond à 1 milligramme d'acide carbonique.

La méthode est commode, bonne et surtout applicable aux eaux qui contiennent peu d'acide carbonique. Lorsqu'on fait usage de l'eau de baryte, si le liquide renferme du gypse ou du carbonate de chaux, comme cela arrive presque toujours par exemple dans les eaux de fontaine, il faut, avant de titrer, attendre la transformation complète du carbonate de chaux amorphe en carbonate cristallisé (*K. Knapp* ***): dans des cas semblables, l'eau de baryte ne présente pas les avantages qu'elle a sur l'eau de chaux, quand il s'agit de doser l'acide carbonique dans une dissolution du gaz dans l'eau pure.

On voit que dans la méthode de *Pettenkoffer* on dose l'acide carbonique qui n'est pas combiné aux bases sous forme de carbonate simple normal, c'est-à-dire, l'acide carbonique libre et l'acide à demi combiné, comme on a l'habitude de l'exprimer dans les analyses d'eaux minérales.

(*) Pour préparer du papier de curcuma convenable pour ces analyses, il faut prendre du papier à filtre qui ne laisse pas de carbonate de chaux dans ses cendres, par exemple le papier dit de *Suède*. — *J. Gottlieb (Journ. f. prakt. Chem., CVII, 488)*. — *Zeitschr. f. analyt. Chem., IX, 251* préfère employer une dissolution aqueuse de tournesol. Il la prépare avec du tournesol d'abord épuisé avec de l'esprit-de-vin et il la prend très étendue. — *E. Schultze et M. Maerker (Zeitschr. f. analyt. Chem., IX, 354)* se servent, comme indicateur, de la coralline ou acide rosolique. On en neutralise avec précaution la solution alcoolique avec de la lessive de potasse et l'on ajoute quelques gouttes de cette teinture. ¹ *F. Schultze (Zeitschr. f. analyt. Chem., IX, 292)* se sert de la teinture alcoolique de curcuma.

(**) Il ne faut pas filtrer à travers un filtre en papier (*A. Müller, Zeitschr. f. analyt. Chem., I, 84*).

(***) *Ann. d. Chem. u. Pharm., CLVIII, 112*. — *Zeitschr. f. analyt. Chem., X, 351*.

II. SÉPARATION DE L'ACIDE CARBONIQUE D'AVEC LES BASES ET DOSAGE DE CET ACIDE DANS LES SELS.

a. *Des carbonates neutres alcalins et alcalino-terreux*

Si l'on a la certitude que les sels ne renferment qu'un équivalent d'acide pour un équivalent de base, et qu'il n'y a pas en présence d'autre sel à réaction alcaline, on peut titrer alcalimétriquement la base (§§ 219, 220, 223) et pour chaque équivalent de celle-ci calculer 1 équivalent d'acide carbonique.

b. *Des carbonates qui perdent facilement et complètement leur acide carbonique au rouge.*

Par exemple : carbonates de zinc, de cadmium, de plomb, de cuivre, de magnésie, etc.

α. *Anhydres.* — On chauffe au rouge un poids connu de la substance dans un creuset de platine (avec le cadmium et le plomb on prendra un creuset en porcelaine) et l'on prolonge la calcination jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids. On obtient ainsi des résultats très exacts. — Avec les substances qui chauffées à l'air absorbent de l'oxygène, on fera la calcination dans un tube à boule, au milieu d'un courant d'acide carbonique desséché. — L'acide carbonique est donné par la perte de poids.

β. *Hydratés.* — On calcine la substance dans un tube à boule dans lequel on fait passer un courant d'air bien desséché ou un courant d'acide carbonique sec si la substance est oxydable : ce tube à boule est relié avec un bouchon bien sec à un tube rempli de chlorure de calcium. — Pendant la calcination on a soin de chauffer avec une lampe la partie du tube du côté du chlorure de calcium, à une température suffisante pour empêcher en ce point la condensation de la vapeur d'eau, en évitant bien entendu de brûler le bouchon. La perte de poids du tube à boule donne l'eau plus l'acide carbonique, l'augmentation de poids du tube à chlorure de calcium donne l'eau. La différence fera donc connaître l'acide carbonique. A la place d'un tube à boule on pourra prendre un tube plus large et mettre la substance dans une petite nacelle que l'on pèsera avant et après.

c. *De toutes les bases sans exception, si les composés sont anhydres.*

On fond du verre de borax dans un creuset de platine pesé, on laisse refroidir sous le dessiccateur, on pèse, on place la substance bien desséchée dans le creuset et l'on pèse de nouveau. On a de cette façon le poids du carbonate et celui du sel de borax. On a soin qu'il soit dans le rapport de 1 : 4. On chauffe lentement pour élever graduellement la température au rouge et on la maintient jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille. On pèse après le refroidissement. La perte de poids donne le poids d'acide carbonique. Les résultats sont très-exacts (*Schaffgotsch*).

On se rappellera qu'on peut parfaitement maintenir en fusion au rouge le verre de borax pendant 1/4 ou 1/2 heure, sans qu'il éprouve de perte par sublimation, mais que si on le porte au rouge blanc (en chauffant sur le cha-

lumcau à gaz) la perte est déjà sensible au bout de quelques minutes (*). S'il restait quelques bulles de gaz acide carbonique dans la masse fondue, cela n'aurait aucune influence sur le résultat.

Au lieu du verre de borax on peut employer du bichromate de potasse fondu pour chasser l'acide carbonique. On en prend environ 5 parties pour une de carbonate (*H. Rose* **). Il faut alors chauffer faiblement et avec beaucoup de précaution, sans quoi le sel perd lui-même de son poids (***)). On peut aussi expulser l'acide carbonique des carbonates alcalins en chauffant fortement avec de la silice calcinée (*H. Rose* ****).

d. *De toutes les bases sans exception (dosage par perte de poids).*

aa. Quand les bases combinées à l'acide carbonique forment des sulfates solubles.

On se servira avec avantage de l'appareil représenté dans la figure 90 et dont le dessin fait suffisamment comprendre la disposition. On choisit la capacité des ballons d'après la force de la balance. B peut être plus petit que A. Le tube *a* est fermé en *b* avec une petite boule de cire ou au moyen d'un bout de tube en caoutchouc dans lequel on introduit un bout de baguette de verre. L'autre extrémité, ainsi que celles des tubes *c* et *d*, est ouverte. Le ballon B est presque à moitié rempli d'acide sulfurique concentré, exempt

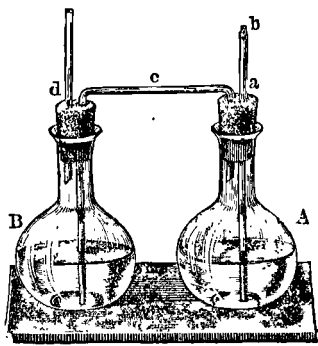


Fig. 90.

de composés oxygènes d'azote et d'acide sulfureux. Les fermetures doivent être toutes hermétiques. On met la substance pesée dans le ballon A, on remplit le ballon au tiers d'eau, on ferme le bouchon et l'on équilibre l'appareil sur une balance. Au moyen d'un petit tube en caoutchouc, qu'on dispose au bout du tube *d*, on aspire quelques bulles d'air. La pression diminue en A, et quand on cesse d'aspirer, l'acide sulfurique de B monte dans le tube *c*. On regarde si le niveau du liquide dans ce tube reste quelque temps à la même hauteur, pour s'assurer qu'il n'y a pas des fuites dans l'appareil. Alors par *d* on

aspire une plus grande quantité d'air, ce qui détermine le passage d'une partie de l'acide sulfurique dans A. Aussitôt le carbonate est décomposé, l'acide carbonique chassé se dégage par *c*, puis s'en va dans l'air par le tube *d*, après s'être complètement desséché en traversant l'acide sulfurique concentré de B. Quand le dégagement cesse, on fait de nouveau arriver un peu d'acide sulfurique dans A, en aspirant avec précaution par *d*, et l'on con-

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 65.

(**) *Ann. de Pogg.*, CXVI, 151.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 185.

(****) *Ann. de Pogg.*, CXVI, 686.

tinue ainsi jusqu'à la décomposition complète du carbonate. Alors en aspirant l'air plus fortement, on fait couler une plus grande quantité d'acide sulfurique dans A, pour que le contenu de ce ballon s'échauffe fortement; quand on ne voit plus se dégager de bulles, on débouche l'ouverture *b* et l'on aspire par *d* jusqu'à ce que l'air qui sort par *d* et arrive dans la bouche n'ait plus du tout la saveur de l'acide carbonique (*). Quand le refroidissement est complet, on reporte l'appareil sur la balance et l'on rétablit l'équilibre avec des poids que l'on place à côté. Ces poids représentent la quantité d'acide carbonique contenue dans la substance.

En prenant les ballons A et B assez petits pour que le poids total de l'appareil tout monté et rempli des liquides ne pèse que 70 grammes environ, on pourra le peser sur une balance délicate. Cette méthode, imaginée par *Will* et moi, donne de bons résultats si la quantité d'acide carbonique n'est pas trop faible. On a modifié cet appareil de mille manières, surtout dans le but de le rendre plus léger; voir la note de la page 377.

Si les carbonates étaient mélangés de sulfites ou de sulfures, dont l'acide sulfureux ou sulfhydrique se dégagerait avec l'acide carbonique, on ajouterait à la substance une dissolution de chromate jaune de potasse plus que suffisante pour décomposer ces sels étrangers; — s'il y avait des chlorures, on mettrait dans le ballon à décomposition A du sulfate d'argent dissous pour arrêter l'acide chlorhydrique; ou bien on adapterait au tube de sortie *d* un petit tube en U, qui serait au commencement taré avec l'appareil et à la fin pesé avec lui. On le remplirait, suivant les indications de *Stolba*, avec des fragments de pierre ponce qu'on aurait d'abord fait bouillir dans une dissolution saturée de sulfate de cuivre jusqu'à ce que tout l'air soit chassé et qu'on sécherait ensuite jusqu'à la déshydratation du sel de cuivre. Ce tube en U remplit parfaitement le but auquel il est destiné avec des branches de 8 centimètres de longueur et de 1 centimètre de diamètre intérieur: l'ouverture, qui ne communique pas directement avec *d*, est fermée par un bouchon à travers lequel on fait passer un petit bout de tube de verre, par lequel on aspire à l'aide d'un tube en caoutchouc.

bb. Lorsque les bases font avec l'acide sulfurique des sels insolubles.

On ne peut plus employer la méthode aa., parce que le sulfate insoluble qui se forme protège contre la décomposition ultérieure le carbonate qu'il recouvre. On modifie l'appareil comme l'indique la figure 91.

On voit que le changement porte seulement sur le tube *ab*, qui est muni d'une boule au dehors et est étiré en pointe fine à la partie inférieure.

On opère de la façon suivante: Dans A on met la substance pesée avec de l'eau: le tube à boule *ab* contient de l'acide azotique étendu en quantité plus que suffisante pour chasser tout l'acide carbonique. On empêche l'écoulement du liquide par la pointe inférieure, en fermant hermétiquement en *b* avec une petite boule de cire molle, ou avec un tube en caoutchouc dans lequel on introduit un bout de baguette en verre. Au commencement la pointe du

(*) Dans les analyses exactes il est bon, pendant qu'on aspire en *d*, de joindre à *a* un tube à chlorure de calcium. Au lieu d'aspirer avec la bouche il vaut mieux se servir d'un aspirateur ou d'une pompe pneumatique

tube *a* ne plonge pas dans le liquide du ballon A. — Quand l'appareil a été équilibré sur la balance, on enfonce avec précaution le tube *ab*, en le tournant sur lui-même, jusqu'à ce que la pointe plonge au fond de A, puis en débouchant de temps en temps l'ouverture *b*, on laisse couler un peu d'acide azotique jusqu'à ce que tout le carbonate soit décomposé. On chauffe ensuite A jusqu'à ce que l'ébullition commence, on ouvre en *b*, on aspire l'acide carbonique de l'appareil, comme il est indiqué en *a*, et après le refroidissement on mesure la perte de poids.

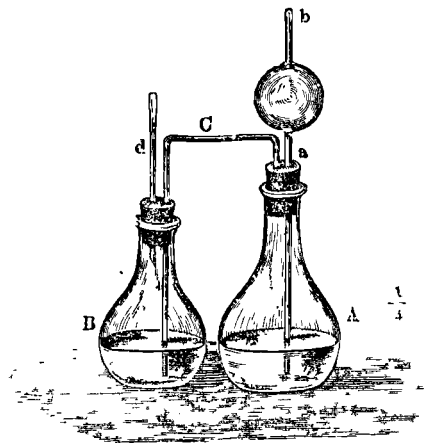


Fig. 91.

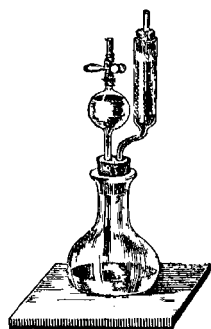


Fig. 92.

On voit de suite qu'on peut donner à l'appareil d'autres dispositions. A la place du ballon B on peut mettre le tube C en communication avec un tube à chlorure de calcium, ou un tube rempli de pierre ponce ou d'amiante imprégné d'acide sulfurique concentré; — on peut mettre la substance dans un petit tube qu'on suspendra à l'aide d'un fil dans le ballon contenant l'acide ou qu'on y placera verticalement, de façon à pouvoir le renverser dans l'acide après qu'on aura fait la tare; — on peut fermer le tube *a* avec une petite pince à caoutchouc qu'on placera en *b*, etc. Toutes ces modifications ne changent en rien les résultats, quand elles sont faites judicieusement. La figure 92 représente un des appareils employés par *F. Mohr*.

Parmi les appareils légers et que l'on peut se procurer dans le commerce, j'indiquerai encore celui de *Geissler* (*), figure 93. Il est formé de deux parties AB et C; la partie C s'adapte au col *a*, par une partie usée à l'émeri, afin que la fermeture soit hermétique et que l'on puisse cependant ouvrir en *a* pour remplir ou vider l'appareil. Dans C se trouve un tube *bc* ouvert aux deux bouts, pouvant fermer exactement C à l'extrémité *c*, où les deux parties sont encore usées à l'émeri : ce tube *bc* passe à frottement doux dans le bouchon

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LX, 35.

qui le maintient dans la position convenable. Le dessin suffit pour faire comprendre le reste de la disposition. La substance pesée est mise en A, on y ajoute de l'eau et l'on opère le mélange en agitant. On remplit presque complètement C avec de l'acide azotique étendu : pour cela on se sert d'une pipette pour verser l'acide dans C, en soulevant le bouchon *i*, mais en maintenant la partie inférieure de C fermée par le tube *bc*. On adapte C sur A, on remplit la moitié de B avec de l'acide sulfurique concentré et l'on ferme *b* en haut avec une boule de cire ou un bout de tube en caoutchouc et une baguette en verre. Après la pesée on opère la décomposition en soulevant légèrement *b*, afin de laisser passer un peu d'acide de C dans A. L'acide carbonique se dégage par *h* en traversant l'acide sulfurique où il se dessèche. Quand la réaction est achevée, on chauffe avec précaution le ballon A presque à l'ébullition, on débouche en *b* et l'on aspire par le tube *d* pour enlever tout l'acide carbonique, puis on pèse après refroidissement (*).

Si l'on préfère décomposer le carbonate avec de l'acide chlorhydrique, on dessèche l'acide carbonique en le faisant passer dans un tube contenant de la pierre ponce pénétrée de sulfate de cuivre anhydre, qui arrête en même temps les vapeurs d'acide chlorhydrique (*Stolba* **) et que l'on prépare comme il est indiqué en aa. On en remplit un petit tube en U léger, dont la grandeur est proportionnée à celle de l'appareil. Ce tube peut servir tant qu'un tiers de son contenu est encore incolore.

Si dans l'une des méthodes décrites en d. bb., on prend un volume connu d'un acide titré, on peut réunir le dosage de l'acide carbonique à celui de la

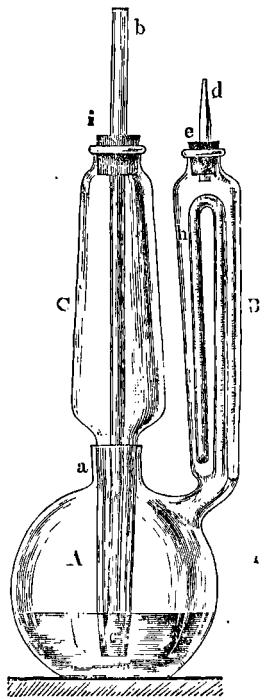


Fig. 95.

(*) Parmi les nombreux appareils destinés à doser l'acide carbonique, nous citerons ceux décrits par *H. Rose*, *Fritzsche*, *Rogers* (*Traité d'analyse chimique* de *H. Rose*, II, 806), *Vohl* (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXVI, 247), *M. Schaffner* (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXXII, 555), *Werther* (*Modification de l'appareil de Geissler*, *Journ. f. pract. Chem.*, LXI, 99), *J. D. Schmidt* (1855), *A. Mayer* (*Journ. f. pract. Chem.*, LXVII, 65), *Th. Simmler* (*Journ. f. pract. Chem.*, LXXI, 158), *Al. Bauer*, *P. Hard* (*Chem. Gaz.*, 1859), *C. D. Braun* (*Journ. de Dingler*, CLV, 501), *E. J. Reynolds* (*Chem. News*, 1862, 145), *Stolba* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 568), *Ullgren* (*id.*, VIII, 46), *Johnson* (*id.*, IX, 90), *Bunsen* (*id.*, X, 405), et d'autres encore. Le procédé de *Johnson* diffère des procédés ordinaires, en ce que l'appareil et les acides sont saturés d'acide carbonique avant l'expérience, et par conséquent après la réaction on n'a plus à chasser le gaz des liquides et de l'appareil. Bien entendu il faut que d'une pesée à l'autre la température et la pression restent les mêmes.

(**) *Journ. de Dingler*, CLXIV, 128.

base § 139, II. *a.* On verse l'acide titré au moyen d'une burette à bout effilé dans le tube à boule de l'appareil, figure 91, page 376, dont on a fermé la pointe avec un peu de suif. La tare faite, on fond le suif en chauffant légèrement et l'on achève comme il est dit (*Stolba**).

e. De toutes les bases sans exception (dosage par l'augmentation de poids d'un appareil à absorption).

Cette méthode, rarement employée autrefois, a été surtout appliquée fréquemment par *Kolbe*. En mettant à profit les expériences faites pendant ces dernières années par *G. J. Mulder*, *Stolba* et *Kolbe*, j'ai essayé de lui donner une forme pratique et je crois que maintenant ce procédé pourra rendre de grands services, tant par sa simplicité que par l'exactitude des résultats.

La figure 94 suffit pour donner une idée de l'appareil tel que je le dispose.

A est un ballon de 150 à 300 C.C. fermé par un bouchon en caoutchouc percé de deux trous; *bb* est un tube deux fois recourbé, muni en *c* d'une boule et que l'on peut, au moyen du caoutchouc *d* fermé par une pince, mettre en communication soit avec l'entonnoir *e*, soit avec le tube *f* rempli de chaux sodée et communiquant avec le ballon *g* contenant de la lessive de potasse. Le tube *h*, muni d'une boule en son milieu, est taillé en biseau à l'extrémité inférieure. Le tube en U *i*, de 17 centimètres de longueur et 16 millimètres de diamètre, ne renferme que dans la courbure un peu de chlorure de calcium (**); les deux tubes *k* et *l* de mêmes dimensions sont remplis, le premier *k* de chlorure de calcium, le second *l* de pierre ponce à sulfate de cuivre (page 575). Quant aux plus petits tubes *m*, *n*, *o*, *p*, de 11 centimètres de longueur et 12 millimètres de diamètre, *m* renferme du chlorure de calcium, *n* et *o* sont remplis aux $\frac{5}{6}$ de chaux sodée en gros grains (environ 20 grammes) et l'on achève dans la branche de droite avec du chlorure de calcium en grains : *p* contient de la chaux sodée dans la branche droite et du chlorure de calcium du côté du tube *o*, — *i*, *k*, *l* et *m* ne servent qu'à débarrasser l'acide carbonique de la vapeur d'eau et de l'acide chlorhydrique, *n* et *o* avec leur chaux sodée absorbent complètement l'acide carbonique et avec leur chlorure de calcium ils empêchent la perte d'un peu de vapeur d'eau (parce que la chaux sodée s'échauffe en absorbant l'acide carbonique); le tube *p* préserve de la vapeur d'eau extérieure les tubes *n* et *o* qu'on devra peser. Les bouchons de *n* et de *o* sont recouverts de cire à cacheter. Les autres tubes sont fermés avec des bouchons en caoutchouc ou avec des bouchons de liège recouverts de cire à cacheter. L'appareil une fois monté peut servir longtemps: il ne faut renouveler pour chaque expérience que le chlorure de calcium de *i* et remplir *n*, quelquefois aussi *o*.

Après avoir pesé la substance et l'avoir mise dans A avec un peu d'eau, on pèse *n* et *o*, on assemble les pièces de l'appareil, on réunit *b* avec *e*, on ferme *d* et l'on aspire l'air avec la pompe aérohydrique ou un aspirateur adapté au caoutchouc *s*, relié au tube en U *r* contenant un peu d'eau et aussi

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, XCVII, 312. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 208 et VI, 444

(**) Il est à peine besoin de dire qu'il faudra s'assurer que le chlorure de calcium n'est nullement alcalin: on a un très bon sel en ajoutant un peu de sel ammoniac à la solution de chlorure pendant l'évaporation.

au tube *p*. La pince *q* est naturellement ouverte. On reconnaît que l'appareil ferme bien à ce que le passage des bulles d'air dans l'eau de *r* cesse au bout de peu de temps. Cela fait, on remplit *e* d'acide chlorhydrique étendu (ou d'acide azotique suivant les circonstances), et en ouvrant *d* avec précaution on en fait couler un peu dans *A*. Aussitôt le dégagement d'acide

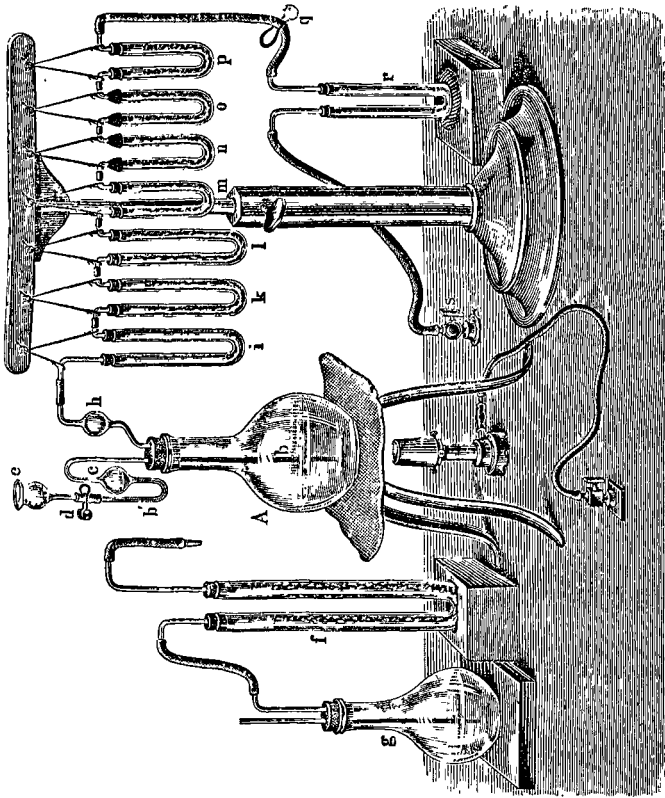


Fig. 94.

carbonique commence et l'on juge de sa force par le passage des bulles de gaz dans l'eau du tube *r*.

Quand le dégagement se ralentit, on laisse arriver une nouvelle quantité d'acide en ouvrant *d*, et si l'on a mesuré convenablement et approximativement la proportion d'acide, la décomposition du carbonate sera complète quand tout le tube *e* sera vide. On lave *e* avec de l'eau que l'on fait arriver par *d* dans *A*, on enlève *e*, on réunit *f* avec *d*, et en ouvrant convenablement *d* on fait passer un courant d'air modéré dans l'appareil, pendant qu'on porte le contenu de *A* à une température voisine de l'ébullition.

Aussitôt que l'acide carbonique arrive sur la chaux sodée, celle-ci s'échauffe et l'on peut juger par l'élévation de température du degré de saturation de la chaux par l'acide. Quand les tubes à chaux sodée sont refroidis, la plus grande partie de l'acide carbonique est absorbée : on laisse encore passer le courant d'air pendant 5 à 10 minutes et l'on est plus certain que tout l'acide carbonique a été enlevé de A, *i*, *k*, *l* et *m*. Si l'on a chauffé le ballon convenablement, il n'arrive que peu d'eau en *i*, de sorte que le chlorure de calcium de la partie inférieure du tube est seulement humide et non en déliquescence.

L'expérience terminée, on cesse l'aspiration en *s*, on enlève les tubes *n* et *o* et on les pèse. Leur augmentation de poids donne la quantité exacte d'acide du carbonate. — L'accord et l'exactitude des résultats ne laissent rien à désirer (*). On a les bases, sans aucune matière étrangère introduite, en dissolution à l'état de chlorure (ou d'azotate).

Pour une seconde expérience, on vide *i*, on y remet du chlorure de calcium, on renouvelle la matière de *n*. Le contenu de *o* n'a généralement pas besoin d'être remplacé : mais il est bon alors de mettre ce tube à la place de *n* et de mettre à la place de *o* le tube rempli à neuf.

Si l'on préfère chasser l'acide carbonique par la voie sèche, on peut y parvenir en fondant le carbonate finement pulvérisé (pour les carbonates alcalins la pulvérisation n'a pas besoin d'être aussi complète) avec six à dix fois son poids de bichromate de potasse fondu. Le tube à fusion est un morceau de tube à combustion que l'on courbe légèrement en U vers le milieu : d'un côté on le relie à l'appareil de purification de l'air, et de l'autre avec un tube à chlorure de calcium pour dessécher l'acide carbonique, puis des tubes à chaux sodée pour l'absorber, un tube de sûreté, et enfin un aspirateur. Après avoir fait passer lentement un courant d'air, on chauffe le tube et l'on détermine le dégagement d'acide carbonique. L'opération est terminée quand toute la masse est en fusion tranquille. On continue quelque temps le courant d'air et l'on mesure l'augmentation de poids des tubes à absorption. La méthode n'a pas à être modifiée quand même les carbonates renfermeraient des sulfures, des sulfites ou des hyposulfites. (*Persoz* **.)

f. De toutes les bases sans exception (dosage en chassant, absorbant et dosant volumétriquement l'acide carbonique).

En faisant dégager l'acide carbonique dans un appareil semblable à celui décrit en e., ou tout autre analogue, on peut aussi déterminer l'acide éliminé par un des procédés qui servent à doser l'acide carbonique libre, c'est-à-dire qu'on peut l'absorber dans un mélange de chlorure de baryum ou de calcium et d'ammoniaque exempte d'acide carbonique : on opère comme il est dit au § 139. I. b. β . et l'on achève suivant le § 139. I. b. β .bb. Mais cette méthode est bien plus incommode et plus longue que celle du § 139. II. e., et elle ne donne de résultats sur lesquels on puisse compter, que lorsqu'on a eu soin d'éviter toutes les causes d'erreur que j'ai signalées.

Toutefois, quand il faut doser de très petites quantités d'acide carbo-

(*) Voir les expériences de *Fresenius* dans le *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 49 et 341.

(**) *Comptes rendus*, LIII, 239.

nique, il est souvent préférable de les faire absorber par un volume connu d'eau de chaux ou de baryte titrée et d'achever l'opération d'après le procédé de *Peltenkofer* (§ 139. I. b. γ.). Comme on applique cette méthode pour le dosage de l'acide carbonique atmosphérique, j'y reviendrai à propos de l'analyse de l'air. Je dirai seulement que *Al. Muller* (*), *E. Schulze* (**) et *P. Wagner* (***) ont fait connaître des appareils particuliers et des détails de manipulation pour obtenir des résultats plus satisfaisants.

g. *Dosage de l'acide carbonique par les mesures volumétriques.*

α. Suivant *C. Scheibler* (****), ce procédé peut s'appliquer à tous les sels décomposables à froid par l'acide chlorhydrique. Il se recommande par la rapidité avec laquelle l'opération se fait et par la rigueur des résultats, mais il exige un appareil spécial. On en fait un fréquent usage pour doser le carbonate de chaux dans le noir animal.

L'appareil très ingénieux qui sert dans cette opération est représenté dans la figure 95. Dans le flacon A on met le carbonate à décomposer. La décomposition se fait en soulevant ce vase, parce qu'alors l'acide chlorhydrique contenu dans un petit tube en gutta-percha S et d'abord relevé, coule sur la matière quand on incline le flacon. Le bouchon en verre de A, usé à l'émeri et graissé, ferme hermétiquement : il est percé d'un trou central dans lequel est mastiqué un bout de tube de verre recourbé à angle droit. L'acide carbonique qui se dégage arrive par le tube en caoutchouc r dans une vessie mince en caoutchouc qui se trouve dans le flacon B. Le bouchon de ce dernier est percé de deux autres trous, l'un traversé par le petit tube q fermé avec une pince, l'autre par le tube u qui communique avec le tube à mesurer le gaz. C'est un tube C, ayant une capacité d'environ 150 C.C., partagé en demi-centimètres cubes, et qui communique par le bas avec le tube D non divisé. Dans le bouchon inférieur en caoutchouc de celui-ci passe un second tube, réuni par un bout de tube en caoutchouc et une pince p à un autre tube qui plonge au fond du flacon E à deux tubulures ; la seconde tubulure est munie d'un tube en caoutchouc v. Le flacon E est le réservoir à eau. En ouvrant p, l'eau de D coule en E : mais en soufflant par le tube v on fait monter l'eau dans D. Au commencement on remplit presque complètement E avec de l'eau distillée qu'on verse par D.

Comme toutes les pièces, sauf le flacon à décomposition, sont montées à demeure, on fixe l'appareil sur un support avec des colliers en laiton. A côté du tube à gaz on attache un thermomètre.

Au commencement de chaque expérience on remplit d'eau les tubes D et C, de façon que le niveau coïncide avec le zéro de C. Pour cela on débouche A et l'on souffle par v jusqu'à ce que le niveau soit un peu au-dessus du zéro : on produit l'affleurement exactement en ouvrant la pince p avec précaution. Si par hasard l'eau passait par le tube u et arrivait dans le vase B, il faudrait démonter l'appareil et le nettoyer. Pendant que l'eau monte en C,

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 47.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 290.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 445.

(****) *Dosage du carbonate de chaux dans le noir animal*, par *C. Schleichler*. 1862, Berlin,

l'air est chassé dans B et comprime la vessie K qu'il doit complètement vider et aplatir, et si cela n'arrivait pas, on soufflerait avec précaution par le tube *q*. Si au contraire la vessie K était vide avant que le liquide ait at-

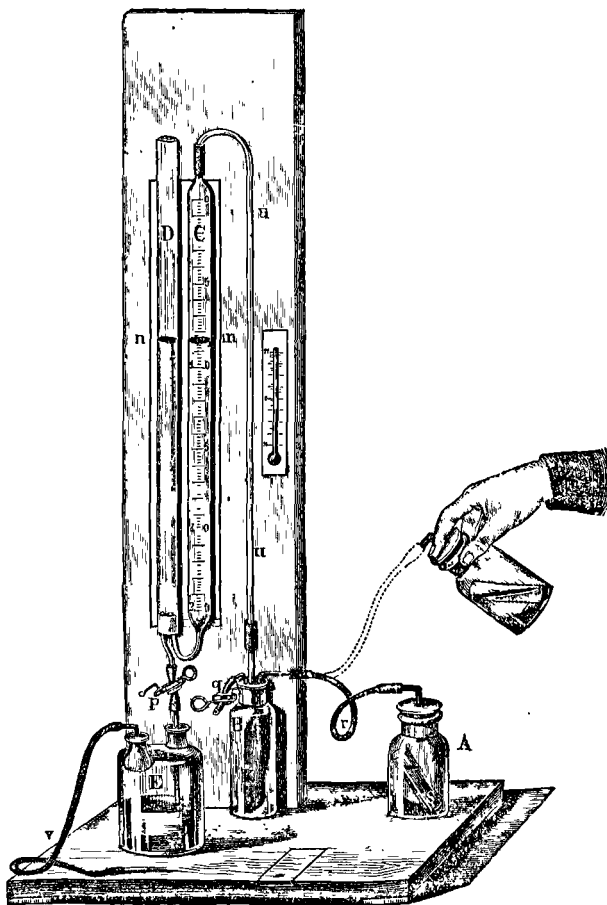


Fig. 93.

teint le zéro dans C, on ouvrirait *q* pour amener l'affleurement, le niveau étant le même dans les deux tubes. — On posera l'appareil dans une salle de température aussi constante que possible et on le préservera de l'action des rayons directs du soleil, ainsi que du rayonnement des fourneaux, car les variations subites de température nuisent à l'exactitude des résultats.

On peut appliquer cette méthode à l'analyse de tous les carbonates décomposés à froid par l'acide chlorhydrique. On met l'essai finement pulvérisé dans le flacon A bien sec, on verse dans le cylindre S en gutta-percha 10 C.C. d'acide chlorhydrique de densité 1,12; on l'introduit avec précaution dans le flacon et l'on ferme hermétiquement le bouchon graissé. Par cette opération le niveau du liquide baisse un peu en C et monte en D : on rétablit l'équilibre en ouvrant un instant le tube *q*. On observe le thermomètre et le baromètre : on saisit le flacon A de la main droite et par le col pour éviter l'échauffement, on l'incline pour faire couler l'acide sur le sel et en même temps on ouvre la pince *p* avec précaution, de façon que le niveau de l'eau soit le même dans les deux tubes : on continue *sans interruption* tant qu'il se dégage de l'acide carbonique. L'essai est terminé quand le liquide conserve quelques secondes son niveau en C. On amène alors très exactement les deux niveaux dans les deux tubes à être sur le même plan horizontal, on fait la lecture du volume et l'on observe si la température a varié. Si elle est restée constante, les C.C. observés donnent le volume d'acide carbonique dégagé. Toutefois, comme une petite quantité de gaz reste dissoute dans l'acide chlorhydrique, il y a une correction à faire. *Scheibler* a déterminé ce qui pouvait rester de gaz dissous dans les 10 C.C. d'acide chlorhydrique à la température moyenne et il a trouvé qu'il fallait ajouter 0,8 C.C. au volume mesuré directement avant de ramener à 0° à la pression 760 et à l'état sec (§ 198) (*). Pour 1000 C.C. d'acide carbonique dans ces conditions normales, on comptera enfin 1^{er},97146.

Si l'on voulait éviter toute correction, on pourrait, avant chaque série d'expériences, chercher pour le jour où l'on opère le rapport entre l'acide carbonique obtenu (augmenté des 0,8 C.C. de gaz resté dissous) et celui que donnerait un poids connu de carbonate de chaux pur (de spath d'Islande sec et finement pulvérisé). Supposons, par exemple, que 0^{er},2737 de carbonate de chaux pur contenant 0^{er},120428 d'acide carbonique aient fourni 65,8 C.C. de gaz, y compris les 0,8 de correction, et que dans les mêmes conditions 0^{er},2571 de dolomie en aient donné 56,5 C.C. y compris aussi les 0,8 de correction, la proportion

$$65,8 : 0,120428 = 56,5 : x$$

fournit $x = 0^{\text{er}},10627$ d'acide carbonique; donc il y en a 44,82 pour 100 dans la dolomie.

β. *E. Dietrich* (**) a fait construire un appareil fort commode destiné au même usage, et avec lequel on mesure l'acide carbonique dégagé sur le mercure. Il a calculé des tables qui donnent le poids d'un centimètre cube d'acide carbonique pour des pressions de 720 à 770 millimètres, et les températures entre 10° et 25°, et qui font connaître la quantité d'acide carbonique absorbée par 5 C.C. d'acide chlorhydrique de densité 1,125 pour des

(*) Il y a toutefois une certaine incertitude dans ce mode de correction, car la quantité d'acide carbonique qui reste absorbée dépend de la concentration de la solution saline formée, et aussi de la quantité d'air mélangé à l'acide carbonique : elle varie donc avec le volume de gaz dégagé. (Voir les nouveaux essais de *Scheibler* et ceux de *Dietrich*, *Zeitschr. f. analyt. Ch. m.*, III, 163.)

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 162. — IV, 441. — V, 49.

dégagements gazeux compris entre 1 et 100 C.C. Avec l'appareil de *Dietrich* et ses tables, on peut doser très vite et exactement l'acide carbonique, en sorte que la méthode se recommande surtout quand on a une grande série d'analyses à faire.

γ. *G. Rumpf* (*) a décrit un appareil fort simple que chacun peut monter. — Comme il n'offre d'avantages qu'autant qu'on a les tables que l'auteur a calculées, et que celles-ci ne peuvent trouver place ici, je renvoie au travail original.

δ. Pour doser de petites quantités d'acide carbonique dans les minéraux, on peut aussi les envelopper dans un peu de papier à filtre, les faire parvenir au sommet d'un tube divisé, muni d'un robinet en verre et rempli de mercure par aspiration. A l'aide d'une pipette à pointe recourbée, on fait arriver une quantité connue d'acide chlorhydrique sur la substance, on mesure le volume d'acide carbonique, en tenant compte du gaz dissous par l'acide. Voir § 198 pour le calcul en poids.

§ 140.

2. Acide silicique.

I. DOSAGE.

Le dosage direct de l'acide silicique se fait toujours de la même manière : par évaporation et dessiccation complète on transforme la modification soluble en acide insoluble, on calcine celui-ci après avoir éliminé tous les corps étrangers et l'on pèse.

Je ferai remarquer ici qu'il faut toujours s'assurer de la pureté de la silice après la pesée, si l'on veut se mettre en garde contre des erreurs graves. Nous indiquerons dans le courant de ce paragraphe comment on fait cet essai.

Si l'on a de l'acide silicique à l'état d'hydrate dans une dissolution aqueuse ou acide, exempte de tout autre corps fixe, il n'y a qu'à évaporer dans une capsule en platine et à peser le résidu après calcination.

Quant au dosage volumétrique de la silice [transformation en fluosilicure de potassium] et dosage acidimétrique (voir § 97. 5.), je renvoie au mémoire de *Stolba* (**).

II. SÉPARATION DE L'ACIDE SILICIQUE D'AVEC LES BASES

- a. *Dans tous les composés qui seront décomposés par une simple digestion avec l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique dans des vases ouverts.*

A ce groupe appartiennent tous les silicates solubles dans l'eau, ainsi que beaucoup d'autres qui y sont insolubles, comme par exemple presque tous les zéolithes. Bon nombre de minéraux ne sont pas directement décomposables par les acides, mais ils le deviennent si, après les avoir réduits en

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, 528.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 103.

poudre fine, on les maintient longtemps au rouge (F. Mohr*). Il faut seulement se rappeler que, si cette calcination est poussée trop loin, une partie des alcalis pourrait se volatiliser.

Le composé réduit en poudre aussi fine que possible (**) et séché à 100° (ou chauffé au rouge si c'est nécessaire), est mis avec un peu d'eau dans une capsule en platine ou en bonne porcelaine (il faut éviter de prendre du platine si le silicate devait dégager du chlore en se dissolvant) : on délaye la poudre pour faire une bouillie bien homogène, on ajoute de l'acide chlorhydrique assez concentré, ou de l'acide azotique si la substance contient du plomb ou de l'argent ; on laisse digérer à une douce chaleur en remuant de temps en temps, jusqu'à ce que la décomposition soit complète, ce qu'on reconnaît à ce qu'on ne sent plus de grains sablonneux sous la baguette en verre à bout arrondi avec laquelle on remue la matière, et à ce qu'il ne se produit pas de grincement en frottant le verre contre la capsule.

Tous les silicates ne se comportent pas de la même manière dans ce traitement : la plupart se changent en une masse gélatineuse, mais avec d'autres la silice se sépare à l'état de précipité pulvérulent et léger : quelques-uns sont facilement et promptement attaqués, tandis que d'autres ne sont décomposés qu'après une longue digestion.

Quand la décomposition est complète, on évapore le tout à siccité au bain-marie et l'on chauffe le résidu en remuant fréquemment jusqu'à ce que tous les grumeaux soient bien divisés, desséchés à fond et qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides. — Il vaut mieux, pour plus de sécurité, n'opérer la dessiccation qu'au bain-marie. Parfois il faudra humecter de nouveau la masse séchée avec de l'eau et recommencer l'opération. Si, pour activer la dessiccation, on voulait chauffer un peu plus fort, il vaudrait mieux le faire au bain d'air en suspendant tout simplement avec des fils métalliques la capsule contenant la substance dans une capsule un peu plus grande en argent ou en fer, de façon qu'il reste seulement un petit intervalle entre les deux capsules. Je ne conseille pas de chauffer directement sur la lampe, parce que dans les points où la température est plus élevée la silice se recombine facilement avec les bases éliminées, pour faire des composés que l'acide chlorhydrique ne décompose plus ou décompose incomplètement.

Après refroidissement on humecte la masse uniformément avec de l'acide chlorhydrique, de façon qu'elle soit à demi fluide, on laisse reposer une demi-heure, on chauffe au bain-marie, on ajoute de l'eau chaude, on remue, on laisse déposer, on décante à travers un filtre, on agite de nouveau la silice avec un peu d'acide chlorhydrique, on chauffe, on étend d'eau, on décante de nouveau, on répète l'opération une troisième fois, puis on jette le précipité sur le filtre, on l'y lave complètement avec de l'eau froide, on le sèche bien, on le chauffe au rouge, en poussant à la fin la température aussi haut que possible, en opérant comme il est indiqué au § 52 ou 53. — Caractères du résidu, § 93. 9. — Les résultats sont exacts. Les bases qui

(*) *Zeitschr. . analyt. Chem.*, VII, 295,

(**) Quand on pulvérise les silicates très durs dans le mortier en agate, on peut y introduire de la silice : il vaut mieux prendre le mortier en acier, tamiser et enlever les parcelles d'acier avec un aimant.

sont à l'état de chlorures dans le liquide filtré, seront ensuite dosées d'après les méthodes qui leur conviennent. Si l'on n'opère pas exactement comme nous venons de le dire, si par exemple on ne dessèche qu'à peu près à siccité, au lieu de le faire complètement, on aura des pertes : car dans ce cas, une portion notable de silice se redissout, tandis qu'autrement il n'y en aura que des traces, que l'on ne pourrait cependant laisser de côté dans une analyse délicate, mais qu'il faudrait encore séparer des bases précipitées de leur solution. Cela se fait facilement en faisant longtemps digérer les bases à chaud dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique, après les avoir calcinées et pesées : il reste alors des traces de silice. Il est parfois plus rationnel de fondre les oxydes métalliques avec du bisulfate de potasse ou de les traiter par l'acide chlorhydrique après les avoir réduits à l'état métallique (en les calcinant au rouge dans un courant d'hydrogène). — Si, avant de calciner on ne sèche pas complètement la silice, on a encore facilement des pertes parce que la vapeur d'eau, en se dégageant, entraîne des flocons de silice. Si l'on a filtré par succion et bien opéré, on peut de suite chauffer au rouge en opérant comme il est dit à la page 90. Il n'y a que l'incinération du filtre qui souvent ne se fait pas complètement.

Pour essayer la pureté de la silice (ce qui est tout à fait indispensable lorsqu'au lieu de se déposer en gelée elle se sépare à l'état pulvérulent), on en chauffe un essai au bain-marie pendant une heure dans une capsule en argent ou en platine, moins bien dans une capsule en porcelaine, avec une dissolution assez concentrée de carbonate de soude pur (pour 0^{gr},1 de silice pur on prend environ 6 C.C. d'une solution saturée de carbonate de soude et 12 C.C. d'eau (Eggertz *). Si la silice est pure, elle donne une dissolution parfaitement limpide. S'il y a un résidu, on décante et on le traite de nouveau de la même façon, mais avec moins de carbonate de soude. S'il y a encore un résidu, on pèse cette silice impure et on la traite d'après b. : on n'oublie pas de ramener par le calcul l'analyse de cette portion à la totalité de l'acide impur.

Si l'on a sous la main de l'acide fluorhydrique pur, on peut encore facilement s'assurer de la pureté de la silice en chauffant celle-ci avec de cet acide et un peu d'acide sulfurique dans une capsule en platine : en évaporant la dissolution, l'acide silicique pur doit complètement se volatiliser à l'état de fluorure de silicium. S'il y a un résidu, on l'humecte de nouveau avec de l'acide fluorhydrique, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, on évapore et l'on chauffe au rouge : les bases mélangées à la silice restent dans la capsule à l'état de sulfates, ainsi que l'acide titanique s'il y en a (Berzélius). Au lieu d'acide fluorhydrique, on peut aussi bien faire usage de fluorure d'ammonium pur.

b. *Dans les combinaisons qui ne peuvent pas être décomposées par une simple digestion avec l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique dans un vase ouvert.*

α. *Désagrégation avec les carbonates alcalins.* — Dans le creuset en platine où se fera la fusion on mélange intimement, à l'aide d'une baguette en

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 503.

verre arrondie, la substance à désagréger réduite en poudre fine et tamisée (§ 25) avec quatre fois son poids de carbonate de soude pur et anhydre ou de carbonate de potasse et de soude : on essuie le bout de la baguette dans un peu de carbonate de soude en poudre placé sur une carte et on rejette cette poudre dans le creuset. On chauffe le creuset bien fermé, suivant sa grandeur, soit sur la lampe à gaz ou la lampe à alcool à double courant d'air, soit sur le chalumeau à gaz, soit au feu de charbon, mais alors en l'enfermant dans un creuset de Hesse et en remplissant l'intervalle qui sépare les deux vases avec de la magnésie calcinée.

Au commencement et pendant assez longtemps on ne chauffe que modérément de façon seulement à concréter la masse : de cette façon l'acide carbonique se dégage facilement de la masse poreuse, sans qu'on ait à craindre des projections. Plus tard on chauffe de plus en plus fortement, à la fin on donne un fort coup de feu et l'on ne cesse de chauffer que lorsqu'il ne se dégage plus de bulles dans la masse en fusion tranquille.

Il ne faut pas que le creuset de platine soit trop petit : il est bon que le mélange ne le remplisse au plus qu'à moitié. Plus il est grand, moins on a de perte à craindre. Afin que pendant la fusion on puisse suivre l'opération, il faut qu'on puisse ouvrir le creuset facilement ; aussi il vaut mieux avoir un couvercle concave qu'on ne fait que poser sur le creuset plutôt qu'un couvercle à rebords. S'il faut faire la désagrégation sur la lampe à alcool ou la lampe à gaz, il faut préférer le mélange des carbonates de potasse et de soude au carbonate de soude, parce que le mélange est bien plus fusible. Il faut que le creuset soit supporté par un triangle en platine (fig. 57, page 86) : l'ouverture du triangle sera telle que le creuset y entre à peu près au tiers de sa hauteur : on fera attention, bien entendu, qu'il ne puisse pas tomber quand le fil de platine sera porté au blanc. — Avec la lampe à alcool à double courant d'air ou la lampe à gaz, il faudra à la fin de l'opération, quand on doit pousser à la plus haute température, envelopper le creuset d'une cheminée, dont le bord inférieur repose sur les extrémités du triangle de fer qui supporte le triangle en platine. On donnera à cette cheminée de 12 à 14 centimètres de hauteur et environ 4 centimètres de diamètre à l'ouverture supérieure. Les petits cylindres en argile de *O. L. Erdmann* sont bien préférables (voir fig. 20, page 26 : *Analyse qualitative*). — Quand le creuset est encore rouge, on le prend avec une pince à creuset et on le pose sur une plaque de fer polie, épaisse et froide. Il se refroidit rapidement et presque toujours on peut enlever complètement en un seul morceau la matière fondue.

On place la substance (ou le creuset avec son contenu) dans un vase en verre, on y ajoute 10 à 15 fois le poids d'eau, on chauffe une demi-heure et l'on verse peu à peu de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique, suivant les circonstances ; on couvre le vase avec une laine de verre, bien mieux avec un grand verre de montre ou une capsule en porcelaine bien propre à l'extérieur, afin qu'on ne perde pas les gouttes de liquide entraînées par l'acide carbonique, mais qu'on puisse les rejeter dans la liqueur. On nettoie aussi le creuset avec de l'acide chlorhydrique étendu qu'on réunit à la dissolution.

On favorise la dissolution par une douce chaleur. Quand elle est achevée,

on continue à chauffer quelque temps pour chasser tout l'acide carbonique, autrement son dégagement pendant l'évaporation occasionnerait des projections. — Si pendant le traitement par l'acide chlorhydrique il se dépose une poudre saline (chlorure de sodium ou de potassium), c'est un signe qu'on a mis trop peu d'eau ; il faudrait en ajouter encore.

Si la désagrégation est complète, la dissolution dans l'acide chlorhydrique doit être parfaitement limpide, ou l'on doit y voir flotter des flocons légers d'acide silicique. S'il se dépose au fond une poudre lourde, qui offre au frottement avec une baguette en verre les caractères du sable (minéral non désagrégé), cela vient généralement de ce qu'on n'a pas pulvérisé assez finement. On peut, dans ce cas, refondre avec les carbonates alcalins la partie qui a échappé à la désagrégation ; mais il est plus simple de recommencer toute l'opération avec du minéral que l'on pulvérise avec plus de soin.

On verse dans une capsule en porcelaine ou mieux en platine la dissolution chlorhydrique ou azotique avec le précipité de silice qui s'y trouve ordinairement et on la traite d'après le § 140. II. a. — Pour ne pas trop étendre le liquide, on ne lave le vase en verre qu'une fois et même on s'en dispense, on y dessèche le résidu qui s'y trouve et on le traite ensuite comme celui qu'on obtiendra dans la capsule. — Ce procédé de désagrégation des silicates inattaquables par les acides est le plus fréquemment employé : toutefois, ainsi qu'on le comprend, il ne pourrait pas servir s'il fallait doser les alcalis dans les silicates.

β. Désagrégation par l'acide fluorhydrique.

- aa. *Avec l'acide en dissolution.* — Dans une capsule en platine, on verse sur le silicate réduit en poudre fine, séché à 100° et au besoin calciné (*), une dissolution concentrée et un peu fumante d'acide fluorhydrique, en ajoutant l'acide peu à peu et en remuant avec un fil de platine. On laisse la masse en bouillie épaisse digérer à une douce chaleur au bain-marie, et l'on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique monohydraté étendu de son poids d'eau. La quantité de ce dernier doit être suffisante pour ramener toutes les bases à l'état de sulfates. On évapore à siccité au bain-marie, ce qui détermine la volatilisation du fluorure de silicium et du gaz fluorhydrique ; à la fin on chauffe plus fortement sur la lampe, afin de chasser l'excès d'acide sulfurique. On humecte fortement la masse refroidie avec de l'acide chlorhydrique concentré, on laisse reposer une heure, on ajoute de l'eau et l'on chauffe légèrement. S'il y a un résidu, on chauffe quelque temps au bain-marie. On laisse déposer, on décante autant qu'on peut du liquide limpide, on dessèche ce résidu et on le traite de nouveau par l'acide fluorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, ce qui détermine la solution complète, autant toutefois que la matière a été fortement pulvérisée et qu'elle est exempte de baryte, de strontiane (et de plomb). — Dans la liqueur (ou plus généralement dans les dissolutions réunies),

(*) La désagrégation par l'acide fluorhydrique est en effet souvent facilitée avec beaucoup de minéraux, quand on les soumet en poudre fine à une calcination prolongée (Hermann Rammelsberg, F. Mohr, Zeitschr. f. analyt. Chem., VII, 291.)

contenant les bases à l'état de sulfates et de l'acide chlorhydrique libre, on dose les métaux d'après les procédés indiqués au V° chapitre.

Cette méthode, qui est la plus convenable, est due à *Berzélius*. On l'avait jusqu'à ce jour regardée comme impraticable, car on ne pouvait préparer l'acide fluorhydrique qu'avec un petit appareil distillatoire en platine, ou dont le chapiteau au moins était en platine, et on ne pouvait le conserver que dans des vases de ce métal. — Cette difficulté n'existe plus maintenant; voir § 58. 2. Il ne faudra toutefois jamais oublier de s'assurer de la pureté de l'acide fluorhydrique.

On peut aussi faire usage d'acide fluorhydrique mélangé avec de l'acide chlorhydrique : ainsi 1 gr. de feldspath en poudre fine se dissout complètement en trois minutes, quand on le fait presque bouillir dans 40 C. C. d'eau additionnés de 7 C. C. d'acide chlorhydrique à 25 pour 100, et 3 1/2 C. C. d'acide fluorhydrique. On ajoute alors 4 C. C. d'acide sulfurique, on sépare par filtration le sulfate de baryte, s'il y en a, et on évapore le liquide jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide fluorhydrique. (*A. Mitscherlich* *.)

Il faut prendre beaucoup de précautions dans l'application de cette méthode, parce que l'acide fluorhydrique, aussi bien gazeux que liquide, est une des substances les plus corrosives : il faut faire le traitement des silicates et l'évaporation à l'air libre, car tous les ustensiles en verre et les vitres des fenêtres sont attaqués fortement par l'acide.

Comme on ne dose l'acide silicique que par la perte de poids (**), on fera bien de combiner cette méthode avec celle indiquée en a.

bb. *Avec l'acide fluorhydrique gazeux.* — On peut, au lieu d'acide en dissolution dans l'eau, faire usage d'acide à l'état gazeux. Ce procédé, souvent employé, est dû à *Brunner* (***). On met 1 à 2 gr. de silicate en poudre aussi fine que possible en couche mince au fond d'une capsule à fond bien plat, on humecte la poudre avec de l'acide sulfurique étendu, et l'on pose la capsule sur un trépied en plomb dans une boîte en plomb de 6 pouces de diamètre et 6 pouces de hauteur, au fond de laquelle on a mis d'avance une couche de 1/2 pouce de spath fluor en poudre, délayé en bouillie épaisse avec de l'acide sulfurique concentré. (On évitera les vapeurs qui se dégagent et on fera le mélange du spath fluor et d'acide sulfurique avec une longue baguette en verre ou mieux en plomb.) Aussitôt qu'on a placé la petite capsule sur son trépied à l'aide d'une pincette ou d'une pince à creuset, on couvre la boîte avec son couvercle en plomb, on lutte les jointures avec un lut gypseux et l'on abandonne 6 à 8 jours dans un lieu chaud. — Si l'on veut que l'opération marche plus vite, on ne fermera pas hermétiquement et l'on chauffera.

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXI, 108.

(**) Il n'y a que dans des cas très rares que l'on dose le silicium qui se dégage à l'état de fluorure. On peut alors faire usage de la méthode proposée par *Storj-Maskelin* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 380) : seulement elle exige l'emploi d'un alambic particulier en platine.

(***) *Ann. Pogg.*, XLIV, 154.

fera l'appareil à l'air libre avec la lampe à alcool ou une petite lampe à gaz ; de cette dernière façon, on peut en quelques heures décomposer 1 à 2 gr. de silicate en poudre, en supposant qu'il est en couche mince qu'on remue de temps en temps, ce qu'il faut faire avec beaucoup de précautions.

Quand la désagrégation est bien faite, le résidu dans la capsule est un mélange de fluosiliciures métalliques et de sulfates. On pose la capsule dans une autre plus grande aussi en platine, on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique pur, un peu plus qu'il n'en faut pour convertir les bases en sulfates, on évapore au bain d'air, puis on chasse les dernières traces d'acide sulfurique directement sur la lampe et l'on traite le résidu par l'acide chlorhydrique et l'eau, comme il est dit en aa. On ne doit regarder la décomposition comme effectuée, que lorsque la dissolution est complète (abstraction faite d'un peu de sulfate de baryte qui peut rester par hasard).

Si l'on possède un tube de platine convenable, on peut effectuer la désagrégation en chauffant dans un courant de gaz fluorhydrique bien sec le minéral réduit en poudre fine et mis dans une petite nacelle en platine. Le tube de platine est recourbé vers le bas et plonge dans l'eau. Celle-ci reçoit les fluorures volatils et ceux qui sont fixes restent dans la nacelle. (*Sainte-Claire-Deville. Kuhlmann* *.)

cc. *Avec le fluorhydrate d'ammoniaque.* — Au lieu de l'acide fluorhydrique gazeux ou dissous, on peut faire usage du fluorhydrate d'ammoniaque. Dans une capsule en platine on mélange le silicate en poudre très fine avec quatre fois son poids de fluorhydrate d'ammoniaque pur, on humecte bien avec de l'acide sulfurique concentré, on chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus ni fluorure de silicium ni acide fluorhydrique, on ajoute encore un peu d'acide sulfurique, on chauffe de nouveau, à la fin un peu fort, jusqu'à ce qu'on ait chassé la majeure partie de l'acide sulfurique et l'on traite le résidu suivant aa. (*L. de Babo, J. Potyka, Rob. Hoffmann***.) — *H. Rose* (***) fait d'abord chauffer doucement le silicate avec sept fois son poids de fluorhydrate d'ammoniaque et un peu d'eau, puis il élève lentement la température jusqu'au rouge, qu'il maintient tant qu'il se dégage des vapeurs, et alors seulement il traite le résidu par l'acide sulfurique.

dd. *Avec le fluorhydrate de fluorure de potassium.* — Les silicates qui résistent plus ou moins à l'acide fluorhydrique, comme le zircon, le béryle, peuvent être facilement décomposés, au point de vue de la détermination des bases autres que les alcalis, en les fondant avec le fluorhydrate de fluorure de potassium (*Marignac, Gibbs*****); ou bien on mélange une partie de la substance avec 3 parties de fluorure de sodium, on met le tout dans un creuset avec 12 parties de bisulfate de potasse, on chauffe d'abord très doucement, puis on élève lentement la tempé-

(*) *Compt. rend.*, LVIII, 545.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, 566.

(***) *Pogg. Ann.*, CVIII, 20.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 599.

rature assez pour que tout soit en fusion tranquille. On dissout le résidu dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique. (*Clarke* *.)

γ. *Désagrégation par l'hydrate de baryte, ou le carbonate de baryte.*

Pour désagréger les silicates avec le carbonate de baryte, il faut une température excessivement élevée, que l'on ne peut atteindre qu'avec les fourneaux de *Sefstrøm*, avec un bon chalumeau à gaz ou une lampe à essence de térébenthine de *Deville*, etc.; car dans les meilleurs fourneaux à vent le carbonate de baryte ne peut pas fondre: ce n'est que dans cet état qu'il peut désagréger les silicates. Mais alors son action est tellement énergique qu'il décompose facilement et complètement les composés naturels les plus réfractaires. Pour une partie de minéral en poudre impalpable on prend de 4 à 6 p. de carbonate de baryte. On opère la fusion dans un creuset de platine que l'on enferme, si l'on fait usage d'un fourneau de *Sefstrøm*, dans un autre creuset d'argile réfractaire en remplissant l'intervalle de magnésie. Il faut laisser le creuset au moins une demi-heure au feu. — Plus on prend de carbonate de baryte, plus on doit craindre des pertes d'alcali par volatilisation. *Deville* conseille de ne prendre que 0,8 p. de carbonate de baryte pour 1 partie de minéraux feldspathiques.

Avec les minéraux facilement décomposables, on arrive au même but en prenant de l'hydrate de baryte débarrassé de son eau de cristallisation. On prend pour 1 partie de minéral de 4 à 5 parties d'hydrate qu'on mélange bien intimement avec le silicate en poudre, en recouvrant le tout d'une couche de carbonate de baryte. On opérera la désagrégation sur une lampe à gaz ordinaire ou une lampe à alcool de *Berzelius*. Il vaut mieux faire usage de creusets en argent, parce que ceux en platine peuvent être attaqués. Tantôt la masse entre complètement en fusion, tantôt elle ne fait que se concréter fortement.—Pour pouvoir faire usage d'un creuset en platine, *Fellenberg-Rivier* (**) conseille de fondre dans le creuset 4 à 5 parties de chlorure de calcium, de donner un mouvement gyroïde au creuset pendant le refroidissement, d'y mettre 1 partie d'hydrate de baryte et de le faire fondre. Après refroidissement on ajoute environ 1 partie du silicate en poudre très fine, on chauffe d'abord faiblement, puis peu à peu plus fort jusqu'à ce qu'on ne remarque plus de dégagement de gaz. — *Smith* (***) pour arriver au même but, fond 1 partie de silicate avec 3 ou 4 parties de carbonate de baryte et 2 parties de chlorure de baryum.

Qu'on emploie le carbonate ou l'hydrate de baryte, quand la désagrégation est achevée, on nettoie bien l'extérieur du creuset, on le place dans un vase à précipité avec 10 ou 15 parties d'eau, on laisse longtemps digérer: on ajoute de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique, et l'on opère comme en b. α. Il faut avoir la précaution de ne pas verser trop d'acide chlorhydrique à la fois, parce que le chlorure de baryum, qui s'y dissout difficilement, envelopperait le reste de la partie non attaquée et la préserverait de l'action ultérieure de l'acide. — Dans la liqueur séparée par filtration de

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 463.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 459.

(***) *Journ. f. prakt. Chem.*, LX, 246.

l'acide silicique, on dosera les bases d'après le chapitre V. — On aura soin de constater, comme il est dit en a., la pureté de l'acide silicique pesé, avant de regarder la décomposition comme achevée. — Ces méthodes, qui étaient autrefois très employées pour doser les alcalis dans les silicates, ont perdu de leur importance aujourd'hui que chacun peut faire usage de l'acide fluorhydrique (puisqu'on trouve maintenant facilement l'acide fluorhydrique et le fluorhydrate d'ammoniaque dans le commerce).

δ. Désagrégation par la chaux ou les sels de chaux.

Pour ne pas passer sous silence une méthode recommandée dans ces derniers temps, je dirai que *M. Deville* indique de fondre 1 partie de silicate en poudre avec 0,3 à 0,8 parties de carbonate de chaux (ce qui ne m'a pas réussi avec beaucoup de silicates), de même que *L. Smith* conseille de chauffer au rouge vif 0,5 à 1 gr. de silicate en poudre avec 1 gr. de sel ammoniac grenu fin obtenu en troublant la cristallisation par l'agitation et 8 gr. de carbonate de chaux pur, préparé par précipitation à chaud avec le carbonate d'ammoniaque : toutefois dans ce dernier procédé, si l'on élève trop la température, il peut facilement se perdre des alcalis qui se volatilisent à l'état de chlorure. *Smith* prend un creuset de 95 millimètres de hauteur, 22 millimètres de diamètre à l'ouverture et 16 millimètres au fond : il le fixe dans une position inclinée dans une pince en fer sur la plaque en fer d'un petit fourneau à gaz particulier (*), de façon qu'il y ait environ 15 millimètres qui débordent : on chauffe le creuset d'abord à la partie supérieure, puis légèrement en allant de haut en bas, de façon qu'en cinq minutes environ tout le sel ammoniac soit décomposé : on donne ensuite un fort coup de feu pour maintenir le tout au rouge vif pendant 40 à 60 minutes. En chauffant ainsi on empêche la volatilisation des chlorures alcalins. Après refroidissement on traite comme en γ . (page 391) la masse à demi fondue. — Suivant *Smith*, on peut aussi bien avoir une dissolution renfermant tous les alcalis en versant de l'eau sur la masse calcinée, chauffant pendant plusieurs heures, filtrant et lavant le résidu. Dans la liqueur renfermant les alcalis, du chlorure de calcium et de l'hydrate de chaux, on précipite la chaux par le carbonate et un peu d'oxalate d'ammoniaque.

*ε. Désagrégation par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique dans un tube fermé (sous une haute pression), suivant A. Mitscherlich (**).*

Beaucoup de silicates (et d'aluminates), qui ne sont pas attaqués ou le sont à peine quand on les fait digérer en vase ouvert avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, éprouvent une décomposition complète lorsqu'on les chauffe entre 200 ou 210° dans un tube fermé à la lampe avec de l'acide chlorhydrique à 25 pour 100, ou avec un mélange de 3 parties d'acide sulfurique concentré et 1 partie d'eau. A cet effet on met 1 gramme environ de la substance finement divisée par lévigation ou par le tamisage dans un tube en verre de Bohême difficilement fusible, fermé à un bout et étiré à l'autre ; on verse l'acide, on ferme avec soin à la lampe et l'on chauffe dans un tube en fer forgé à l'aide

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 87.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXI, 108, et LXXXIII, 453.

d'un bain métallique. Après le refroidissement on ouvre le tube, on en verse le contenu dans une capsule en platine ou en porcelaine et l'on opère d'après le § 140. II. a. — Cette méthode a sur toutes les autres l'avantage que le protoxyde de fer se dissout sans altération et peut alors être exactement dosé.

DEUXIÈME GROUPE DES ACIDES

ACIDE CHLORHYDRIQUE, ACIDE BROMHYDRIQUE, ACIDE IODHYDRIQUE, ACIDE CYANHYDRIQUE,
ACIDE SULFHYDRIQUE.

§ 141.

1. Acide chlorhydrique.

I. DOSAGE.

On peut doser l'acide chlorhydrique avec une grande rigueur aussi bien par les pesées que par les liqueurs titrées (*).

a. Dosage par les pesées.

Dosage du chlore à l'état de chlorure d'argent. — A la dissolution on ajoute un excès d'azotate d'argent additionné d'un peu d'acide azotique, on lave par décantation, en chauffant un peu et en agitant le précipité obtenu; on sèche et l'on calcine le chlorure d'argent. Voir au § 115. 1. a. les détails de l'opération. — On évitera de chauffer la dissolution additionnée d'acide azotique avant d'avoir versé l'excès de dissolution d'argent. Aussitôt que celle-ci est en excès, le chlorure d'argent se dépose rapidement par agitation et le liquide, au bout de quelque temps de repos à la chaleur, devient parfaitement limpide: aussi le dosage de l'acide chlorhydrique avec l'argent se fait-il bien plus facilement que celui de l'argent par l'acide chlorhydrique.

b. Méthodes volumétriques.

a. Avec une dissolution d'argent. — De même qu'avec une dissolution titrée de chlorure de sodium on peut trouver la quantité d'argent contenue dans un liquide (§ 115. 5.), de même réciproquement avec une dissolution d'argent d'un titre connu on pourra doser l'acide chlorhydrique ou le chlore combiné à un métal. *Pelouze* a employé ce moyen pour fixer plusieurs équivalents. — *Levol* a le premier apporté une modification qui permet de reconnaître plus facilement la fin de l'opération; il ajoute au liquide neutre 1/10 de son volume d'une dissolution saturée de phosphate de soude. Aussitôt que tout le chlore est combiné à l'argent, une nouvelle addition de la dissolution d'argent donne un précipité jaune qui ne disparaît pas par l'agitation. Plus tard *F. Mohr* a remplacé avec avantage le phosphate de soude par le chromate de potasse.

(*) Voir, § 215, le dosage acidimétrique de l'acide chlorhydrique libre.

Pour pouvoir appliquer cette méthode facile et très exacte, il faut préparer une dissolution de nitrate d'argent complètement exempte d'acide libre et d'une force chimique connue : la plus commode est celle qui correspond par litre à $1/10$ d'équivalent d'acide chlorhydrique, de chlorure de sodium, etc.

Voici la manière qui me semble la plus convenable pour préparer cette dissolution et en fixer le titre.

On dissout de 18,75 à 18,80 grammes d'azotate d'argent pur fondu dans 1100 C.C. d'eau distillée, on filtre la dissolution si c'est nécessaire, et on la mélange bien par agitation.

On pèse successivement quatre essais de $0^{\text{sr}},10$ à $0^{\text{sr}},18$ de chlorure de sodium pur. On chauffe légèrement celui-ci au rouge, sans le fondre, on le broie avant qu'il soit refroidi, on le met dans un petit tube de verre bien sec et bien fermé. On pèse alors ce tube plein, on fait tomber dans un vase à précipité la quantité de sel qui paraît suffisante, on pèse de nouveau, on prend une deuxième portion de sel dans un autre vase, on pèse de nouveau et ainsi de suite. On dissout chaque essai dans 20 à 30 C.C. d'eau et l'on ajoute trois gouttes d'une dissolution saturée à froid de chromate neutre de potasse pur.

On remplit la burette à pince (mieux vaut se servir du flotteur d'*Erdmann*) jusqu'au zéro avec la dissolution de nitrate d'argent préparée comme nous l'avons dit et un peu trop concentrée, puis on la laisse couler goutte à goutte dans la dissolution jaune pur contenue dans le vase à précipité et que l'on agite constamment. Chaque goutte produit là où elle tombe une teinte rouge, qui disparaît bientôt par l'agitation, parce que le chromate d'argent qui se forme en ce point est bientôt décomposé par le chlorure métallique. Mais enfin il se forme une coloration rouge faible permanente : alors tout le chlore est combiné à l'argent et il y a un peu de chromate d'argent. On fait la lecture sur la burette et l'on calcule combien il aurait fallu de solution d'argent pour $1/10$ d'équivalent de chlorure de sodium ou pour $5^{\text{sr}},850$. Soit, par exemple, que pour $0^{\text{sr}},110$ de chlorure de sodium il ait fallu 18,7 C.C. de solution d'argent : on posera la proportion $0,110 : 18,7 = 5,850 : x$, d'où $x = 994,50$ C.C.

Sans jeter le liquide du premier essai, on fait de la même façon une deuxième, une troisième expérience, en ayant soin de prendre pour signe de la fin de l'opération la même nuance rougeâtre, et on fait les mêmes calculs. Admettons que les deux derniers essais aient fourni pour 5,850 NaCl 995,0 et 993,0 C.C.; on prend la moyenne 994,2 des trois nombres et l'on sait que c'est à cette quantité de la solution d'argent qu'il faut ajouter 5,8 C.C. d'eau pour compléter le titre normal, c'est-à-dire tel que 1000 C.C. correspondent à $1/10$ d'équivalent de chlorure de sodium. Au lieu de 994,2 C.C., si l'on en prend 1000, il faudrait ajouter 5,83 C.C. d'eau. — On remplit donc avec la dissolution d'argent, jusqu'au trait marqué sur le col, un ballon d'un litre bien sec, ou lavé avec un peu de la dissolution, on y verse 5,83 C.C. d'eau et l'on agite après avoir fermé avec un bouchon en caoutchouc pur et bien sec.

La dissolution d'argent doit avoir de cette façon un titre rigoureux, mais il vaut mieux s'en assurer encore par un nouvel essai. La burette étant vidée, on la lave avec la dissolution normale, on la remplit avec cette dernière et l'on fait agir le sel d'argent sur la quatrième portion de sel pesée. Alors les

centimètres cubes d'argent employés, multipliés par 0,005850, doivent donner le poids de sel sur lequel on a opéré.

Ayant une bonne dissolution d'azotate d'argent, exactement titrée, on est à même, en saisissant juste le passage de la dissolution du jaune au rouge faible, de doser rigoureusement l'acide chlorhydrique ou le chlore dans une combinaison métallique soluble dans l'eau. Il faut seulement avoir bien soin que la dissolution ne soit pas du tout acide, mais exactement neutre, car les acides libres dissolvent le chromate d'argent. On rend donc la dissolution neutre soit par l'acide azotique, soit par le carbonate de soude, on ajoute 3 gouttes d'une dissolution de chromate neutre de potasse, et on laisse couler goutte à goutte la liqueur d'argent à l'aide de la burette, jusqu'à ce que la nuance rougeâtre apparaisse. Le nombre des centimètres cubes employés permet de calculer la quantité d'acide chlorhydrique ou de chlorure métallique, car 1000 C.C. de la solution d'argent correspondent à 5^{gr},646 HCl, — 5,546 chlore, — 5,850 ClNa, etc., toujours le dixième de l'équivalent du chlorure cherché.

Si l'on craignait d'avoir ajouté trop d'argent, c'est-à-dire si la coloration rouge était trop forte, on pourrait ajouter 1 C.C. d'une solution de chlorure de sodium équivalente à celle d'argent, qui par conséquent devrait renfermer 5^{gr},850 de NaCl dans un litre; puis on recommencerait à atteindre la fin de la réaction en versant la liqueur d'argent avec beaucoup de précaution. Il faudrait ensuite retrancher 1 C.C. des centimètres cubes employés.

Les résultats sont on ne peut pas plus satisfaisants. Ils seront d'autant plus exacts qu'on aura pris plus de précautions pour qu'il y ait égalité quant au volume et à la richesse entre le liquide salin servant à fixer le titre et celui qu'on analyse. En effet, si les volumes sont très différents, naturellement les petites quantités d'azotate d'argent qu'il faut pour produire la coloration rouge ne sont plus les mêmes; si les proportions de chlorure métallique ne sont pas à peu près les mêmes, le peu de nitrate d'argent nécessaire pour produire la coloration rouge n'est plus, dans un cas comme dans l'autre, dans le même rapport avec ce qu'il faut pour précipiter le chlorure métallique. Cependant comme la première quantité est par elle-même fort petite, entre 0,05 et 0,1 C.C. l'inexactitude qui peut résulter de ces différentes causes est fort minime. — Si ce qu'il faut de nitrate d'argent pour produire la coloration était constant, la correction serait facile : ce serait une quantité constante à retrancher; mais comme il n'en est pas ainsi, que plus il y a de chlorure d'argent plus il faut de chromate d'argent pour produire un changement sensible de couleur, on voit que dans cette manière d'opérer on ne peut pas atteindre toute la rigueur possible.

β. Avec la dissolution d'argent et l'iodure d'amidon d'après Pisani (*). — A la dissolution du chlorure métallique acidulée avec de l'acide azotique, on ajoute de la dissolution d'argent titrée en léger excès, on chauffe et l'on filtre. Dans le liquide on détermine avec la dissolution d'iodure d'amidon l'excès d'argent ajouté (page 249); de la différence on conclut la quantité d'argent combiné au chlore et par suite la proportion de ce dernier. Bons résultats.

(*) *Ann. des min s*, X, 83.

γ. *Par la dissolution de bioxyde de mercure*, d'après *Liebig* (*) (employé surtout pour doser le chlore des chlorures contenus dans les urines).

aa. *Principe*. — La dissolution d'azotate de bioxyde de mercure donne immédiatement dans une dissolution d'urée un précipité blanc volumineux; cette précipitation ne se produit pas avec le bichlorure de mercure. — Si l'on mélange une dissolution d'azotate de bioxyde de mercure avec un chlorure alcalin, il se forme du bichlorure de mercure et un azotate alcalin. — Dès lors si l'on ajoute un chlorure alcalin à une dissolution d'urée et qu'on y verse goutte à goutte une dissolution étendue d'azotate de bioxyde de mercure, il se forme au point de contact des deux liquides un trouble blanc, mais qui disparaît par l'agitation tant que l'azotate de bioxyde de mercure peut se décomposer, comme il est dit plus haut : une fois que cela ne peut plus se faire, une goutte d'azotate de mercure donne un trouble blanc permanent. Si donc on mesure le volume de la dissolution de sel de mercure employé, si l'on en connaît le titre, on pourra trouver la quantité de chlore, car un équivalent de mercure correspond à 1 équivalent de chlore.

bb. *Préparation de la dissolution d'azotate de bioxyde de mercure*. — Comme elle doit être exempte de tout métal étranger, on dissout dans l'acide azotique de l'oxyde bien lavé, obtenu en précipitant avec de la soude du bichlorure de mercure cristallisé. On prend 10^{gr},8 d'oxyde sec, on évapore la dissolution à consistance sirupeuse et on l'étend avec de l'eau de façon à faire 550 C.C. — On peut aussi se servir de l'azotate de protoxyde qu'on aurait fait cristalliser plusieurs fois. On le dissout dans de l'eau avec addition d'acide azotique, on chauffe à l'ébullition, on ajoute de l'acide azotique concentré, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes, on évapore à consistance sirupeuse et l'on étend d'eau de façon à avoir une dissolution de concentration convenable.

cc. *On titre cette dissolution* au moyen d'une solution de sel marin de force connue, que *Liebig* prépare en ajoutant 298,4 C.C. d'eau à 20 C.C. d'une dissolution de sel gemme pur ou de chlorure de sodium chimiquement pur, saturée à la température ordinaire. Chaque centimètre cube de ce liquide renferme 20 milligrammes de sel marin.

On prend 10 C.C. de la dissolution de chlorure de sodium que l'on verse dans un petit vase à précipité et l'on y ajoute 3 C.C. d'une solution de 4 grammes d'urée dans 100 C.C. d'eau.

On verse goutte à goutte dans ces 10 C.C., avec une burette à pince ou à bec latéral, la dissolution de mercure jusqu'à ce qu'il se forme un précipité permanent malgré l'agitation (**).

dd. Une fois que l'on a trouvé combien de centimètres cubes de la dissolution de mercure correspondent à 10 C.C. de la dissolution de sel marin

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXV, 297.

(**) Il ne faudra pas regarder l'opération comme achevée si la liqueur ne fait que devenir opaline, car cela peut tenir à des traces de métaux étrangers, et on reconnaîtra que cela n'est pas la fin de l'opération à ce qu'une nouvelle quantité de sel de mercure n'augmentera pas le trouble.

== 0^{sr},2 de NaCl, on pourra en faire immédiatement usage, si l'on ne recule pas devant un petit calcul. Mais si l'on veut éviter celui-ci, on étendra la liqueur de façon que chaque centimètre cube corresponde à un nombre entier de milligrammes de sel marin ou de chlore. *Liebig* fait en sorte que 1 C.C. représente 0^{sr},010 de chlorure de sodium.

ee. Si la liqueur doit servir pour des dissolutions contenant beaucoup de sels étrangers ou de l'urée en excès, non seulement on ajoute 3 C.C. de solution d'urée aux 10 C.C. de la dissolution de chlorure de sodium, avant de verser l'azotate de mercure, mais encore 5 C.C. d'une solution de sel de Glauber saturée à froid (*). Résultats exacts.

Si l'on avait une dissolution de sel marin contenant 1/10 d'équivalent == 5^{sr},850 par litre, on pourrait, bien entendu, s'en servir pour fixer le titre de l'azotate de mercure.

δ. *Procédé alcalimétrique* (suivant *Bohlig***).—Si c'est nécessaire pour précipiter les terres alcalines, les terres ou les oxydes métalliques, on ajoute au liquide à essayer un léger excès de carbonate de potasse, on étend d'eau de façon à faire 250 C.C., on mélange, on filtre, et dans 50 C.C. du liquide filtré, on détermine d'abord l'alcalinité d'après le § 220. Ensuite dans un flacon jaugé de 250 C.C. on met 125 C.C. du premier liquide filtré et l'on y ajoute un excès d'oxyde d'argent pur, on remplit d'eau le ballon jusqu'au trait de jaugeage, et l'on agite souvent en évitant l'action de la lumière. Au bout de quelques minutes on jette sur un filtre à plis sec, avec une pipette on prend 100 C. C. du liquide (qui correspondent à 50 C. C. du liquide primitif) et l'on y dose de nouveau l'alcalinité. La différence des C. C. d'acide normal employés dans les deux cas correspond au chlore de la solution. Le résultat n'est évidemment exact qu'autant qu'on aura reconnu qu'une portion du dernier liquide filtré est exempte de chlore. La méthode de *Bohlig* est surtout industrielle.

Parmi ces méthodes de dosage volumétrique du chlore, la première est préférable dans tous les cas ordinaires : toutefois elle ne peut pas s'appliquer aux analyses des urines, parce qu'outre le chlorure d'argent il se forme des précipités d'oxyde d'argent avec les matières colorantes, etc., de l'urine (*C. Neubauer****). La méthode de *Pisani*, b. β., est surtout commode pour doser de petites quantités de chlore, mais on ne saurait l'appliquer en présence de fortes proportions d'azotates alcalins, comme dans les analyses de salpêtres (Voir page 255).

(*) Le motif de cette addition c'est que l'azotate de bioxyde de mercure et d'urée est plus facilement soluble dans l'eau pure que dans l'eau contenant des sels, et dès lors, pour avoir des résultats exacts, il faut autant que possible que le pouvoir dissolvant du liquide dans la fixation du titre et dans l'opération analytique définitive soit le même.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 314.

(***) Pour pouvoir appliquer la méthode aux urines, *R. Pibram* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 428) chauffe à l'ébullition 10 C. C. d'urine avec 50 C. C. d'une solution de permanganate de potasse pur (1 à 2 grammes de sel par litre), il sépare par filtration les flocons qui se forment bientôt, et après les avoir bien lavés, il dose le chlore suivant b. γ. dans la liqueur filtrée.

II. SÉPARATION DU CHLORE D'AVEC LES MÉTAUX.

a. Dans les chlorures solubles.

On opère exactement comme en I. a. Dans le liquide filtré on sépare les métaux de l'azotate d'argent en excès, comme il sera dit au cinquième chapitre. Les chlorures métalliques solubles peuvent aussi être complètement décomposés par digestion à froid avec de l'oxyde ou du carbonate d'argent. On obtient du chlorure d'argent, tandis que le métal uni au chlore passe à l'état d'oxyde ou de carbonate qui, suivant sa nature, reste dissous ou mélangé au chlorure d'argent. Il faudra se rappeler que des traces d'oxyde d'argent ou de carbonate d'argent passent dans le liquide filtré.

Toutefois ce procédé doit être modifié avec le bichlorure d'étain, et celui de mercure avec les chlorures d'antimoine, le chlorure vert de chrome et le chlorure de platine.

α. Dans la dissolution de bichlorure d'étain l'azotate d'argent précipite, outre le chlorure d'argent, de l'oxyde d'argent et d'étain. Alors pour précipiter d'abord l'étain on additionne la liqueur d'une dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque, on laisse déposer, on décante, on filtre (§ 126. 1. b.), et dans le liquide filtré on précipite le chlore avec l'azotate d'argent. *Lowenthal*, qui a indiqué ce procédé (*), en a prouvé l'exactitude.

β. Avec le bichlorure de mercure l'azotate d'argent précipite du chlorure d'argent, qui entraîne du mercure. On commencera donc par précipiter le mercure avec l'acide sulfhydrique en excès suffisant et l'on dosera le chlore dans le liquide filtré d'après le § 169.

γ. On décompose, comme en β, les composés chlorurés d'antimoine. Il faut, par addition d'acide tartrique, empêcher la précipitation des sels basiques lorsqu'on étend d'eau. On fera bien de s'assurer que le sulfure d'antimoine est exempt de chlore.

δ. Dans la dissolution du chlorure de chrome vert tout le chlore n'est pas précipité par l'azotate d'argent (*Péligot*). On commencera donc par précipiter d'abord le chrome avec l'ammoniaque, on filtrera et dans le liquide on dosera le chlore d'après I. a.

ε. Dans la solution de chlorure de platine, l'azotate d'argent précipite un chlorure double d'argent et de platine (*Comaille*). Dès lors il faut chauffer le chlorure de platine au rouge dans un courant d'hydrogène et recevoir l'acide chlorhydrique dans une dissolution d'argent (*Bonsdorff*); ou bien évaporer la solution avec un excès de carbonate de soude, fondre le résidu dans un creuset de platine, et doser le chlore dans la solution aqueuse du résidu. Suivant *Topsoë* (**), on peut encore faire digérer à froid avec de la grenaille de zinc la solution étendue, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène, ajouter un excès d'ammoniaque, chauffer au bain-marie jusqu'à décoloration complète, ce qui indique la précipitation de tout le platine, et doser le chlore dans la liqueur filtrée.

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXVI, 571.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 50.

b. Dans les chlorures insolubles.

α. Dans les chlorures solubles dans l'acide azotique. — On les dissout à froid dans cet acide et l'on opère suivant I. a.

β. Dans les chlorures insolubles dans l'acide azotique (chlorure de plomb, chlorure d'argent, protochlorure de mercure).

aa. On décompose le chlorure de plomb, en le faisant digérer dans de l'eau avec un bicarbonate alcalin. On opère absolument comme pour la décomposition du sulfate de plomb, § 152. II. b. β.).

bb. On calcine le chlorure d'argent dans un creuset de porcelaine, avec 3 parties du mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude, jusqu'à ce que la masse soit concrétée. En traitant par de l'eau on obtient l'argent métallique insoluble, et, dans la dissolution, des chlorures alcalins que l'on traite suivant I. a.

On peut encore décomposer facilement le chlorure d'argent en le faisant digérer avec du zinc dans de l'acide sulfurique étendu. On peut peser l'argent métallique (en essayant ensuite s'il donne dans l'acide azotique une dissolution limpide); dans la dissolution on détermine la quantité de chlore que contient le chlorure de zinc d'après I. a.

cc. On décompose le protochlorure de mercure en le faisant digérer avec une lessive de potasse ou de soude. Dans le liquide filtré on dose le chlore d'après I. a. On dissout le protoxyde de mercure dans l'acide azotique ou dans l'eau régale, et l'on dose le mercure d'après le § 117 ou le § 118.

c. Les chlorures des métaux des quatrième, cinquième et sixième groupes peuvent pour la plupart être décomposés par l'acide sulfhydrique ou par le sulfhydrate d'ammoniaque. On dose le chlore dans le liquide filtré suivant le § 169. On ne négligera pas d'essayer si les sulfures métalliques ne renferment pas encore des chlorures. On obtient en effet avec certains chlorures, par exemple celui du cadmium, des sulfures exempts de chlore avec le sulfhydrate d'ammoniaque, mais non pas avec l'acide sulfhydrique.

d. Dans beaucoup de chlorures métalliques (par exemple ceux du premier et du deuxième groupe) on peut doser le chlore indirectement par perte, en transformant la base en sulfate par évaporation avec de l'acide sulfurique et en pesant le sulfate. (Cette méthode ne peut pas s'appliquer au chlorure d'argent, ni au chlorure de plomb, qui ne se décomposent ainsi que difficilement et incomplètement, et non plus au perchlorure de mercure et au perchlorure d'étain, qui ne sont pas ou presque pas attaqués par l'acide sulfurique.)

APPENDICE : DOSAGE DU CHLORE A L'ÉTAT LIBRE.

§ 142.

Le dosage du chlore à l'état libre peut se faire soit par pesées, soit volumétriquement. Le dernier moyen doit être le plus souvent préféré. Parmi les nombreuses méthodes préconisées, je n'indiquerai ici que celle qui, sans

aucun doute, est la plus exacte et en même temps aussi la plus convenable(*)).

1. Méthode par les liqueurs titrées.

Avec l'iode de potassium (suivant *Bunsen*). — On introduit le chlore, soit gazeux, soit en dissolution aqueuse, dans un excès d'une dissolution d'iode de potassium dans de l'eau. Chaque équivalent de chlore met en liberté un équivalent d'iode qui reste dissous dans l'excès d'iode de potassium. En dosant donc cet iode, soit avec l'hyposulfite de soude, soit par un des procédés décrits dans le § 146, on pourra en conclure la quantité de chlore et cela avec la plus grande exactitude. — S'il faut opérer avec de l'eau de chlore, on en mesurera le volume avec une pipette. Pour éviter de respirer du chlore pendant qu'on aspire le liquide, on réunit la partie supérieure de la pipette à un tube contenant des couches alternatives de coton et d'hydrate de potasse humide. La pipette étant exactement remplie, on en laisse couler le contenu, en agitant, dans un excès d'une dissolution d'iode de potassium (1 d'iode sur 10 d'eau). On reconnaît qu'il y a assez d'iode à ce que la liqueur brune doit rester limpide. — Si le chlore se dégage à l'état

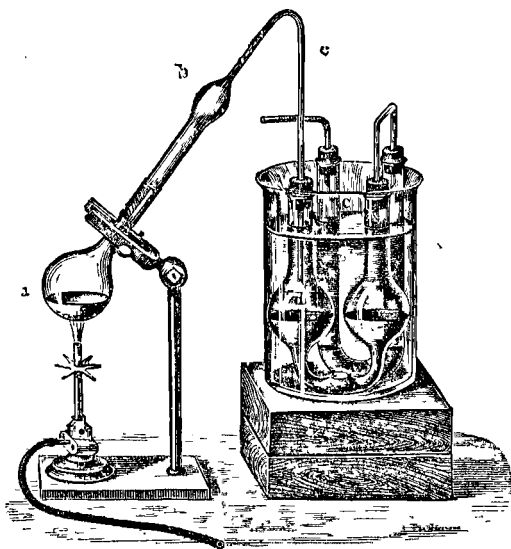


Fig. 96.

gazeux, on pourra faire usage de l'appareil décrit au § 130. I. e. β., ou du suivant (*fig. 96*), qui est surtout fort commode si le chlore n'est pas pur, mais mélangé à d'autres gaz.

(*) Voir aussi, dans le chapitre des Spécialités, la chlorométrie.

a est le petit ballon duquel le chlore se dégage par l'ébullition de la substance avec de l'acide chlorhydrique : il est réuni au tube *b* au moyen d'un tube en caoutchouc non sulfuré ou débarrassé de son soufre par ébullition dans une lessive de potasse étendue et un lavage complet. Le tube mince *c*, soudé à la boule de *b* et traversant un bouchon en caoutchouc désulfuré, conduit le gaz dans un tube en U à boules *d*, qui contient la dissolution d'iodure de potassium et communique lui-même, pour plus de sûreté, à un second tube en U semblable. Ces deux tubes en U sont placés dans un vase à précipité rempli d'eau. — L'appareil est monté de façon qu'il ne peut pas y avoir d'absorption, que la solution d'iodure reste froide et que le chlore est complètement arrêté. — Lorsque après une ébullition prolongée tout le chlore a été chassé, on vide *d* et *e* dans un vase à précipité et l'on titre avec l'hyposulfite de soude (§ 140).

2. Méthodes par les pesées.

On ajoute au liquide dans lequel on veut doser le chlore et qui doit être parfaitement exempt d'acide sulfurique, par exemple dans 30 grammes d'eau de chlore, un léger excès d'hyposulfite de soude, soit 0^{rs}.5. Le tout est dans un vase en verre fermé à l'émeri, que l'on bouche et qu'on chauffe un instant. L'odeur du chlore disparaît. On porte alors à l'ébullition avec un léger excès d'acide chlorhydrique pour achever la décomposition complète de l'hyposulfite de soude, on filtre et dans le liquide filtré on dose l'acide sulfurique avec la baryte (§ 132) ; 1 équivalent d'acide sulfurique correspond à 2 équivalents de chlore (Wicke*).

Si dans un liquide il y a de l'acide chlorhydrique ou un chlorure métallique avec du chlore libre, on dosera le chlore libre en présence du chlore combiné de la façon suivante. A une portion pesée du liquide on ajoute un excès d'une dissolution aqueuse d'acide sulfureux, au bout de quelque temps on ajoute de l'acide azotique, puis un peu de chromate de potasse pour décomposer l'excès d'acide sulfureux, et l'on précipite tout le chlore à l'état de chlorure d'argent. Ensuite dans une seconde portion pesée on dose le chlore libre à l'aide de l'iodure de potassium ; la différence donne la quantité de chlore combiné (**).

On voit, par la facilité et la rigueur avec lesquelles le chlore libre se dose par la méthode de *Bunsen*, que tous les oxydes et les peroxydes, qui peuvent dégager du chlore quand on les chauffe avec de l'acide chlorhydrique, pourront être analysés en les chauffant avec de l'acide chlorhydrique et en mesurant la quantité de chlore qui se dégage.

Nous renvoyons au § 142. 1. pour la manière de conduire l'opération.

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCIX, 89.

(**) Si l'on verse directement du nitrate d'argent dans de l'eau de chlore, on n'obtient que les 5/6 du chlore à l'état de chlorure d'argent : $6\text{Cl} + 6\text{AgO} = 5\text{AgCl} + \text{AgO}, \text{ClO}^*$ (*H. Rose, Weltzien, Ann. d. Chim. u. Pharm.*, XCI, 43). Si à l'eau de chlore on ajoute de l'ammoniaque, il se fait d'abord du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'hypochlorite d'ammoniaque, qui se décompose peu à peu en azote et chlorhydrate d'ammoniaque : il se forme en outre aussi un peu de chlorate d'ammoniaque (*Scheenbein, Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXIV, 386.)

§ 143.

2. Acide bromhydrique.

1 DOSAGE.

Méthode en poids.

a. *A l'état de bromure d'argent.* — Si l'on a de l'acide bromhydrique libre dans une dissolution exempte d'acide chlorhydrique ou de chlorure métallique, on précipite par l'azotate d'argent et l'on opère en tout comme pour l'acide chlorhydrique (§ 141). Caractères du bromure d'argent, § 94. 2. — Résultats tout à fait exacts.

b. *Méthodes volumétriques.*

Comme l'acide chlorhydrique et le chlore dans les chlorures alcalins, le brome peut se doser dans les composés analogues au moyen de la *solution titrée d'argent* (§ 141. I. b. α.), par la *solution d'argent et l'iodure d'amidon* (§ 141. I. b. β.), et par la *méthode alcalimétrique* (§ 148, I. b. δ). Mais ces moyens sont rarement employés, parce qu'on ne peut les appliquer que lorsqu'il n'y a ni acide chlorhydrique, ni chlorures métalliques.

Bien que les procédés suivants laissent beaucoup à désirer sous le rapport de la rigueur des résultats, nous les indiquons cependant, parce qu'ils sont bons surtout pour évaluer de petites quantités de brome, dans les liqueurs qui renferment des chlorures (*).

b. *Avec l'eau de chlore et le chloroforme*, suivant A. Reimann (**). — La méthode repose sur ce que le chlore chasse le brome des bromures métalliques, puis ensuite se combine avec lui pour former du chlorure de brome, et en outre sur cette remarque que le brome donne au chloroforme une coloration qui varie du jaune à l'orangé, tandis que le chlorure de brome ne lui communique qu'une teinte jaune pâle. La liqueur renfermant en dissolution neutre le bromure alcalin est contenue dans un vase en verre, qu'on peut fermer avec un bouchon à l'émeri : on y ajoute une goutte de chloroforme grosse comme une noisette ; on y verse à l'aide d'une burette, enveloppée d'un papier noir pour empêcher l'action de la lumière, de l'eau de chlore d'une force connue. Par l'agitation le chloroforme devient jaune, une nouvelle addition de chlore le rend orangé, puis de nouveau jaune, et enfin, quand pour 1 équivalent de brome 2 équivalents de chlore ont été employés, la couleur devient blanc jaunâtre ($KBr + 2Cl = KCl + BrCl$). Il est difficile de reconnaître la fin de l'opération. On y arrive plus facilement en plaçant le vase sur un papier blanc et en comparant la couleur du chloroforme à celle d'une dissolution étendue de chromate neutre de potasse, à laquelle on donne la teinte convenable. L'eau de chlore doit avoir une concentration proportionnée à la quantité de brome à doser. On la choisit de façon à en

(*) Voir aussi le § 169.

(**) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXV, 140.

employer environ 100 C. C. On détermine la proportion de chlore avec l'iodure de potassium et l'hyposulfite de soude (§ 142. 1.). — La méthode est surtout convenable pour doser de petites quantités de brome dans des eaux-mères. Les résultats sont très-approchés, par exemple : 0,0180 au lieu de 0,0185, — 0,055 au lieu de 0,059, — 0,0112 au lieu de 0,010, etc. — Si les liquides renferment des matières organiques, on évapore le liquide rendu alcalin avec de la soude caustique, on calcine le résidu au rouge dans une capsule en argent, on reprend par de l'eau, on neutralise avec de l'acide chlorhydrique et l'on fait le dosage.

c. Avec de l'eau de chlore à chaud, suivant *Figuiér* (*). — Le point de départ de ce procédé, c'est que 1 équivalent de chlore met en liberté 1 équivalent de brome dans une dissolution d'un bromure, et que le brome colore le liquide en jaune, mais que cette coloration disparaît par l'ébullition, en sorte que la liqueur d'abord jaune redevient incolore.

On emploie le chlore en dissolution aqueuse étendue. On en prend le titre de suite avant d'en faire usage, en la faisant agir sur une dissolution en proportion connue de bromure de potassium acidulée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique (ou plus simplement avec l'iodure de potassium et l'hyposulfite de soude, § 142. 1.), puis on la fait agir immédiatement sur les eaux-mères. On chauffe celles-ci presque à l'ébullition dans un ballon, on verse de l'eau de chlore d'une burette enveloppée de papier noir, on chauffe le liquide pendant 3 minutes, ce qui doit produire la décoloration. On laisse refroidir 2 minutes, on renverse de l'eau de chlore et on continue ainsi jusqu'à ce qu'une nouvelle addition d'eau de chlore ne produise plus de coloration. — Si les essais durent plusieurs heures, on prend de nouveau le titre de l'eau de chlore et l'on calcule d'après une moyenne. — Les liquides alcalins doivent être acidulés légèrement avec l'acide chlorhydrique. Il ne faut pas qu'il y ait de protoxyde de fer, de protoxyde de manganèse, d'iode ou de matières organiques. Si l'on avait des eaux-mères colorées en jaune par des substances organiques, il faudrait les évaporer à siccité, chauffer légèrement au rouge le résidu, le traiter par l'eau et filtrer. Pendant l'évaporation à siccité il faut ajouter du carbonate de soude, parce que le chlorure et le bromure de magnésium laissent dégager de l'acide chlorhydrique et de l'acide bromhydrique.

J'ai reconnu que la méthode réussit le mieux quand on chauffe la lessive dans un ballon fermé par un bouchon percé de trois trous. Par l'un d'eux on fait arriver un courant d'acide carbonique jusqu'au fond du ballon, par le second on fait passer la longue pointe effilée de la burette contenant l'eau de chlore, et par le troisième sort le courant d'acide carbonique entraînant le brome mis en liberté. On opère en maintenant une douce ébullition. L'analyse ainsi conduite se fait relativement vite, et les résultats peuvent en être acceptés.

d. *Méthode colorimétrique de Heine* (**). — On met le brome en liberté au

(*) *Ann. de physique et de chimie*, XXXIII, 303. Cette méthode se recommande pour l'analyse des eaux-mères.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXVI, 184. — A recommander pour le dosage du brome dans les eaux-mères.

moyen du chlore, on le reprend par l'éther et l'on compare la teinte du liquide bromé à celle d'une solution éthérée de brome d'un titre connu. *Fehling* (*), qui a essayé ce procédé, l'a trouvé exact. Il faut connaître à peu près la richesse en brome du liquide à essayer. Comme les eaux analysées par *Fehling* contenaient au plus 0^{vr},02 de brome dans 60 gram., il préparait 10 liqueurs d'essai contenant de 0^{vr},002 à 0^{vr},020 de brome, en ajoutant à 60 grammes d'une dissolution saturée de sel marin des quantités croissantes de bromure de potassium. On ajoutait ensuite un volume égal d'éther, puis de l'eau de chlore jusqu'à ce que la couleur de l'éther ne devienne pas plus foncée. (Comme il est de la plus haute importance qu'on atteigne juste le point voulu, et que trop ou trop peu de chlore donne un liquide moins foncé, *Fehling* préparait 3 liqueurs d'essai pour chaque proportion et choisissait celle qui paraissait la plus foncée.) — On prend maintenant 60 C. C. de l'eau-mère à essayer, on y ajoute la même quantité d'éther que dans le liquide auquel on comparera, puis de l'eau de chlore. Il faut répéter plusieurs fois chaque essai. Il faut éviter l'action directe des rayons du soleil et opérer rapidement. — On pourrait remplacer avec avantage l'éther par le chloroforme ou le sulfure de carbone. C'est ainsi qu'opère *Gaignet*. Il remplace l'eau de chlore par l'hypochlorite de soude et enlève de temps en temps le sulfure de carbone coloré pour saisir mieux la fin de l'opération.

II. SÉPARATION DU BROME D'AVEC LES MÉTAUX.

On analyse les bromures métalliques absolument comme les chlorures correspondants ; on fera usage des méthodes indiquées pour le chlore depuis a. jusqu'à d. On décomposera les bromures par l'acide sulfurique (§ 141. II. d.) dans des creusets en porcelaine et non pas en platine, ceux-ci étant attaqués par le brome libre. Il ne faut pas oublier que tous les bromures ne sont pas complètement décomposés par l'acide sulfurique : cela arrive surtout pour le perbromure de mercure. En évaporant les bromures métalliques solubles avec de l'acide chlorhydrique et un excès d'eau de chlore, on peut les transformer en chlorures : mais on ne peut appliquer ce moyen qu'aux composés pour lesquels on n'a pas à craindre la volatilisation du chlorure avec la vapeur d'eau : ainsi on ne pourra pas s'en servir pour les bromures de mercure.

APPENDICE : DOSAGE DU BROME LIBRE.

§ 144.

Si l'on a du brome en dissolution aqueuse ou qui se dégage à l'état de vapeurs, on le fait agir sur une dissolution d'iodure de potassium en excès. Chaque équivalent de brome met en liberté un équivalent d'iode, que l'on dose au moyen de l'hyposulfite de soude (§ 146). Voir au § 142. 1. la façon la plus convenable de faire agir le brome sur l'iodure de potassium.

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, XLV, 269

Le dosage du brome libre en présence de l'acide bromhydrique ou d'un bromure se fait comme celui du chlore à côté de l'acide chlorhydrique. (Voir § 142.)

§ 145.

1. Acide iodhydrique.

I. DOSAGE.

Pour doser l'acide iodhydrique ou, ce qui revient au même, l'iode dans les iodures métalliques, nous avons de bonnes méthodes volumétriques ou de bons procédés en poids (*).

a. Méthodes par les pesées.

α. *Dosage de l'iode à l'état d'iodure d'argent.* — Si l'on a de l'acide iodhydrique dans une solution ne renfermant ni acide chlorhydrique, ni acide bromhydrique, on précipite avec l'azotate d'argent, on ajoute ensuite de l'acide azotique et l'on opère exactement comme pour l'acide chlorhydrique (§ 141). Si la liqueur était colorée par de l'iode libre, on ajouterait d'abord avec précaution de l'acide sulfureux jusqu'à décoloration complète. — Les parcelles d'iodure d'argent qui pourraient rester adhérentes au filtre ne sont pas réduites par l'incinération, et par une calcination trop forte il y aurait un peu d'iodure d'argent volatilisé. Il faudra donc autant que possible débarrasser le papier du filtre du sel d'argent et éviter de trop chauffer en incinérant le filtre. Voir au § 94. 3. les caractères de l'iodure d'argent. Résultats très exacts.

β. *Dosage de l'iode à l'état d'iodure de palladium.* — Ce procédé, indiqué la première fois par *Lassaigue*, ne s'emploie guère que pour séparer l'acide iodhydrique des acides chlorhydrique ou bromhydrique, et dans ce cas il a une grande importance. La solution (qui ne doit pas renfermer d'alcool) étant légèrement acidulée avec de l'acide chlorhydrique, on y verse une dissolution de chlorure de palladium tant qu'il se forme un précipité, on laisse reposer 24 à 48 heures dans un lieu chaud, on jette sur un filtre pesé le précipité noir-brun, on le lave à l'eau chaude et on le sèche au bain-marie à 100° jusqu'à ce que le poids soit constant. Voir au § 94. 3. les caractères du précipité. La méthode donne de très bons résultats.

Au lieu de sécher l'iodure de palladium et de le peser tel quel, on pourrait le chauffer au rouge dans un courant d'hydrogène dans un creuset en porcelaine ou en platine (ce dernier n'est pas attaqué) et l'on calculerait l'iode d'après le poids du résidu de palladium métallique (*H. Rose*). Voir § 122. 1.

b. Méthodes volumétriques.

Lorsqu'il n'y a ni chlorure, ni bromure, on peut appliquer à l'acide iodhydrique et aux iodures métalliques les procédés indiqués pour l'acide chlorhydrique, savoir : *la précipitation par la solution d'argent* (§ 141. I. b. α.),

(*) Voir au § 100 les méthodes qui servent exclusivement à séparer l'iode d'avec le chlore et le brome.

l'emploi de la *solution d'argent avec l'iodeure d'amidon* (§ 141. I. b. β.) et la *méthode alcalimétrique* (§ 141. I. b. δ).

β. Avec l'acide azoteux et le sulfure de carbone. — Cette excellente méthode, depuis longtemps employée dans mon laboratoire, s'applique au dosage des quantités d'iode faibles ou considérables.

Il faut pour cela :

aa. Une dissolution d'iodeure de potassium de force connue. On la prépare en séchant à 180° de l'iodeure de potassium pur (voir page 112) dont on dissout dans un litre d'eau un poids connu, soit environ 5 grammes.

bb. Une dissolution d'hyposulfite de soude renfermant de 13^{rr},0 à 13^{rr},5 de sel pur cristallisé par litre.

cc. Une dissolution d'acide azoteux dans l'acide sulfurique (obtenue en faisant passer du gaz nitreux à saturation dans de l'acide sulfurique).

dd. Du sulfure de carbone pur (page 96).

ee. Une dissolution de bicarbonate de soude (préparée en dissolvant 5 grammes dans 1000 C. C. d'eau froide. A la fin on ajoute 1 C. C. d'acide chlorhydrique à la solution).

On commence par établir exactement le rapport de la solution d'hyposulfite avec l'iode. Pour cela, dans un flacon de 400 C. C. fermant bien avec un bouchon à l'émeri, on verse 50 C. C. de la solution d'iodeure de potassium, puis 150 C. C. environ d'eau, 20 C. C. de sulfure de carbone, un peu d'acide sulfurique étendu et enfin 10 gouttes de la solution de gaz nitreux dans l'acide sulfurique. Après avoir versé les gouttes on agite longtemps et fortement, on laisse reposer : on ajoute encore quelques gouttes de la solution nitreuse et l'on s'assure ainsi que tout l'iode est mis en liberté. Après avoir à plusieurs reprises agité et laissé reposer, on décante autant que possible dans un grand ballon tout le liquide qui surnage au-dessus du sulfure de carbone coloré en violet, on verse 200 C. C. d'eau dans le flacon à l'émeri, on agite fortement, on décante dans le grand ballon et on recommence ce lavage jusqu'à ce que l'eau n'ait plus de réaction acide. Au contenu du ballon on ajoute 10 C. C. de sulfure de carbone, on secoue fortement, on décante dans un autre ballon, on lave un peu le sulfure de carbone, et enfin on agite encore le contenu du second ballon avec un peu de sulfure de carbone qui, en général, se colore à peine. On rassemble alors le sulfure de carbone des deux ballons sur un filtre mouillé avec de l'eau, on le lave jusqu'à ce que l'eau n'ait plus de réaction acide, on met l'entonnoir sur le flacon à l'émeri, on perce le filtre pour réunir le sulfure de carbone qui s'y trouve à la masse principale. Tout l'iode se trouve maintenant dans le flacon de l'émeri, dissous dans le sulfure de carbone. On y verse 30 C. C. de la solution de bicarbonate de soude et avec une burette à pince on laisse couler de la solution d'hyposulfite jusqu'à décoloration complète du sulfure de carbone. Les centimètres cubes employés correspondent à l'iode contenu dans 50 C. C. de la liqueur d'iodeure de potassium.

Pour trouver l'iode dans un liquide à analyser, on opère tout à fait de la même manière et l'on calcule l'iode d'après le volume employé de la solution d'hyposulfite de soude. Comme la force de cette dernière ne reste pas toujours la même, il faut en prendre de nouveau le titre pour une nouvelle série de recherches. — La présence des chlorures n'a pas d'influence sur les

résultats. S'il agit de doser de petites quantités d'iode, on prend des liqueurs réduites au dixième, on opère sur de moindres quantités et dans des vases plus petits.

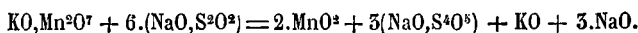
L'accord et l'exactitude des résultats ne laissent rien à désirer.

γ. Avec le permanganate de potasse, d'après Reinige (*). — Cette méthode, qui donne des résultats prompts et exacts, repose sur la décomposition suivante de l'iodure de potassium, et en général de tous les iodures, par le permanganate de potasse :



Cette réaction a été appliquée pour la première fois au dosage volumétrique de l'iode par Péan de Saint-Gilles (**). La température de l'ébullition active la réaction et, quand les liqueurs sont très étendues, on ajoute un peu de carbonate alcalin pour commencer la réaction. — Comme les chlorures et les bromures ne sont pas altérés par le permanganate de potasse, leur présence n'a pas d'influence sur le dosage de l'iode.

Il faut avoir une solution de permanganate de potasse (dont on fixera le titre, soit comme il est dit au § 112. 2 a., soit en la faisant agir sur une solution d'iodure de potassium de force connue, voir β, comme nous allons le dire plus bas (la liqueur de caméléon devra renfermer à peu près 5 grammes de sel par litre); il faut aussi une solution étendue d'hyposulfite de soude (environ 5 grammes par litre). Comme cette dernière servira à mesurer l'excès de caméléon ajouté, il faut d'abord chercher quel volume de la solution faiblement alcaline de permanganate elle décompose, d'après la réaction



Pour cela on mesure 1 C.C. de permanganate, on ajoute beaucoup d'eau, quelques gouttes d'une solution de carbonate de soude et enfin de la solution d'hyposulfite de soude jusqu'à ce que le liquide ne soit plus coloré en rouge, ce que l'on peut parfaitement saisir dans des solutions très étendues malgré la précipitation du peroxyde de manganèse hydraté.

Après avoir ajouté un peu de carbonate de potasse ou de soude à la liqueur qui renferme l'iode à doser dans un iodure, on porte à l'ébullition légère, et l'on ajoute peu à peu le caméléon, jusqu'à ce que le liquide, au milieu duquel flotte en suspension l'oxyde de manganèse hydraté, soit nettement rouge et conserve cette teinte en maintenant quelque temps l'ébullition. Pour bien reconnaître la couleur on enlève de temps en temps du feu pour permettre à l'oxyde de se déposer plus vite. On verse le tout dans un ballon de 500 C.C., on laisse refroidir, on remplit jusqu'au trait, on prend 100 C.C. avec une pipette et l'on y ajoute l'hyposulfite jusqu'à décoloration. On multiplie le résultat par 5, on calcule la quantité correspondante de caméléon, on la retranche du volume primitif employé, et le reste donne d'après l'équation la quantité d'iodure décomposé. L'opération réussit moins bien quand on veut mesurer l'excès de caméléon dans le liquide même, au milieu duquel est suspendu l'hydrate d'oxyde de manganèse (comme le fait Reinige).

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 39.

(**) *Comptes rendus*, XLVI, 624.

Il est inutile de dire que dans ce procédé il faut éliminer d'abord les matières organiques et les autres substances réductrices.

δ. Avec la solution d'argent et l'iodeure d'amidon, d'après *Pisani* (*). — Il faut une solution normale décime d'argent (page 394) et une solution titrée d'iodeure d'amidon (page 260).

Au liquide contenant l'iode à l'état d'iodeure et qui peut être neutre ou faiblement acide on ajoute un peu de carbonate de chaux précipité pur, puis 1/2 à 1 C.C. d'iodeure d'amidon et enfin, en agitant, la solution d'argent jusqu'à décoloration de l'iodeure d'amidon. Le volume de solution d'argent employé correspond à la quantité d'iode (en ayant soin, bien entendu, de retrancher ce qu'il faut de cette solution d'argent pour décolorer le 1/2 ou 1/4 C.C. d'iodeure d'amidon ajoutée). Cette méthode repose, comme on sait, sur ce que l'azotate d'argent décompose d'abord l'iodeure, puis ensuite l'iodeure d'amidon, et n'agit qu'en troisième lieu sur le peu de chlorure qu'il pourrait y avoir. — L'opération est prompte : en l'absence des chlorures et des bromures elle fournit de bons résultats : s'il y a peu de chlorure, elle peut encore être appliquée, mais, s'il y en avait beaucoup, les résultats seraient tout à fait erronés, parce que le chlorure d'argent précipité n'est pas décomposé assez vite par l'iodeure qui existe encore et par l'iodeure d'amidon. Les bromures sont encore plus défavorables que les chlorures.

ε. Par distillation avec du perchlorure de fer, d'après *Duflos*. — Si l'on chauffe de l'acide iodhydrique ou un iodeure métallique avec du perchlorure de fer pur dans une cornue, tout l'iode se dégage avec la vapeur d'eau et le perchlorure est réduit à l'état de protochlorure ($\text{Fe}^2\text{Cl}^3 + \text{IH} = 2.\text{FeCl} + \text{HCl} + \text{I}$). On reçoit l'iode dans une dissolution d'iodeure de potassium et on le dose avec l'hyposulfite de soude ou l'acide sulfureux, d'après le § 146. Il faut avoir grand soin que le perchlorure de fer ne renferme ni chlore, ni acide azotique : le mieux sera de le préparer avec du peroxyde de fer et de l'acide chlorhydrique. Il faut aussi éviter l'action de l'iode éliminé sur les bouchons et le caoutchouc : on fera usage d'un appareil analogue à celui de la figure 78, page 190.

ζ. Quant à la méthode de *Kersting* (**) (précipitation avec une liqueur titrée de chlorure de palladium, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipité), elle donne de bons résultats, mais elle est trop minutieuse et pour cela peu employée : je renvoie à la source. — J'en dirai autant du procédé de *F. Dupré* (***) qui repose sur l'action de l'eau de chlore sur les iodeures alcalins. Cette dernière donne de bons résultats quand il n'y a pas de chlorures, mais il n'en est plus de même en présence de ces derniers (****).

η. Comme cela peut être quelquefois utile à connaître, j'indiquerai seulement ici la méthode colorimétrique de *H. Struve* (*****), par laquelle on juge de la quantité d'iode par la teinte plus ou moins foncée que prend un volume déterminé de sulfure de carbone, dans lequel on dissout l'iode éliminé.

(*) *Comptes rendus*, XLIV, 352

(**) *Ann. de Chem. u Pharm.*, LXXXVII, 25.

(***) *Ibid.*, XCIV, 363.

(****) *Traité d'analyse de H. Rose*, publié par *Finkener*, II, 628.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 260.

II. SÉPARATION DE L'IODE D'AVEC LES MÉTAUX.

Les iodures métalliques sont analysés en général comme les chlorures correspondants. Si dans un iodure alcalin contenant un alcali libre on veut précipiter l'iode à l'état d'iodure d'argent, on sature d'abord presque complètement l'alcali libre avec de l'acide azotique, on ajoute un excès de dissolution d'argent, puis enfin de l'acide azotique jusqu'à forte réaction acide. Si l'on ajoutait trop d'acide au commencement, de l'iode pourrait être mis en liberté et l'azotate d'argent ne le transformerait pas complètement en iodure d'argent.

Dans les composés solubles dans l'eau, on peut le plus souvent précipiter l'iode à l'état d'iodure de palladium : on peut aussi dans une portion doser la base en décomposant cette portion en la chauffant avec de l'acide sulfurique concentré, et dans une seconde portion mesurer l'iode suivant le § 145. I. b. c.

On ne peut pas séparer immédiatement l'iode d'avec le platine par la solution d'argent, parce qu'il se précipite avec l'iodure d'argent des composés insolubles de platine : on y arrive facilement, suivant *H. Topsøë* (*), en dissolvant dans une assez grande quantité d'eau le composé d'iode et de platine, ajoutant une solution de bisulfite de soude et d'acide sulfureux, et chauffant au bain-marie jusqu'à ce que la couleur ait disparu et que le platine soit ainsi transformé en sulfite. Pendant cette opération, il se dépose des flacons blancs de sulfite double de platine et de soude très difficilement solubles, qui ne se dissolvent que par addition nouvelle d'acide sulfureux. Après avoir longtemps chauffé au bain-marie, on laisse refroidir, on précipite avec de l'azotate d'argent non en excès, on ajoute de l'acide azotique, on chauffe environ une heure pour dissoudre le sulfite d'argent qui s'est précipité au commencement et l'on sépare l'iodure d'argent par filtration. — Assez souvent, au lieu du sulfite de soude il vaut mieux prendre de l'acide sulfureux, puis y ajouter un excès d'ammoniaque, lorsque le liquide a été chauffé jusqu'à ce que la coloration ait complètement disparu. De cette façon le sulfite de platine est maintenu en dissolution dès le commencement et le sulfite, d'argent ne se précipite après l'addition de la solution d'argent que lorsqu'on ajoute l'acide azotique, dont l'excès le redissout aussitôt.

Pour analyser les iodures insolubles, surtout le periodure de mercure, l'iodure d'argent, l'iodure de plomb, le proto-iodure de cuivre, on se sert avec avantage, d'après *E. Meusel* (**), de l'hyposulfite de soude dans lequel ces composés se dissolvent. On prend très peu d'eau et le moins possible du sel de soude. Dans la dissolution on précipite les métaux à l'état de sulfure avec le sulfhydrate d'ammoniaque. On évapore le liquide filtré avec une lessive de soude et l'on chauffe le résidu dans une capsule en platine jusqu'au rouge naissant, pour décomposer l'hyposulfite et le tétrathionate de soude. On dissout à chaud dans l'eau la masse fondue et l'on y dose l'iode suivant le § 145. I. b. c. — Comme il faut une quantité notable de perchlorure de fer pour décomposer le sulfite de soude contenu dans le produit de la fusion, il

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 30.

(**) *Ibid.*, IX, 208.

ne faudra pas épargner le sel de fer : il faut que le résidu dans l'appareil distillatoire soit encore coloré en rouge-brun foncé.

L'iodure d'argent peut aussi être décomposé par fusion avec le carbonate de soude (voir la décomposition du chlorure d'argent, page 399), mais il ne l'est pas par un courant d'hydrogène au rouge, ni complètement par le zinc, ou par le fer. — On peut décomposer facilement le biiodure de mercure en le distillant avec 8 à 10 parties d'un mélange de 1 partie de cyanure de potassium et 2 parties de chaux anhydre. Appareil : *fig. 84*, pages 272, *ab* est rempli avec la magnésite (*H. Rose* *). L'iodure de palladium est décomposé au rouge par un courant d'hydrogène. Le proto-iodure de cuivre et beaucoup d'autres iodures métalliques sont attaqués par l'ébullition avec la lessive de potasse ou une dissolution de carbonate de soude. Les métaux, qui dans ce cas peuvent passer dans la solution alcaline, en seront précipités par un peu de sulfhydrate d'ammoniaque ou par l'acide sulfhydrique après avoir acidifié avec l'acide acétique.

APPENDICE : DOSAGE DE L'IODE LIBRE.

§ 146.

Le dosage de l'iode libre est une opération importante dans la chimie analytique, car, ainsi que l'a montré *Bunsen* (**), c'est un moyen de doser toutes les substances qui en contact avec l'iodure de potassium mettent de l'iode en liberté (chlore, brome, etc.), ou bien qui en ébullition avec de l'acide chlorhydrique peuvent dégager du chlore (acide chromique, peroxydes, etc.), attendu qu'on peut déterminer le chlore produit par la quantité d'iode mise en liberté.

Parmi les différentes méthodes qu'on emploie le plus généralement pour doser l'iode libre, la première en date est celle de *Schwartz* (***). Elle repose sur cette réaction : $2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) + \text{I} = \text{NaI} + \text{NaO}_2\text{S}_4$. Pour l'appliquer on dissout de façon à faire un litre 24^{gr},808 d'hyposulfite de soude pur cristallisé : 1000 C.C. de cette solution correspondent à 12,685 ou 1/10 d'équivalent d'iode. On verse de cette liqueur dans la dissolution de l'iode à doser dans de l'iodure de potassium, jusqu'à ce que le liquide soit jaune clair, puis on ajoute 3 à 4 C.C. d'empois d'amidon léger et limpide, ce qui produit une coloration bleue, et l'on verse de nouveau de l'hyposulfite de soude jusqu'à décoloration.

Le seul reproche qu'on puisse faire à cette méthode très bonne en elle-même, c'est qu'il est difficile de faire par une pesée une dissolution d'hyposulfite de soude d'une force parfaitement déterminée, parce qu'il n'est pas facile d'avoir ce sel tout à fait pur et sec; en outre le titre de la dissolution change, non pas rapidement il est vrai, mais peu à peu, surtout sous l'influence de la lumière.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 1.

(**) *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVI, 26.

(***) *Traité d'analyses volumétriques*, 1853.

Le dosage volumétrique de l'iode indiqué dans le grand travail de *Bunsen*, cité plus haut, eut une grande influence sur le développement de la chimie analytique. Le procédé repose sur ce fait que l'iode, en contact avec une solution aqueuse d'acide sulfureux, ne donne lieu à la réaction suivante : $I + 2.HO + SO^2 = I_2 + SO^2.HO$, que lorsque la liqueur ne renferme pas plus de 0,04 à 0,05 pour 100 en poids d'acide sulfureux anhydre : car dans les dissolutions concentrées les choses ne se passent pas tout à fait de même, et la réaction inverse $I_2 + SO^2.HO = I + 2.HO + SO^2$ se produit plus ou moins.

Dans cette méthode, on prend une dissolution dans l'iodure de potassium d'un poids déterminé d'iode libre, et l'on commence par établir rigoureusement le rapport entre cette solution d'iode et une dissolution aqueuse d'acide sulfureux suffisamment étendue. Pour l'analyse on dissout l'iode à doser dans de l'iodure de potassium, on y verse de la solution titrée d'acide sulfureux jusqu'à décoloration, on ajoute de l'empois d'amidon étendu, et enfin avec la solution titrée d'iode on termine la coloration bleue faible.

On calcule ensuite les centimètres cubes de la solution titrée d'iode correspondant à l'acide sulfureux employé, on en retranche ceux qui ont servi à oxyder l'excès d'acide sulfureux, et la différence donne le nombre de centimètres cubes de la solution titrée d'iode, qui renferment autant de ce métalloïde que l'essai sur lequel on a opéré. On n'a donc plus qu'à multiplier ce nombre de centimètres cubes par la quantité connue d'iode que renferme un centimètre cube.

Cette méthode légèrement modifiée est presque exclusivement employée maintenant. La modification était nécessaire à cause de la prompt altération de la solution étendue d'acide sulfureux. Le procédé repose toujours sur le principe choisi par *Bunsen*, mais on remplace l'acide sulfureux par l'hyposulfite de soude, et l'on revient alors à la réaction proposée par *Schwartz*. Je donne avec *F. Mohr* (*) la préférence à cette manière d'opérer, que j'appellerai la *méthode combinée*, parce que la solution d'hyposulfite de soude n'a pas besoin d'avoir un degré de concentration qu'il ne faut pas dépasser, parce qu'elle est bien moins sensible à l'action de l'oxygène de l'air, et enfin parce qu'elle ne perd rien par évaporation. Suivant *Finkener* (**), l'hyposulfite a encore un avantage au point de vue de l'exactitude des résultats, attendu que, suivant ses propres recherches, on arrive à des nombres différents suivant que l'on fait agir la solution sulfureuse de *Bunsen* sur la solution d'iode, ou cette dernière sur la première.

a. Réactifs nécessaires.

Il faut, pour appliquer le procédé combiné :

α. Une dissolution d'iode d'une richesse connue. — On dissout de 6^{gr},2 à 6^{gr},3 d'iode dans l'eau au moyen d'environ 9 grammes d'iodure de potassium exempt d'acide iodique et de façon à faire 1200 C.C.

β. Une dissolution d'hyposulfite de soude. — On dissout dans de l'eau de

(*) *Traité d'analyse par les liqueurs titrées*, traduit par *C. Forthomme*.

(**) *Traité d'analyses chim.* de *H. Rose*, publié par *Finkener*, II, 937.

12^r,2 à 12^r,3 d'hyposulfite de soude pur et sec, et on l'étend de manière à avoir 1200 C.C.

γ. *Une dissolution aqueuse d'iodure de potassium.* — On dissout 1 partie en poids d'iodure de potassium exempt d'iodate dans à peu près 10 parties d'eau. La liqueur doit être incolore et ne pas se colorer en brun immédiatement après l'addition d'un peu d'acide sulfurique étendu ou d'acide chlorhydrique (tous deux exempts de fer).

δ. *De l'empois d'amidon.* — On délaye de l'amidon bien pur avec 100 parties d'eau froide et l'on porte à l'ébullition en agitant constamment. On laisse refroidir et l'on sépare par décantation du léger dépôt qui aurait pu se former. Le liquide doit être presque limpide et sans grumeaux. — Il sera bon de préparer de cet empois à nouveau pour chaque série d'analyses.

b. Dosages préliminaires.

a. *Fixation des rapports entre la solution d'iode et celle d'hyposulfite de soude.*

Avec la burette à pince on fait couler 20 C.C. d'hyposulfite dans un vase à précipité, on ajoute un peu d'eau et 3 à 4 C.C. d'empois, puis avec une seconde burette on verse de la solution d'iode jusqu'à la coloration bleue. Si l'on avait laissé tomber une ou deux gouttes d'iode de trop, on reverse-rait quelques gouttes d'hyposulfite, puis on reviendrait avec l'iode ajouté lentement et goutte à goutte. Au bout de quelques minutes on fait la lecture sur les deux burettes. Supposons, pour continuer les calculs en β, que pour 20 C.C. de NaO,S²O³ il ait fallu 20,2 C.C. de solution d'iode.

β. *Détermination exacte de la quantité d'iode renfermée dans la dissolution.*

On le fait avec un poids exact d'iode sec et pur, et il faut reprendre ce titre pour chaque nouvelle série d'expériences, parce que j'ai reconnu qu'une dissolution d'iode dans de l'iodure de potassium change de titre beaucoup plus qu'on ne le croit, même quand on prend le plus grand soin pour la conserver à l'obscurité et dans un endroit frais (*): voici le meilleur moyen d'opérer.

On chauffe les petits tubes de la figure 97, on les laisse refroidir sous le dessiccateur et on les pèse. On met dans le petit tube intérieur environ 0,2 gram. d'iode pur sublimé (**) (page 112), on place le tube incliné dans un bain de sable, on chauffe jusqu'à fusion de l'iode, on enlève du bain de sable, en tenant toujours le tube incliné, on le laisse refroidir jusqu'à ce qu'on puisse le tenir à la main, on recouvre avec le tube extérieur, on laisse refroidir sous le dessiccateur, on pèse et l'on a ainsi le poids exact de l'iode contenu dans le tube. Maintenant on laisse glisser le tube intérieur (ou les deux,

(*) Pour conserver à une dissolution d'iode dans l'iodure de potassium son titre, que j'avais rigoureusement déterminé, je l'avais distribuée dans de petits flacons à l'émeri parfaitement bouchés et je les avais déposés dans une cave bien fraîche. Au bout de quelques semaines, les différents flacons ne donnaient plus le même titre. Aussi depuis ce temps je ne me fie à ces liqueurs qu'autant que le titre en est pris peu de temps avant leur emploi.

(**) Voir la préparation de l'iode pur par Stass (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, 419).

si le second renfermait des traces d'iode) dans un flacon à l'émeri contenant 10 C.C. d'une solution d'iodure de potassium. Quand tout l'iode est dissous, on étend d'eau, on verse de la solution d'hyposulfite avec une burette à pince jusqu'à décoloration, on ajoute 3 à 4 C.C. d'empois, puis avec la seconde burette de la solution titrée d'iode (a. α), jusqu'à coloration bleue. On note les indications des deux burettes, et le calcul suivant fait connaître la quantité d'iode de la solution (a. α).

Supposons qu'on ait pesé 0^{rs},150 d'iode et qu'on ait employé 29,5 C.C. d'hyposulfite avec 0,3 C.C. d'iode.

Suivant b. α., 20 C.C. d'hyposulfite équivalent à 20,2 C.C. de la solution d'iode : donc 29,5 C.C. de la première solution valent 29,8 C.C. de la seconde. Ces derniers auraient donc produit sur l'hyposulfite le même effet que l'iode pesé, s'il n'y avait pas eu d'hyposulfite en excès ; comme il a fallu revenir avec 0,3 C.C. de la solution d'iode, l'iode pesé ne représente que 29,8 — 0,3 ou 29,5 C.C. de la solution d'iode. Donc ceux-ci contiennent 0^{rs},150 d'iode ; par conséquent 1000 C.C. de la solution d'iode renferment 5^{rs},0847 d'iode ou 1 C.C. correspond à 0^{rs},0050847 d'iode.

On recommencera une seconde opération et l'on prendra la moyenne des deux résultats, s'ils ne sont pas trop différents.

γ. Dilution des liquides titrés pour les amener à un titre commode.

On peut avec les deux dissolutions maintenant bien connues faire tous les dosages. Bien que le calcul soit très simple en lui-même, il est long à faire à cause du nombre compliqué qui représente la quantité d'iode contenue dans 1 C.C. Il vaut mieux, pour que les résultats soient rapidement obtenus, étendre la dissolution d'iode de façon qu'un centimètre cube renferme juste 0^{rs},005 d'iode. Pour cela on remplit jusqu'au trait avec la solution d'iode le ballon jaugé de 1 litre et l'on y ajoute la quantité d'eau nécessaire : au cas particulier de l'essai supposé, il en faudrait 16,94 C.C., car $5 : 1000 = 5,0847 : 1016,94$.

Si le ballon jaugé est assez grand pour qu'au-dessus du trait il puisse contenir le volume d'eau à ajouter, on y verse tout simplement ce dernier : dans le cas contraire on verse l'eau dans le flacon sec qui servira à garder la liqueur titrée, on ajoute la solution d'iode, on mélange, on transpose une partie du liquide dans le flacon jaugé pour le laver, on reverse dans le flacon, on agite et l'on recommence une seconde fois pour que tout soit homogène.

On peut aussi de la même façon étendre la dissolution d'hyposulfite. Il faudrait dans notre exemple ajouter 27,11 C.C. d'eau à 1000 C.C. de la liqueur d'hyposulfite, d'après les considérations suivantes :

20,2 C.C. d'iode correspondant à 20 C.C. d'hyposulfite, par conséquent 1000 C.C. d'iode (qui par addition d'eau seront portés à 1016,94) correspondent à 990,1 C.C. d'hyposulfite. — De ces 990,1 C.C. faisons 1016,94 C.C. en ajoutant 26,84 C.C. d'eau, et les deux dissolutions seront équivalentes. Mais si à 990,1 C.C. il faut 26,84 C.C. d'eau, pour 1000 il en faudra 27,11.



Fig. 97.

Quand il faut étendre les liqueurs, je préfère toujours mesurer exactement 1 litre plutôt que des nombres entiers ou fractionnaires de centimètres cubes, les lectures pouvant amener des erreurs : aussi c'est pour cela que je conseille de préparer 1200 C.C. des liqueurs, afin qu'il en reste toujours un peu plus de 1000 C.C. après les essais.

c. Opérations pour un dosage d'iode.

On pèse l'iode à doser dans les petits tubes de la figure 97, on le dissout comme en b. β . dans la solution d'iodure de potassium, on y ajoute avec la burette de la solution d'hyposulfite de soude jusqu'à décoloration, on met 3 ou 4 C.C. d'empois d'amidon, et enfin on verse de la solution d'iode jusqu'à coloration bleue. En retranchant les centimètres cubes de la solution d'iode employés pour l'excès d'hyposulfite de soude des centimètres cubes de la solution d'iode, qui équivalent à la quantité totale d'hyposulfite, on a le nombre de centimètres cubes de la solution d'iode qui renferment autant de cet élément que la substance essayée. Quand les liqueurs sont d'égale force et que 1 C.C. correspond à 0,005 d'iode, le calcul est très simple. Supposons qu'on ait trouvé 21 C.C. de $\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}_3$ et 1 C.C. d'iode, la quantité d'iode cherchée est $0^{\text{r}},100$, car $21 - 1 = 20$ et $20 \times 0,005 = 0,100$.

Si la dissolution d'iode a été obtenue en faisant passer dans de l'iodure de potassium un courant de chlore (provenant de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide chromique ou un peroxyde), il faut avoir soin de laisser d'abord refroidir avant d'ajouter l'hyposulfite de soude (parce qu'à chaud une partie du tétrathionate de soude formé se change en sulfate sous l'influence de l'iode libre (*Wright* *). Peu importe pour le résultat que la solution d'iode à titrer renferme ou non un acide libre ; seulement il faut opérer rapidement la mesure de l'excès d'hyposulfite, afin que l'acide hyposulfureux libre n'ait pas le temps de se décomposer.

d. Conservation des dissolutions.

Il faut conserver les deux liqueurs dans des flacons à l'émeri placés dans des endroits obscurs et frais, afin qu'elles s'altèrent le moins possible. Dans tous les cas il vaudra mieux, avant chaque nouvelle série d'analyses, vérifier le rapport entre la solution d'hyposulfite et celle d'iode.

Si un liquide renferme de l'iode libre et de l'iode combiné, on détermine d'abord le premier dans un premier essai, d'après la méthode combinée : puis dans une autre portion de substance on dose la quantité totale d'iode. A cet effet on ajoute de l'acide sulfureux jusqu'à décoloration, on précipite par la dissolution d'argent (§ 145. I. a. α .), on fait digérer le précipité avec de l'acide azotique pour enlever le sulfite d'argent qui aurait pu se précipiter, on filtre, etc. — Ou bien on distille avec le perchlorure de fer, comme il est indiqué au § 145. I. b. α .

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 482.

§ 147.

4. Acide cyanhydrique (*).

1. Dosage.

a. *Dosage en poids.* — Si l'on a de l'acide prussique libre en dissolution, on le verse dans un excès d'azotate d'argent, on ajoute un peu d'acide azotique, on laisse déposer sans chauffer et l'on dose le cyanure d'argent précipité soit en le rassemblant sur un filtre pesé, le sachant à 100° et le pesant (§ 113.3), soit en le recueillant sur un filtre non pesé, et en le transformant en argent métallique. Pour faire cette dernière opération, on chauffe au rouge dans un creuset en porcelaine pendant un quart d'heure, ou plus généralement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids (*H. Rose*). Si l'on veut doser de cette façon de l'acide cyanhydrique dans de l'eau de laurier-cerise ou d'amandes amères, on verse d'abord l'excès, mais pas trop considérable, d'azotate d'argent, puis de l'ammoniaque jusqu'à forte réaction alcaline (il n'est pas nécessaire d'en mettre assez pour dissoudre tout le cyanure d'argent), et l'on acidifie *de suite* avec de l'acide azotique. Quand le précipité s'est déposé, on filtre. Ce n'est qu'ainsi que l'on pourra dans ces liquides changer en cyanure d'argent tout le cyanogène (qui s'y trouve partie sous forme d'acide cyanhydrique, partie à l'état de cyanhydrate d'ammoniaque, et surtout à l'état de cyanhydrate de benzaldéhyde (voir *Feldhaus* **). Suivant *Feldhaus*, voici les proportions à employer : pour 100 grammes d'eau d'amandes, environ 1,2 gramme d'azotate d'argent dissous dans la quantité nécessaire d'eau, et 2 à 3 C. C. d'ammoniaque de densité 0,96. — Par précaution on essayera dans une partie du liquide filtré s'il y a bien un excès d'azotate d'argent; dans une autre partie, on verse de l'ammoniaque jusqu'à forte alcalinité, on sature et rend acide avec de l'acide azotique, et s'il se forme un trouble ou un précipité, c'est que tout le cyanhydrate de benzaldéhyde n'a pas été décomposé, et il faut recommencer l'analyse. S'il faut mesurer au moyen d'une pipette un liquide contenant de l'acide cyanhydrique, on placera entre la bouche et l'ouverture de la pipette un tube rempli de chaux sodée en morceaux.

b. *Dosage volumétrique*, d'après *Liebig* (***) . — Si l'on ajoute de la potasse à une solution d'acide cyanhydrique jusqu'à réaction fortement alcaline, puis une dissolution étendue d'azotate d'argent, il ne se forme un trouble permanent de cyanure d'argent ou de chlorure d'argent (si l'on a ajouté à la liqueur quelques gouttes d'une solution de sel marin) que lorsque tout le cyanogène est passé à l'état de cyanure double d'argent et de potassium. La première goutte d'azotate d'argent versée après cette transformation produit un précipité permanent 1 équivalent d'argent dans la solution correspond, d'après cela, à 2 éq. d'acide cyanhydrique ($2.KCy + AgO, AzO^5 = AgCy, KCy +$

(*) *Herapath* a indiqué un procédé colorimétrique fondé sur l'intensité de la coloration d'une solution de sulfocyanure ferrique. (Voir *Journ. f. analyt. Chem.*, LX, 212.)

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 34.

(***) *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXVII, 102.

KO, AzO^s). — Pour les essais on prend la solution normale décime contenant dans 1 litre 10^r,793 d'argent : 1 C. C. correspond donc à 0^r,005408 d'acide prussique. Il faudra prendre de 5 à 10 grammes d'acide prussique officinal, tandis qu'on opérera sur 50 grammes d'eau d'amandes amères. En employant juste 5^r,408 ou 54,08 grammes, le nombre des centimètres cubes de la dissolution d'argent divisé par 10 ou par 100 donne immédiatement la proportion pour 100 d'acide cyanhydrique. Avec l'acide prussique officinal on obtient la dilution convenable en l'étendant de 5 à 8 fois son volume d'eau : il faut aussi ajouter un peu d'eau à l'eau d'amandes amères : si le liquide était trouble, la réaction finale ne serait pas assez nette; il vaut mieux alors procéder par les pesées.

Liebig a comparé les résultats de cette méthode avec ceux du procédé a. en prenant des dissolutions différemment étendues, et les essais ont été très concordants. *Souchay* (*) a obtenu un accord presque complet avec de l'acide cyanhydrique pur étendu : les résultats de l'analyse en poids ont été à ceux du procédé volumétrique comme 100 est à 102, 101, — avec de l'eau d'amandes limpide, comme 100 : 102. *Feldhaus* est arrivé au même résultat. La légère différence en plus que l'on remarque s'explique par le petit excès d'azotate d'argent qu'il faut employer pour produire la réaction finale. Moins l'on emploie de substance, plus cette cause d'erreur disparaît. Il faut ajouter encore qu'avec de l'eau d'amandes renfermant du cyanhydrate d'ammoniaque, de l'ammoniaque est mise en liberté et elle agit pour dissoudre du cyanure d'argent. — La présence de l'acide chlorhydrique ou de l'acide formique ne gêne en rien la réaction. Il faut éviter un trop grand excès de potasse.

S'il fallait doser du cyanure de potassium, on en ferait une dissolution d'une richesse connue et l'on en emploierait un volume mesuré renfermant environ 0^r,1 de sel. Si le sel contenait du sulfure de potassium, avant le dosage on ajouterait une petite quantité de carbonate de plomb récemment précipité et on séparerait le sulfure de plomb par filtration.

c. *Dosage volumétrique* suivant *Fordos* et *Gélis*. — Il repose sur la réaction de l'iode sur le cyanure de potassium indiquée d'abord par *Serullas* et *Wohler* : $KCy + 2I = KI + ICy$. Par conséquent 2 équivalents d'iode (253,7) correspondent à 1 équivalent de cyanogène (26,04), ou à 1 équivalent d'acide cyanhydrique (27,04), ou enfin à 1 équivalent de cyanure de potassium (63,17). On prendra de préférence la dissolution d'iode du § 146. S'il faut doser de l'acide cyanhydrique libre, on ajoute d'abord avec précaution au liquide de la lessive de soude jusqu'à réaction alcaline, on y verse de l'eau de Seltz (de l'eau chargée d'acide carbonique) pour transformer en bicarbonate le léger excès d'alcali, et enfin de la dissolution d'iode jusqu'à ce que le liquide, d'abord incolore, prenne une couleur jaune permanente. — S'il faut doser du cyanure de potassium, on en fait une dissolution d'une richesse connue et l'on emploie un volume renfermant environ 0^r,05 de cyanure. Il faut ici ajouter aussi de l'eau chargée d'acide carbonique. Si le cyanure renfermait du sulfure de potassium, les résultats seraient entachés d'erreur. — Au reste la méthode donne de bons résultats

*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 180

(voir *Souchay : loc. cit.*); on ne peut pas l'appliquer à l'eau d'amandes amères.

II. SÉPARATION DU CYANOGENÈ D'AVEC LES MÉTAUX.

a. Dans les cyanures alcalins.

On les additionne, sans les dissoudre préalablement dans l'eau quand ils sont solides, d'un excès d'une solution de nitrate d'argent, on verse ensuite de l'eau, puis un léger excès d'acide azotique, on laisse déposer sans chauffer et l'on dose le cyanure d'argent comme en I. a. On dose les bases dans le liquide filtré, après avoir éliminé l'excès d'argent.

b. Dans les cyanures métalliques et les cyanures doubles complètement décomposables par l'azotate d'argent et l'acide azotique ou par l'azotate d'argent et l'ammoniaque.

On fait digérer quelque temps, en agitant fréquemment, avec une solution étendue d'azotate d'argent (les cyanures doubles, comme le cyanure double de potassium et de nickel, donnent un mélange de cyanure d'argent et de cyanure de nickel), on ajoute après complète décomposition de l'acide azotique en léger excès et l'on fait digérer à une douce chaleur, jusqu'à ce que le cyanure métallique étranger soit complètement décomposé et que le cyanure d'argent soit devenu bien pur et bien blanc. Alors seulement on filtre après addition d'eau. — Par précaution on essaiera si l'argent métallique, provenant de la calcination prolongée au rouge du cyanure d'argent, est bien exempt des métaux qui étaient unis au cyanogène. — Dans le liquide filtré on dose les autres bases après avoir précipité l'argent avec l'acide chlorhydrique. — Par ce moyen on peut analyser exactement les combinaisons du cyanure de potassium avec les cyanures de nickel, de cuivre et de zinc (*H. Rose*).

W. Weith (*) emploie pour décomposer beaucoup de composés cyanogénés, par exemple, le prussiate jaune, le bleu de Prusse, même le cobaltocyanure de potassium, une dissolution d'azotate d'argent dans l'ammoniaque. On fait digérer dans un tube fermé à 100° (avec le cobaltocyanure de potassium il faut chauffer à 150°) pendant 4 à 5 heures, on fait chauffer légèrement le contenu du tube dans une capsule, jusqu'à ce que les cristaux de cyanure double d'argent et d'ammoniaque soient dissous, on sépare par filtration l'oxyde précipité, on le lave avec de l'ammoniaque et dans le liquide filtré étendu d'eau, on précipite le cyanure d'argent avec l'acide azotique. — Quant à l'oxyde insoluble éliminé, il faut se rappeler que le peroxyde de fer est toujours mélangé avec de l'argent métallique.

c. Dans le cyanure de mercure.

On précipite la dissolution aqueuse avec de l'acide sulfhydrique et l'on dose d'après le § 118. 3. le sulfure de mercure, qui se laisse très facilement sé-

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 379.

parer par filtration, quand on a soin d'ajouter un peu d'ammoniaque ou d'acide chlorhydrique. Quand la combinaison est à l'état solide, le cyanogène se dose dans une autre portion de la substance en la calcinant avec de l'oxyde de cuivre, en recueillant et séparant l'azote et l'acide carbonique (Voir *Analyse organique élémentaire*).

H. Rose et *Finkener* (*), après de longues recherches, sont parvenus à trouver un procédé pour doser exactement le cyanogène dans les dissolutions de cyanure de mercure. On ajoute à cette solution de l'azotate de zinc dissous dans de l'ammoniaque. Pour 1 partie de sel de mercure il faut environ 2 parties de sel de zinc. Au liquide limpide on ajoute peu à peu de l'acide sulfhydrique en dissolution aqueuse, jusqu'à ce que l'addition d'une nouvelle quantité d'hydrogène sulfuré donne un précipité tout à fait blanc de sulfure de zinc. Le précipité, qui est un mélange de sulfure de mercure et de sulfure de zinc, se dépose très bien. Au bout d'un quart d'heure on filtre et on lave avec de l'ammoniaque faible. Dans le liquide filtré il y a du cyanure de zinc dissous dans l'ammoniaque avec de l'azotate d'ammoniaque. On ne sent pas l'odeur d'acide prussique, il n'y a donc pas à craindre qu'il se perde par évaporation. On verse dans ce liquide de l'azotate d'argent, puis de l'acide sulfurique étendu jusqu'à ce que celui-ci domine. Le cyanure d'argent est d'abord lavé par décantation, puis chauffé avec une solution de nitrate d'argent pour le débarrasser d'un peu de cyanure de zinc qui s'est précipité avec lui; enfin on filtre, on lave et l'on dose d'après le § 147. I. a. On peut ensuite dissoudre dans l'eau régale les sulfures formés et précipiter le mercure à l'état de protochlorure d'après le § 118. 2. — Les résultats analytiques donnés par *H. Rose* sont très exacts.

d. *Dans les combinaisons qui peuvent être décomposées par le bioxyde de mercure par la voie humide.*

Beaucoup de cyanures simples et de cyanures doubles, qu'ils aient les caractères du cyanure double de potassium et de nickel, ou ceux des combinaisons analogues au ferrocyanure ou au ferricyanure (mais pas les composés cobaltocyaniques), peuvent, comme on le sait, être complètement décomposés par leur ébullition dans de l'eau avec du bioxyde de mercure : tout le cyanogène se transforme en cyanure de mercure et les métaux restent à l'état d'oxydes.

H. Rose a montré qu'on pouvait facilement analyser de cette façon les bleus de Prusse, le ferrocyanure et le ferricyanure de potassium.

On fait bouillir avec de l'eau et un excès d'oxyde de mercure pendant quelques minutes, jusqu'à décomposition complète : on ajoute de l'acide azotique par petites portions jusqu'à ce qu'on ait fait presque complètement disparaître la réaction alcaline, on filtre, on lave avec de l'eau chaude, on dessèche le précipité, on le chauffe au rouge devant une cheminée qui tire bien, en élevant graduellement la température, et l'on pèse le peroxyde de fer qui reste. Dans le liquide filtré on dose le cyanogène d'après c. et dans le liquide séparé par la filtration du cyanure d'argent on pourra déterminer la potasse, s'il y en a.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, 1, 283

e. *Dosage des métaux dans les cyanures par la décomposition et la volatilisation du cyanogène.*

Parmi les agents qu'on peut employer pour décomposer complètement les cyanures et en particulier aussi les cyanures doubles, *H. Rose* en recommande surtout trois : l'acide sulfurique concentré, le sulfate de bioxyde de mercure et le chlorhydrate d'ammoniaque. Les azotates sont moins convenables à cause de la vivacité de la réaction.

α. *Décomposition par l'acide sulfurique.* — Tous les cyanures, simples ou doubles sont complètement décomposés et transformés en sulfates ou en oxydes, si, après les avoir réduits en poudre, on les chauffe dans une capsule en platine, ou dans un creuset en platine assez spacieux, avec un mélange de 3 parties d'acide sulfurique concentré et une partie d'eau, jusqu'à ce que tout l'excès d'acide ait été chassé. La masse qui reste ne renferme plus du tout de cyanogène. On la dissout dans de l'eau, en ajoutant de l'acide chlorhydrique, s'il le faut, puis on dose les oxydes métalliques d'après les méthodes convenables. Ce procédé n'est pas applicable au cyanure de mercure, parce qu'un peu de sulfate de mercure se volatilise avec l'acide sulfurique.

β. *Décomposition par le sulfate de bioxyde de mercure.* — Parmi les composés de mercure et d'acide sulfurique, ceux qui conviennent le mieux sont le sulfate neutre et le sulfate basique (ou turbith minéral). On mélange la combinaison avec 6 parties de ce dernier, on chauffe graduellement dans un creuset de platine, à la fin on maintient au rouge jusqu'à ce que tout le mercure soit volatilisé et que le creuset ne change plus de poids. S'il y a des alcalis, on ajoute de temps en temps, à la fin de la calcination, un peu de carbonate d'ammoniaque pour ramener les bisulfates à la neutralité. Souvent, comme par exemple avec le prussiate jaune, on peut analyser le résidu tout simplement en le traitant par l'eau, qui dissout le sulfate de potasse et laisse intact le peroxyde de fer. Les analyses de contrôle donnent de très bons résultats.

γ. *Décomposition par le chlorhydrate d'ammoniaque.* — On mélange la substance avec deux ou trois fois son poids de sel ammoniac et l'on calcine au rouge dans un courant d'hydrogène (appareil de la figure 79, page 213). L'eau enlève au résidu le chlorure alcalin et laisse le métal réduit. Cette méthode est surtout bonne pour l'analyse du cyanure double de potassium et de nickel et pour celui de cobalt : elle est moins bonne pour les cyanures de fer, parce que le fer réduit retient toujours du charbon.

Lorsqu'on applique une des méthodes e., il faut toujours doser l'azote et le carbone (le cyanogène) d'après le procédé des analyses organiques élémentaires, si la détermination du cyanogène par différence n'est pas suffisante.

f. *Dosage des alcalis, surtout de l'ammoniaque, dans les ferrocyanures solubles.*

A la dissolution bouillante on ajoute un léger excès de chlorure de cuivre, on sépare par filtration le ferrocyanure de cuivre, on débarrasse le liquide filtré du cuivre au moyen de l'acide sulfhydrique et l'on y dose les alcalis

(*Reindel**). — On peut obtenir le même résultat avec les alcalis fixes en calcinant avec de l'hyposulfite de baryte (*Fröhde***).

g. Dosage volumétrique des ferrocyanures et des ferricyanures.

α. D'après *E. de Haen*. — Ce procédé, trouvé dans mon laboratoire, repose sur le fait simple qu'une dissolution de ferrocyanure additionnée d'acide sulfurique (dans laquelle par conséquent on peut admettre qu'il y a de l'acide ferrocyanhydrique en liberté) passe à l'état de ferricyanure correspondant par l'action du permanganate de potasse. Si l'on opère cette transformation dans un liquide très étendu, qui contienne environ 0^{sr},2 de prussiate jaune dans 100 à 200 C. C., la fin de la réaction est indiquée parce que la dissolution, d'abord jaune pur, devient jaune rougeâtre, et ce changement de nuance est net et facile à saisir (***) .

Il faut deux liquides titrés, savoir :

1° Une dissolution de ferrocyanure de potassium pur ;

2° Une dissolution de permanganate de potasse.

On prépare la première en dissolvant dans de l'eau 20 grammes de prussiate jaune cristallisé, tout à fait pur et sec, de façon à faire 1 litre : chaque centimètre cube contient 20 milligrammes de sel. — On prend la seconde d'une concentration telle que pour 10 C. C. de la solution de prussiate il ne faille pas tout à fait une burette entière de caméléon.

Pour fixer la valeur de la dissolution de caméléon par rapport au ferrocyanure de potassium, on prend avec une petite pipette 10 C. C. de la dissolution de prussiate (contenant 0^{sr},200 de sel), on les étend avec 100 à 200 C. C. d'eau, on acidule avec de l'acide sulfurique, on pose le vase sur une feuille de papier blanc et l'on verse goutte à goutte la solution de caméléon, jusqu'à ce que l'apparition de la teinte jaune rouge indique la fin de l'opération (****). En répétant l'expérience plusieurs fois, on arrive à des résultats parfaitement concordants. Cet essai, facile à faire, doit se recommencer avant chaque série d'analyses, si l'on a des raisons pour croire que le titre du caméléon a pu changer. — Si l'on ajoute à la solution de ferrocyanure acidifiée avec de l'acide sulfurique une trace d'une solution étendue de perchlorure de fer, de façon à produire une teinte vert-bleuâtre, la fin de l'opération se reconnaît facilement, parce que la coloration disparaît aussitôt que tout le ferrocyanure est transformé en ferricyanure (*Gintl. ******).

S'il faut faire l'essai d'un prussiate du commerce, on en dissout 5 grammes dans 250 C. C. et l'on opère comme plus haut sur 10 C. C. de la dissolution. Si en prenant le titre du caméléon on a trouvé qu'il en fallait 20 C. C. pour 10 C. C. de prussiate pur, et si maintenant on n'a employé que 19 C. C.,

(*) *Journ. prakt. Chem.*, LXV, 452.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 181.

(***) Au lieu du caméléon, on peut aussi employer une dissolution de chromate de potasse, que l'on ajoute jusqu'à ce qu'une goutte de perchlorure de fer ne colore plus en vert ou en bleu, mais en brun. *E. Meyer (Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 508).

(****) Pour s'assurer au commencement, quand on ne croit pas pouvoir s'en rapporter au changement de couleur, que l'opération est terminée, on peut mettre sur une assiette une goutte du liquide avec une goutte de perchlorure de fer, et il ne doit pas y avoir de coloration bleue.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, 446.

la proportion $20 : 0,200 = 19 : x$ nous donnera la quantité de prussiate pur contenu dans $0^{\text{r}},200$ du prussiate essayé. — On peut encore s'épargner ce petit calcul en étendant la dissolution de caméléon de façon que 50 C.C. correspondent juste à $0^{\text{r}},200$ de ferrocyanure pur : le nombre de demi-centimètres cubes donne de suite la proportion en centièmes.

Au lieu de fixer le titre du caméléon avec du prussiate jaune, ce que toutefois je préfère, on peut employer une des méthodes du § 112. 2., en remarquant que 2 équivalents de prussiate jaune avec son eau de cristallisation = 442,76, 2 équivalents de fer = 56 dissous à l'état de protoxyde, et 1 équivalent d'acide oxalique calculé avec son eau d'hydratation et de cristallisation = 63, sont tous trois équivalant pour la solution de caméléon.

Si l'on veut appliquer la méthode aux ferricyanures solubles, on les ramène à l'état de ferrocyanures, on acidule et l'on opère comme plus haut. Pour faire la réduction on ajoute à un poids déterminé du ferricyanure un excès de lessive de potasse ou de soude, on fait bouillir et l'on ajoute, peu à peu et par petites portions, une dissolution concentrée de sulfate de protoxyde de fer jusqu'à ce que la couleur du précipité paraisse noire, indice qu'il est formé d'oxyde magnétique. On étend alors pour faire 300 C.C., on mélange, on filtre et l'on fait les essais sur 50 ou 100 C.C. du liquide. L'erreur provenant du volume occupé par le précipité est si faible, qu'on peut la négliger. — Suivant *Gintl.* (*loc. cit.*) on atteint encore plus simplement le but en mettant quelques morceaux d'amalgame de sodium gros comme des pois dans la solution neutre ou alcaline contenue dans un vase plus haut que large. Au bout de 10 minutes la réduction est achevée, sans qu'on ait à l'aider par la chaleur.

Si les ferro ou ferricyanures sont insolubles, mais s'ils sont complètement décomposés par la lessive bouillante de potasse, comme cela arrive le plus généralement, on en fait bouillir un poids connu avec de la potasse, on ajoute du sulfate de protoxyde de fer dans le cas où il y aurait du ferricyanure, puis on opère exactement comme plus haut.

β. Suivant *E. Lenssen.* — Pour doser le ferricyanure on peut opérer encore de la manière suivante, trouvée également dans mon laboratoire et qui repose sur ce fait que, si l'on met en présence du ferricyanure de potassium une dissolution d'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique concentré, il se dépose 1 équivalent d'iode (126,85) pour chaque équivalent de prussiate rouge (529,63) : $\text{II}^{\text{r}}\text{Cy}^{\text{r}}\text{Fe}^{\text{r}} + \text{III} = 2(\text{II}^{\text{r}}\text{Cy}^{\text{r}}\text{Fe}) + \text{I}$. Si donc, d'après le § 146, on dose la quantité d'iode mis en liberté, on en déduira la quantité de prussiate rouge. Dans quatre essais *Lenssen* a trouvé : 99,22—101,7—102,1—100,5 au lieu de 100. — Il faut étendre la liqueur aussitôt après l'addition de l'acide chlorhydrique. — *C. Mohr* (*) a obtenu des résultats encore plus exacts en empêchant la formation de l'acide ferrocyanhydrique par une addition de sulfate de zinc, qui produit du ferrocyanure de zinc que l'iode ne décompose pas. Suivant lui, on ajoute à la dissolution étendue du ferricyanure de l'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique en léger excès, puis un excès d'une solution de sulfate de zinc bien exempt de fer, on neu-

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CV, 62.

tralise l'acide libre avec du bicarbonate de soude en léger excès et l'on dose l'iode éliminé d'après le § 146.

γ. Pour doser le prussiate jaune dans les bains de teinture, qui renferment des matières organiques ne permettant pas l'emploi du caméléon, *H. Rheineck* (*) fait usage d'un procédé qui repose sur ce fait que, si l'on verse une solution de peroxyde de fer dans une solution de ferrocyanure de potassium, additionnée ou non d'un acide minéral, on n'aura un précipité floconneux bleu de Prusse, suspendu au milieu d'un liquide clair et incolore, que lorsque tout le ferrocyanure sera juste précipité : auparavant le liquide forme une solution claire au commencement, qui devient bleue et trouble. — Dès lors, en versant dans des volumes égaux d'une solution de prussiate jaune pur de force connue et du bain de teinture à essayer une seule et même dissolution de sel de fer au maximum jusqu'à ce que la coagulation soit complète, c'est-à-dire jusqu'à la formation du précipité floconneux, on peut calculer facilement la quantité inconnue de ferrocyanure, car elle est proportionnelle à la quantité de sel de fer employée et la force de la dissolution de ce dernier est donnée par son action sur le prussiate pur.

δ. Suivant *E. Bohlig* (**). — S'il fallait doser le prussiate jaune dans un liquide qui renfermerait en même temps du sulfocyanure de potassium, par exemple dans la lessive brute des fabriques de prussiate, la méthode donnée en α. ne pourrait pas s'appliquer, parce que l'acide sulfocyanhydrique réduit aussi l'acide permanganique. — Dans ce cas, on pourra employer le procédé suivant, qui repose sur la précipitation du ferrocyanogène par la dissolution de sulfate de cuivre et qui a une exactitude suffisante pour les besoins de l'industrie. On dissout 10 grammes de sulfate de cuivre pur dans 1 litre et d'autre part 4 grammes de prussiate jaune pur et cristallisé également pour faire un litre. — Dans 50 C.C de la dernière solution, qui renferment par conséquent 0^{rs},2 de ferrocyanure de potassium, on fait couler de la solution de cuivre renfermée dans une burette jusqu'à précipitation complète du ferrocyanogène. Pour reconnaître exactement si le point est atteint, on plonge de temps en temps dans le liquide rouge-brun une bandelette de papier à filtrer, qui, retenant à sa surface le précipité de ferrocyanure de cuivre, s'imbibe du liquide clair. Au commencement la partie humide du papier touchée avec une dissolution de perchlorure de fer se colore en bleu foncé, mais peu à peu la réaction s'affaiblit et finit par ne plus se produire. On connaît par là la valeur de la solution de cuivre par rapport au ferrocyanure et l'on peut se servir de cette dissolution de cuivre pour doser dans des liquides le prussiate jaune qu'ils contiennent. — S'il y avait des sulfures alcalins, il faudrait d'abord les éliminer en faisant bouillir avec du carbonate de plomb. Après avoir enlevé le sulfure de plomb par filtration, on acidule avec de l'acide sulfurique étendu et l'on titre.

(*) *Chem. Centralbl.*, 1871, p. 778.

(**) *Polytech. Notizblatt.*, XVI, 81.

§ 148.

3. Acide sulfhydrique.

I. DOSAGE.

S'il faut doser l'hydrogène sulfuré dans un *mélange gazeux*, recueilli sur le mercure (*), on l'absorbe avec une boule forinée de 2 parties en poids de phosphate de plomb ordinaire précipité et 5 parties de gypse calciné. On fait avec ce mélange et de l'eau une bouillie épaisse, que l'on comprime autour du bout d'un fil de platine au moyen d'un moule à balles. Les boules desséchées à 100° sont trempées dans de l'acide phosphorique concentré et sont alors prêtes pour l'usage (*Ludwig* **).

S'il faut doser l'acide sulfhydrique en *dissolution dans l'eau*, on emploiera une des méthodes suivantes.

a. Le dosage de l'acide sulfhydrique par l'iode a été employé pour la première fois par *Dupasquier*. Il faisait usage d'une dissolution alcoolique d'iode. Mais comme peu à peu elle perd de sa valeur par suite de l'action de l'iode sur l'alcool, on lui préfère maintenant une dissolution d'iode dans de l'iodure de potassium. La décomposition a lieu suivant l'équation $SH + I = S + HI$: 1 équivalent d'iode (126,85) correspond à 1 équivalent d'acide sulfhydrique (17). Toutefois, d'après *Bunsen*, cela n'est exact qu'autant que la proportion d'acide sulfhydrique dans le liquide ne dépasse pas 0,04 pour 100. C'est pourquoi, quand un liquide sera plus riche que cela, il faudra d'abord l'étendre avec de l'eau bouillie, qu'on aura laissée refroidir à l'abri du contact de l'air.

Pour mesurer de grandes quantités d'acide sulfhydrique on pourra faire usage de la solution d'iode préparée au § 146 ; pour les dissolutions faibles de gaz sulfuré, par exemple pour les eaux minérales, on prendra une solution d'iode cinq fois plus faible, qui par conséquent renfermera environ 0^{sr},001 d'iode par centimètre cube.

Pour obtenir des résultats exacts, il faut conduire l'expérience avec certaines précautions. On mesure d'abord ou l'on pèse une certaine quantité de l'eau sulfureuse, on l'étend, si c'est nécessaire, ainsi que nous l'avons dit, on ajoute un peu d'empois d'amidon étendu, et enfin en agitant toujours on fait couler dans l'eau la dissolution d'iode jusqu'à coloration bleue permanente. On obtient ainsi le rapport entre la dissolution d'iode et l'eau sulfureuse, mais seulement d'une manière approximative. Supposons que pour 220 C.C. d'eau sulfureuse nous ayons employé 12 C.C. d'une solution d'iode, qui contenait 0^{sr},000918 d'iode dans 1 C.C. (**). On met alors dans un ballon la quantité de dissolution d'iode qui sera presque nécessaire pour un second essai, on y fait couler (****) la quantité d'eau sulfureuse mesurée ou pesée d'avance ou qu'on mesurera plus tard, on ajoute au liquide limpide l'empois d'amidon, puis

(*) Il faut éviter de laisser trop longtemps en contact avec le mercure, parce qu'il se ferait un peu de sulfure.

(**) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXII, 53.

(***) Ces nombres sont ceux que j'ai obtenus dans l'analyse de l'eau de Weilbach.

(****) Voir Exp., n° 82.

la solution d'iode jusqu'à coloration bleue. On évite ainsi la perte d'acide sulfhydrique par évaporation et par oxydation. — Dans l'expérience citée plus haut et recommandée, il fallut 16,26 C.C. de solution d'iode pour 256 C.C. d'eau, ce qui pour 220 C.C. d'eau ferait 13,9 C.C. d'iode, c'est-à-dire 1,9 C.C. de plus qu'en ne prenant pas de précaution. — Malgré cela encore on ne peut pas regarder l'expérience comme terminée et exacte, lorsqu'on opère avec des dissolutions d'iode aussi étendues : il faut chercher combien de cette dernière est nécessaire pour communiquer la coloration bleue finale de l'analyse à un même volume d'eau exempte d'acide sulfhydrique, ayant la même température (*) et pour ainsi dire la même constitution (**) que l'eau essayée. On retranchera ensuite ces centimètres cubes de ceux trouvés dans l'analyse. Dans le cas cité plus haut, il faudrait retrancher 0,5 C.C. des 16,26 C.C. trouvés d'abord. En opérant comme nous venons de l'indiquer, les résultats sont parfaitement d'accord et exacts (Exp. n° 82).

b. Méthode de *Fr. Mohr* légèrement modifiée. — On verse le liquide contenant de l'acide sulfhydrique dans un léger excès d'une dissolution d'arsénite de soude, dont on connaît la force par rapport à la dissolution d'iode (§ 127. 5. a.) et l'on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la réaction soit franchement acide. On étend d'eau pour faire 300 C.C., on filtre à travers un filtre sec, on s'assure dans une petite portion du liquide avec de l'acide sulfhydrique que la liqueur contient encore de l'acide arsénieux, et alors dans 100 C.C., après avoir ajouté du bicarbonate de soude en poudre, on dose le reste de l'acide arsénieux. On multiplie par 3 (puisqu'on n'a opéré que sur 100 C.C. de liquide) le volume d'iode employé, on retranche le résultat du volume d'iode correspondant à la quantité d'acide arsénieux mis en contact avec l'eau sulfureuse, et la différence fait connaître la quantité d'iode qui a servi à décomposer l'acide sulfhydrique. Il faut faire attention dans le calcul que maintenant 2 équivalents d'iode correspondent à 3 équivalents de IIS; car d'une part 1 équivalent ArO^3 décompose 3 IIS pour faire ArS^3 et 3 HO, et d'autre part exige 2 équivalents d'iode pour se transformer en acide arsénique.

On ne pourrait pas analyser de cette façon des dissolutions très étendues d'acide sulfhydrique, parce que d'abord le sulfure d'arsenic ne se déposerait qu'au bout d'un temps fort long et ensuite il y en aurait toujours une petite portion qui resterait en dissolution (***) .

c. On fait agir la solution aqueuse d'acide sulfhydrique sur un excès de la dissolution d'arsénite de soude, on ajoute de l'acide chlorhydrique, on laisse déposer et l'on dose le sulfure d'arsenic d'après le § 127. 4. Avec des eaux assez sulfureuses, les résultats sont exacts (Exp. n° 82); mais si la proportion d'hydrogène sulfuré est minime, les résultats sont trop faibles parce qu'un peu de sulfure d'arsenic se dissout. Dans les analyses des eaux de Weilbach cette

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CII, 186.

(**) Dans le cas où l'eau à essayer renfermerait du bicarbonate de soude, je recommande de mettre aussi de ce sel dans l'eau qui servira à faire la contre-épreuve, car la présence de ce sel a de l'influence sur la production de la réaction finale.

(***) De l'eau qui contenait 0,003 HS par litre, traitée par une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique, ne donna qu'au bout de 12 heures un précipité qu'on ne pouvait pas filtrer.

méthode m'a donné 0,006621 et 0,006604 pour 1000, tandis que l'eau prise au même moment à la source a fourni avec l'iode 0,007025 de HS pour 1000. Au lieu d'acide arsénieux on peut précipiter avec de l'acétate de cuivre additionné d'un peu d'acide acétique, ou avec la dissolution d'argent, et doser le soufre à l'état de sulfate de baryte (§ 148). II dans le sulfure de cuivre séparé par filtration, ou bien doser l'argent à l'état métallique dans le sulfure d'argent. Avec le sel de cuivre les résultats obtenus avec des liquides très étendus sont parfois un peu trop faibles; nous ne pouvons pas dire s'il en est de même avec le sulfure d'argent, parce que nous n'avons pas d'expérience à ce sujet. Comme dissolution d'argent, *Lyte* (*) recommande le chlorure d'argent dissous dans de l'hyposulfite de soude, additionné de quelques gouttes d'ammoniaque.—Si, comme l'a fait *Lyte* dans une analyse d'eau renfermant du sulfate de protoxyde de fer, on emploie du sulfate de plomb récemment précipité pour enlever l'acide sulfhydrique, on se débarrassera de l'excès de sulfate après la filtration et le lavage en épuisant le précipité avec une solution chaude d'acétate d'ammoniaque, on transformera le sulfure de plomb qui reste en sulfate avec l'acide azotique, etc., et l'on pèsera.

Pour les eaux minérales, la méthode a. est toujours préférable, si son exactitude n'est pas diminuée par la présence des hyposulfites.

d. Si l'acide sulfhydrique se dégage à l'état gazeux, on l'amène, s'il est en assez grande quantité, dans plusieurs tubes en U dont les branches à boule (*fig.* 96, page 400) renferment une dissolution d'arsénite de soude, puis au sortir du dernier tube en U on fait passer encore le gaz dans un dernier tube rempli de pierre ponce imbibée d'une solution de soude: on mélange à la fin tous les liquides et l'on opère suivant b. ou c.—S'il faut au contraire doser de très petites quantités d'acide sulfhydrique mêlées à une grande proportion d'air, on fait arriver le mélange gazeux en petites bulles dans un volume connu d'une dissolution titrée d'iode dans l'iodure de potassium, contenue dans un long tube en verre incliné et abrité de l'action directe du soleil. En cherchant avec l'hyposulfite de soude la quantité d'iode qui reste (§ 146), on conclut par différence le poids d'iode transformé en acide iodhydrique par l'acide sulfhydrique et par conséquent on connaît ce dernier. On mesure le volume du gaz analysé en l'amenant dans le réactif à l'aide d'un aspirateur et en jugeant le volume d'eau écoulée. La disposition de l'appareil est la même que pour doser l'acide carbonique dans l'air: toutefois pour le dosage de l'acide sulfhydrique, il ne faut pas prolonger par un tube en caoutchouc le tube étroit qui amène le gaz dans le tube à absorption.

D'après mes propres expériences on peut aussi très bien doser de petites ou de grandes quantités d'acide sulfhydrique en mesurant l'augmentation de poids des tubes d'absorption. Il faut avoir soin seulement que le mélange gazeux renfermant l'hydrogène sulfuré soit complètement débarrassé de son eau, en passant d'abord dans un tube à chlorure de calcium. Pour arrêter l'acide sulfhydrique on prend des tubes en U qui renferment sur les 5/6 de la pierre ponce imbibée de sulfate de cuivre et sur 1/6 (à l'extrémité de sortie) du chlorure de calcium. Voici comment on prépare la pierre ponce. On en met des morceaux gros comme des pois dans une petite capsule en porce-

(*) *Compt. rend.*, XLIII, 765.

laine, on les arrose avec une dissolution concentrée et chaude de 50 à 35 grammes de sulfate de cuivre, on dessèche la masse en la remuant constamment, on place la capsule dans l'étuve à air ou à huile et on l'y maintient environ quatre heures entre 150° et 160°. Un tube contenant à peu près 14 grammes de ponce cuivreuse absorbe environ 0,2 d'acide sulfhydrique. Pour plus de sûreté, on mettra deux pareils tubes dans l'appareil. Si la ponce est moins desséchée, elle absorbe bien moins d'hydrogène sulfuré ; si elle l'est trop, jusqu'à dégagement de l'eau d'hydratation, il y a décomposition de l'acide sulfhydrique et formation d'acide sulfureux. — Je me borne à ces courtes indications, parce que nous reviendrons à cette question à propos de l'analyse des soudes brutes, dans le chapitre des applications.

Enfin on peut encore doser de petites quantités d'acide sulfhydrique mélangé à d'autres gaz, en faisant passer le mélange gazeux dans de l'eau bromée, qui transforme le soufre en acide sulfurique. (Voir H. A. 2.)

II. SÉPARATION ET DOSAGE DU SOUFRE DANS SES COMBINAISONS AVEC LES MÉTAUX.

A. Méthodes basées sur la transformation du soufre en acide sulfurique.

1. Méthodes par la voie sèche.

a. *Oxydation par les azotates alcalins* (applicable à tous les sulfures). — Si les sulfures ne perdent pas de soufre par la chaleur, on mélange la substance en poudre et pesée avec 5 parties de carbonate de soude déshydraté et 4 parties d'azotate de potasse : on fait le mélange avec une baguette en verre qu'on nettoie avec du carbonate de soude. On chauffe dans un creuset en platine ou en porcelaine (qui sera toutefois un peu attaqué), en élevant graduellement la température jusqu'à la fusion (*), que l'on maintient quelque temps, on laisse refroidir, on chauffe le résidu avec de l'eau, on filtre, on fait bouillir le résidu avec une solution de carbonate de soude pur (pour enlever aussi complètement que possible le reste d'acide sulfurique), on filtre, on lave, on débarrasse le liquide filtré de tout l'acide azotique en évaporant à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique pur et enfin l'on dose suivant le § 132 l'acide sulfurique provenant de la transformation du soufre (**). Quant au résidu insoluble, métal, oxyde ou carbonate, on peut soit le peser directement, soit l'analyser suivant les circonstances. — En présence du plomb, on fait passer dans la dissolution de la masse fondue, avant sa filtration, un courant d'acide carbonique, pour précipiter la petite quantité d'oxyde de plomb qui se dissout dans le liquide alcalin. — Si par l'action de la chaleur les sulfures perdaient du soufre, on les mélangerait, après les avoir réduits en poudre fine, avec 4 parties de carbonate de soude, 8 parties de salpêtre et 24 parties de sel marin pur et parfaitement desséché, puis on opérerait comme il vient d'être dit.

(*) Si l'on chauffe avec du gaz de l'éclairage sulfuré, l'acide sulfurique dans la masse fondue peut être augmenté d'une quantité préjudiciable à la rigueur de l'analyse (*Price, Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 483). Si l'on fond dans un creuset en platine, il ne faut pas élever la température plus qu'il n'est nécessaire, sans quoi le creuset serait attaqué d'une façon appréciable.

(**) Voir la note 13 à la fin du volume.

b. *Oxydation par le chlorate de potasse.* — On revient à l'oxydation du soufre par un mélange de chlorate de potasse et de carbonate de soude. Ce procédé a l'avantage que l'acide sulfurique qui est dans la masse fondue

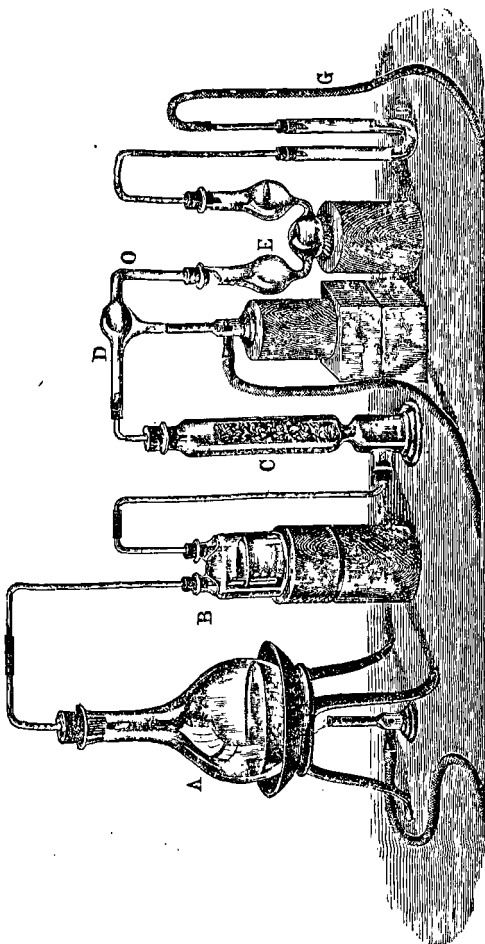


Fig. 98.

se laisse bien mieux précipiter à l'état de sulfate de baryte que lorsqu'il y a des azotates en présence, mais il offre le danger que certains sulfures, par exemple le fahlerz, le sulfure d'antimoine (*), produisent une violente explosion, au moins avec le mélange qu'on emploie ordinairement, savoir :

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CVII. 128.

1 partie de sulfure, 3 parties de chlorate de potasse et 3 parties de carbonate de soude (ou 4 parties du mélange des carbonates de potasse et de soude) : cela n'arrive pas, il est vrai, avec d'autres sulfures. En outre, avec certains sulfures, comme la pyrite de fer, la pyrite de cuivre, la décomposition n'est pas complète (*Fr. Mohr*). — Il faut donc employer le chlorate de potasse avec beaucoup de circonspection. — *H. Rose* recommande de prendre, pour 1 partie de la substance, 6 à 8 parties de carbonate de soude et 1 partie de chlorate de potasse (*).

c. *Oxydation par le chlore gazeux* (suivant *Berzélius* et *H. Rose*, méthode convenable surtout pour les sulfures à composition complexe). — On fait usage de l'appareil ci-dessus (*fig. 98*) ou de tout autre analogue, en évitant autant que possible l'emploi du caoutchouc vulcanisé. On ne prendra donc que des bouchons en liège, et l'on réunira les bouts de tubes en les faisant se toucher bien serrés.

A est l'appareil à dégagement du chlore (**). B contient de l'acide sulfurique concentré, C du chlorure de calcium. Le tube à boule D (dont la partie rectiligne doit être assez étroite et que l'on inclinera légèrement pour éviter le retour en arrière des vapeurs épaisses des chlorures volatils) renferme la substance à décomposer, qui a été préalablement pesée. E est un récipient contenant de l'eau (ou bien, en présence de l'antimoine, une dissolution d'acide tartrique dans de l'acide chlorhydrique étendu); F est un tube en U contenant aussi un peu d'eau, et enfin G est un tube qui conduit le gaz dans un ballon plein de chaux humide.

Quand l'appareil est préparé, on pèse le corps à analyser dans un petit tube en verre étroit, fermé à un bout, et l'on introduit cette substance dans la boule D, en prenant la précaution de ne pas salir les tubes latéraux de

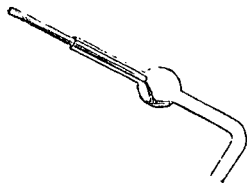


Fig. 99.

la boule (*fig. 99*). L'appareil étant plein de chlore, on réunit D à C et on laisse d'abord le chlore agir à froid. Lorsqu'il ne se produit plus de changement et que le récipient E est tout à fait rempli de chlore, on chauffe la boule D très doucement et l'on a soin, en chauffant aussi le tube O, qu'il ne s'obstrue pas par suite de la sublimation de quelques chlorures volatils. — Le sulfure est complètement décomposé par le chlore, les métaux se transfor-

ment en chlorures qui restent en partie dans la boule et en partie passent dans le récipient E, s'ils sont volatils, comme le chlorure d'antimoine, le chlorure d'arsenic, le bichlorure de mercure : le soufre se combine au chlore pour faire du chlorure de soufre qui coule dans le récipient E. Au contact de l'eau ce chlorure se décompose d'abord en acide chlorhydrique et en acide hyposulfureux avec dépôt de soufre. L'acide hyposulfureux à

(*) Voir la note 14 à la fin du volume.

(**) On fait un mélange intime de 18 p. de sel marin et 15 p. de peroxyde de manganèse finement pulvérisé, on verse dessus, en une seule fois, un mélange complètement refroidi de 45 p. d'acide sulfurique anglais et 21 p. d'eau. Quand on a bien agité, le dégagement de chlore commence très régulièrement, et quand il se ralentit, on le ranime en chauffant doucement.

son tour se dédouble en soufre et acide sulfureux qui se transforme en acide sulfurique sous l'action de l'eau de chlore de E. Le résultat final est donc de l'acide sulfurique et plus ou moins de soufre. Comme le dépôt de soufre rend difficile le traitement ultérieur du contenu du récipient, on cherche

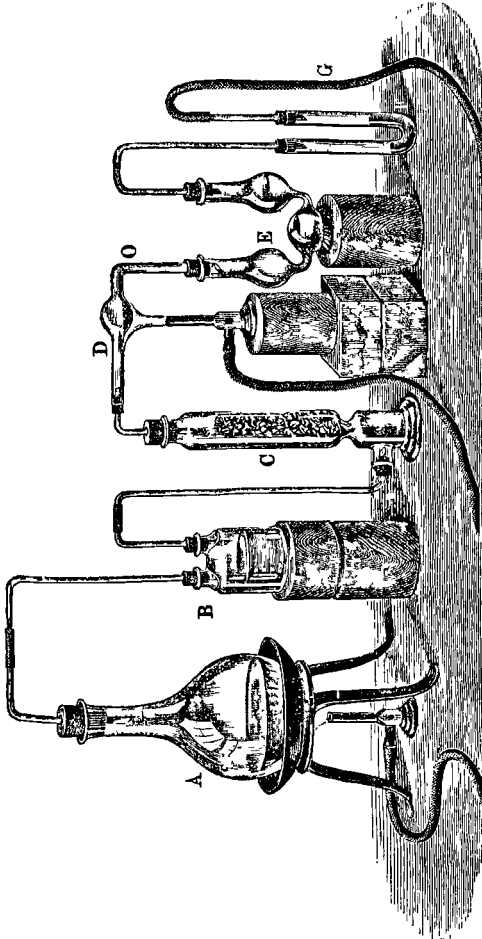


Fig. 100.

à éviter ce dépôt autant que possible, et cela en chauffant lentement, de façon qu'il ne vienne jamais que peu de chlorure de soufre à la fois dans le liquide de E complètement saturé de chlore. L'opération est terminée quand il ne distille plus rien de la boule, sauf du perchlorure de fer lorsqu'il y a de ce métal, mais dont on n'a pas besoin d'attendre la volatilisation complète.

— On chauffe alors le tube à boule de D vers O, pour faire arriver en E, ou tout au moins au bout du tube à boule, tout le chlorure de soufre et les chlorures métalliques. On laisse un instant l'appareil abandonné à lui-même, on coupe le tube au-dessous de la courbure O et l'on ferme la partie coupée, au moins quand il y a des chlorures volatils à l'extrémité inférieure du tube O, avec un bout de tube de verre fermé en bas à la lampe. On abandonne tout pendant 24 heures, afin que les chlorures volatils, absorbant pendant ce temps de l'humidité, se dissolvent ensuite sans dégagement de chaleur : on dissout les chlorures qui sont au bout du tube avec de l'acide chlorhydrique étendu, on réunit ce liquide à ceux des tubes E et F, on chauffe très légèrement pour chasser le chlore libre et on laisse reposer jusqu'à ce que le soufre séparé, qui semblait liquéfié, soit complètement solidifié. On le sépare sur un filtre pesé, on le sèche et on le pèse. On précipite le liquide filtré avec du chlorure de baryum (§ 132) et l'on a ainsi la quantité de soufre oxydé à l'état d'acide sulfurique. — Dans le liquide séparé par filtration du sulfate de baryte, qui renferme, outre l'excès de chlorure de baryum, les chlorures métalliques volatils, on sépare et l'on dose ceux-ci d'après les méthodes qui seront indiquées au cinquième chapitre.

Quant aux chlorures restés dans le tube à boule, on pourra ou les peser tels quels (chlorure d'argent, chlorure de plomb), ou bien, quand on ne le pourra pas (ainsi le cuivre se change partie en protochlorure, partie en bichlorure), on les dissout dans de l'eau, de l'acide chlorhydrique, de l'eau régale ou tout autre dissolvant, et l'on dose les métaux soit par les procédés déjà connus, soit par ceux que nous étudierons dans le cinquième chapitre. Pour pouvoir peser de nouveau le chlorure d'argent ou celui de plomb, il vaudra mieux les réduire par un courant d'hydrogène et dissoudre les métaux dans l'acide azotique.

S'il ne s'agit que de doser le soufre dans des substances qui renferment aussi de l'acide sulfurique, O. Lindt (*) dirige dans de la lessive de soude pure le chlorure de soufre et les chlorures métalliques : il se produit une décomposition de laquelle il résulte du sulfure de sodium, de l'hyposulfite de soude, du chlorure de sodium et de l'hypochlorite de soude. La décomposition terminée, on continue encore le courant de chlore pendant deux heures dans la lessive de soude, ce qui produit dans la liqueur du chlorate de soude et du chlorure de sodium, on évapore à siccité, on calcine avec précaution le résidu pour décomposer le chlorate de soude, et enfin dans la dissolution aqueuse du résidu on dose l'acide sulfurique provenant du soufre suivant le § 132.

d. *Oxydation par le bioxyde de mercure* (suivant Bunsen). — Cette méthode, que nous ferons connaître en détail à propos du dosage du soufre dans les matières organiques (§ 188), est surtout bonne pour doser le soufre dans les sulfures volatils et dans ceux qui laissent dégager du soufre quand on les chauffe.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 370.

2. Méthode par la voie humide.

a. *Oxydation du soufre à l'aide des acides qui cèdent de l'oxygène ou à l'aide des halogènes (*)*.

α. On pèse le sulfure réduit en poudre fine dans un petit tube en verre fermé par un bout et l'on introduit ce tube dans un flacon à l'émeri assez grand et dans lequel on avait versé une quantité d'acide azotique rouge, fumant, bien exempt d'acide sulfurique (**), plus que suffisante pour décomposer tout le sulfure. On ferme le flacon aussitôt. Lorsque la réaction tout d'abord tumultueuse a cessé, on agite un peu : si l'on ne détermine pas par là une nouvelle réaction et si les vapeurs sont complètement condensées, on enlève le bouchon, on lave avec un peu d'acide azotique et l'on chauffe légèrement le flacon.

aa. Tout le soufre a été oxydé. On étend avec beaucoup d'eau et dans le liquide limpide (***) on dose l'acide sulfurique suivant le § 132 : il faudra auparavant débarrasser le liquide de toute trace d'acide azotique, en évaporant avec addition d'un peu de chlorure de sodium, et vers la fin en ajoutant à plusieurs reprises au liquide refroidi de l'acide chlorhydrique concentré. On aura soin de s'assurer que le sulfate de baryte est pur, et s'il le faut on le purifiera comme il est dit au § 132. — Dans le liquide filtré on séparera les bases de l'excès de sel de baryte suivant les méthodes indiquées au cinquième chapitre.

bb. Il flotte encore du soufre non dissous dans le liquide. On ajoute par petites portions du chlorate de potasse ou en outre de l'acide chlorhydrique concentré et on laisse digérer longtemps au bain-marie. On arrive presque toujours à dissoudre ainsi tout le soufre. Si cependant cela n'avait pas lieu et si le soufre séparé était d'un jaune bien pur, on étendrait d'eau, on rassemblerait le soufre sur un filtre pesé, on le laverait avec soin, on le sécherait et on le pèserait. Après la pesée, on chaufferait au rouge, soit la totalité, soit une partie de ce soufre, pour s'assurer qu'il est pur. S'il y a un résidu fixe (ordinairement du quartz, des gangues, etc., mais aussi parfois du sulfate de plomb, de baryte, etc.), on en retranche le poids de celui du soufre impur. Dans le liquide filtré on dose l'acide sulfurique comme en aa. et l'on ajoute le poids de soufre correspondant calculé à celui qu'on a obtenu directement. Si le résidu de la calcination du soufre renferme un sulfate insoluble, il faut le décomposer d'après le § 132 et calculer le soufre qu'il représente pour l'ajouter au poids obtenu directement.

(*) En présence du plomb, de la baryte, de la strontiane, de la chaux, de l'étain et de l'antimoine, il faut préférer la méthode b. à la méthode a.

(**) On ne peut être certain de l'absence d'acide sulfurique dans de l'acide azotique ou chlorhydrique qu'en évaporant ceux-ci presque à siccité au bain-marie, mettant les dernières gouttes dans de l'eau distillée et ajoutant du chlorure de baryum. Si l'on n'a pas d'acide tout à fait pur, on mesure dans celui qu'on emploiera la proportion d'acide sulfurique qu'il contient et l'on opère avec un volume connu.

(***) Le liquide ne peut naturellement être limpide qu'autant qu'il n'y a pas de métaux formant des sulfates insolubles. S'il y avait de ces derniers, il faudrait opérer suivant bb., car alors il est moins facile de reconnaître si l'oxydation du soufre est complète.

S'il y avait du bismuth, il faudrait éviter d'employer le chlorate de potasse ou l'acide chlorhydrique, car la présence du chlore rend plus difficile le dosage de ce métal.

β. On mélange dans un ballon bien sec le sulfure métallique réduit en poudre fine avec du chlorate de potasse aussi en poudre et exempt de sulfate, puis on ajoute par petites portions de l'acide chlorhydrique de concentration moyenne, on ferme le ballon avec un verre de montre ou un petit ballon renversé. Après avoir laissé agir longtemps à froid, on chauffe légèrement à la fin au bain-marie, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'odeur de chlore ; alors, suivant que tout le soufre est ou n'est pas dissous, on achève l'opération suivant α. aa. ou α. bb. Inutile de dire que dans le dernier cas il faut aussitôt étendre d'eau et filtrer. L'oxydation du soufre peut se faire aussi très bien, plus complètement et plus rapidement que par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, en chauffant avec de l'acide azotique de densité 1,56 et du chlorate de potasse, en ajoutant ce dernier par petite portion au liquide chauffé au bain-marie. Voir à ce sujet les expériences de *Storer* (*), et celles de *Pearson* et *Bowditch* (**).

γ. Au lieu des agents d'oxydation indiqués en α. et en β., on prend souvent de l'eau régale concentrée ; *J. Lefort* conseille de mélanger pour cela 1 partie d'acide chlorhydrique fort avec 3 parties d'acide azotique très concentré.

δ. On peut aussi transformer avec le brome le soufre des sulfures en sulfate. Pour cela on met dans un peu d'eau les pyrites ou les blendes, on ajoute peu à peu du brome et l'on fait digérer à une très douce chaleur. Pour oxyder le soufre des sulfures obtenus par voie humide, il suffit de bonne eau bromée. *P. Waage* préfère le brome à tous les autres agents d'oxydation, mais il recommande, avant de s'en servir, d'avoir soin de le purifier par distillation dans un appareil sans caoutchouc.

b. *Oxydation du soufre par le chlore au milieu d'un liquide alcalin*, suivant *Rivot*, *Beudant* et *Daquin* (***) .

On chauffe plusieurs heures le sulfure en poudre très fine ou le soufre brut (car cette méthode peut servir à y doser le soufre) avec une lessive de potasse exempte de sulfate (ce qui dissout tout le soufre libre, ainsi que les sulfures d'arsenic et d'antimoine), puis on fait passer un courant de chlore dans le liquide. Le soufre passe rapidement à l'état de sulfate de potasse, tandis que les métaux oxydés restent non dissous. Le liquide alcalin filtré est acidulé et l'on y précipite l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum (§ 132). L'arsenic et l'antimoine transformés en acide passent avec le soufre dans la dissolution ; il n'en serait pas de même pour le plomb, s'il y en avait dans la substance, il se changerait en peroxyde complètement insoluble : aussi la méthode est-elle tout à fait convenable en présence du sulfure de plomb. Avec le sulfure de fer il se forme d'abord du sulfate de

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 71.

(**) *Ibid.*, IX, 82.

(***) *Comptes rendus*, 1855, 835.

potasse et de l'hydrate de peroxyde de fer, qui par l'action prolongée du chlore se change en ferrate de potasse. Aussi dans ce cas, aussitôt que la liqueur commence à se colorer en rouge, on interrompt le courant de chlore et l'on chauffe quelques instants avec un peu de quartz en poudre, pour décomposer l'acide ferrique.

Il arrive parfois, dans l'application de cette méthode, surtout en présence du sable quartzeux, de la pyrite de fer, de l'oxyde de cuivre, etc., qu'il se produit un abondant dégagement d'oxygène. Lorsque cette décomposition commence, elle s'oppose presque complètement à l'action oxydante du chlore. On peut éviter cet inconvénient dans les analyses, en pulvérisant aussi finement que possible les substances à analyser.

c. Quant à la méthode de *Cloëz et Guignet* (oxydation du soufre par le permanganate de potasse), je renvoie dans le chapitre des Applications à l'analyse de la poudre à canon.

B. Méthodes basées sur la transformation du soufre en acide sulfhydrique ou en sulfure métallique.

a. Pour doser le soufre dans les sulfures alcalins ou alcalino-ferreux solubles dans l'eau, ne renfermant pas d'excès de soufre, le mieux est d'opérer suivant le § 148. I. b. ou c. S'il n'y a pas d'acides de soufre, on pourra aussi transformer le soufre des sulfures en acide sulfurique avec l'eau bromée. — On dose les bases dans une portion particulière que l'on décompose par évaporation avec l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, ou bien lorsqu'il n'y a que des alcalis, en la calcinant au rouge dans un creuset de porcelaine avec 5 parties de sel ammoniac. — Si les combinaisons en question renferment un excès de soufre, on peut le doser en l'oxydant au moyen du chlore dans une solution alcaline, ou bien opérer suivant B. c. ou suivant C. ; s'il y a des hyposulfites ou des sulfites, on procède suivant le § 168.

b. On peut aussi doser directement le soufre contenu dans les liquides alcalins, soit à l'état de monosulfure, soit à l'état de sulfhydrate de sulfure, au moyen d'une solution ammoniacale d'argent ou de cuivre d'un titre connu. Au liquide chaud et additionné d'ammoniaque, on ajoute de la solution d'argent jusqu'à ce que dans un essai filtré une nouvelle addition d'argent ne produise qu'un léger trouble (*Lestelle**). Si l'on opère avec le cuivre, on ajoute de l'ammoniaque au liquide, on chauffe de 50 à 60° et l'on ajoute la solution de cuivre en remuant fréquemment et en portant à l'ébullition, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité de $\text{CuO}, 5\text{CuS}$, et que le liquide commence à se colorer en bleu (*Verstraet***). Si l'on dissout 9,754 grammes de cuivre pur dans 40 grammes d'acide azotique, si l'on fait bouillir et si l'on ajoute 180 à 200 C. C. d'ammoniaque et de l'eau pour faire un litre, 1 C. C. correspondra à 0^{rs},01 de NaS. — Ces méthodes conviennent surtout pour les opérations industrielles, par exemple pour doser le sulfure de sodium dans une lessive de soude, etc. — Il va sans dire qu'on pourrait aussi mesurer en poids les sulfures d'argent, de cuivre, de plomb précipités (dans

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 94.

(**) *Zeitsch. f. analyt. Chem.*, IV, 216.

le cas où l'on ferait usage d'une solution d'oxyde de plomb dans la lessive de potasse).

c. Si en chauffant les sulfures métalliques avec l'acide chlorhydrique tout le soufre est chassé à l'état d'acide sulhydrique, on peut chauffer la substance dans un petit ballon avec de l'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à complète décomposition et jusqu'à ce que tout le gaz sulhydrique soit expulsé, puis on dose ce dernier avec la solution d'arsénite de soude d'après le § 148. I. — Si la substance est liquide, on pourra faire usage de l'appareil de la page 379, employé pour doser l'acide carbonique. On n'aura qu'à remplacer le tube *h* par un petit réfrigérant redressé (voir dans le chapitre des Applications l'analyse des sodes brutes). Avec les polysulfures, on recueillera le soufre déposé dans le ballon sur un filtre séché à 100°, on le lavera, on le séchera d'abord à 70°, puis un instant à 100° et on le pèsera.

C. Méthode qui repose sur la séparation et la pesée du soufre.

Pour doser le soufre dans les polysulfures alcalins, on peut opérer avec avantage de la façon suivante, indiquée par *Mortreux*. On épuise 10 grammes de la substance avec de l'eau bouillie, on étend le liquide filtré avec les eaux de lavage de façon à en avoir 100 grammes ou centimètres cubes ; on verse 10 grammes ou centimètres cubes de ce liquide, qui renferment par conséquent 1 gramme de la substance, dans une burette à robinet en verre de 40 à 45 C. C. de capacité et dont le tube inférieur d'écoulement est étroit et coupé bien net. On ajoute, en agitant de temps en temps la burette fermée, une dissolution d'iode dans de l'iodure de potassium (1 partie d'iode, 1 partie d'iodure et 5 parties d'eau), jusqu'à ce que le liquide soit juste complètement décoloré et qu'un essai ne brunisse plus du papier trempé dans une solution de sulfate de protoxyde de fer et desséché. On verse 8 à 10 C. C. de sulfure de carbone, on ferme la burette, on presse sur le bouchon avec le doigt et l'on secoue. On maintient quelque temps la burette renversée, puis on la redresse, on laisse couler dans une petite capsule pesée presque toute la dissolution du soufre dans le sulfure de carbone ; on ajoute de nouveau du sulfure de carbone dans la burette, on mélange, on fait couler ce dissolvant dans la capsule et l'on recommence encore une fois cette opération. Après l'évaporation du sulfure de carbone on pèse le soufre qui reste.

TROISIÈME GROUPE DES ACIDES

ACIDE AZOTIQUE, ACIDE CHLORIQUE.

§ 149.

1. Acide azotique.

I. DOSAGE.

Lorsque l'acide azotique est libre dans une dissolution qui ne renferme pas d'autres acides, on le dose très simplement : ou bien en prenant la densité du liquide, ou bien par les liqueurs titrées en le neutralisant avec de la lessive de soude étendue (voir le chapitre des Spécialités : *acidimétrie*). — On arrive au même but par la méthode suivante : On ajoute à la dissolution de l'eau de baryte jusqu'à ce que la réaction commence à être alcaline, on évapore presque à siccité après avoir ajouté de l'eau distillée chargée d'acide carbonique, on étend d'eau, on filtre la dissolution qui n'est plus alcaline, on lave le carbonate de baryte formé, et l'on dose la baryte d'après le § 101 dans le liquide filtré réuni aux eaux de lavage : pour chaque équivalent de baryte on compte 1 équivalent d'acide azotique. — On peut encore très simplement sursaturer avec de l'ammoniaque, évaporer à siccité dans une capsule en platine pesée et prendre le poids du résidu (AzH^4O, AzO^5) desséché entre 110° et 120° (*Schaffgotsch*). Naturellement les résultats ne sont exacts qu'autant que l'ammoniaque employée ne laisse pas de résidu, quand on l'évapore sur la lame de platine.

II. SÉPARATION DE L'ACIDE AZOTIQUE D'AVEC LES BASES ET DOSAGE DE L'ACIDE AZOTIQUE COMBINÉ.

Le dosage de l'acide azotique en combinaison est une opération importante et parfois difficile, qui dans ces derniers temps a occupé beaucoup de chimistes. Je conseillerai tout d'abord, lorsqu'on aura fait choix d'une méthode, de l'essayer sur un poids connu d'un azotate pur, afin de bien connaître la marche de l'opération et d'acquérir le tour de main nécessaire dans des méthodes souvent assez compliquées. Je ne citerai, parmi les nombreux procédés recommandés, que les plus simples et les meilleurs.

a. Méthodes qui reposent sur la volatilisation de l'acide azotique par la voie sèche.

α . Dans les sels des métaux lourds ou des terres, on peut doser l'acide azotique par une simple calcination au rouge de la combinaison anhydre.

Si l'on est certain que l'oxyde est bien resté dans l'état où il se trouvait dans la substance à analyser, la perte de poids donne le poids d'acide azotique.

β . Si le résidu de la calcination des azotates n'a pas une composition

constante, ou si pendant la calcination le creuset était attaqué (azotates alcalins, azotates alcalino-terreux), on fond la substance anhydre et débarrassée des matières organiques ou volatiles avec un fondant non volatil et on dose l'acide azotique par la perte de poids. On a recommandé comme fondant le verre de borax (*Schaffgotsch*^{*}), dans la proportion de 1 de nitrate pour 3 de verre de borax ; — le bichromate de potasse (*Person*^{**}), dans la proportion de 1 de nitrate et environ 2 de bichromate : — et l'acide silicique (*Reich*^{***}). Tous trois donnent de bons résultats, lorsque l'expérience est faite avec une parfaite connaissance des propriétés de ces fondants, et lorsqu'on tient compte avec soin des particularités de leur action. L'acide silicique s'emploiera de préférence, parce qu'on peut facilement préparer ce fondant et que son usage est simple et certain. — Je vais décrire la méthode en l'appliquant à l'azotate de potasse ou de soude.

On le fond à une basse température, on le verse dans une petite capsule en porcelaine chauffée, on pulvérise et l'on sèche encore une fois la poudre bien complètement avant de peser. On met dans un creuset en platine 2 à 3 grammes de quartz en poudre, on chauffe fortement au rouge et l'on pèse après refroidissement. On ajoute 0^r,5 du salpêtre réduit en poudre, comme nous l'avons indiqué, on mélange intimement et l'on s'assure par une nouvelle pesée que rien n'a été perdu. Le creuset couvert est soumis alors pendant une demi-heure à une température rouge faible à peine visible à la lumière du jour, puis pesé avec son couvercle après refroidissement. La perte de poids donne le poids d'acide azotique. — Les sulfates et les chlorures alcalins ne sont pas décomposés à cette température, mais en chauffant davantage on pourrait facilement les volatiliser. Il faut éviter l'action des gaz réducteurs. Les exemples cités par *Reich*, ainsi que les analyses faites dans mon laboratoire, sont très satisfaisants.

b. Méthode qui repose sur la distillation de l'acide azotique hydraté.

Tous les azotates sont décomposés par leur distillation avec de l'acide sulfurique de concentration moyenne. L'hydrate d'acide azotique qui se condense dans le récipient peut se doser en poids ou avec des liqueurs titrées. Ce procédé, employé par *Gladstone*, a été de nouveau étudié avec soin par *H. Rose* et *Finkener* (^{***}). Pour avoir des résultats exacts, on distille de 1 à 2 grammes d'azotate avec un mélange froid de 1 volume d'acide sulfurique concentré et 2 volumes d'eau. Pour 1 gr. de salpêtre on prendra 5 C.C. d'acide sulfurique et 10 C.C. d'eau. On fera la distillation dans un bain de sable ou de paraffine entre les températures de 160 à 170° (pour 1 et 2 grammes de salpêtre, la durée de la distillation est de 3 à 4 heures); ou bien on fera usage d'un bain-marie en faisant le vide dans l'appareil. Ce dernier moyen est le meilleur. — On étire le col de la cornue tubulée et on le recourbe vers le bas afin de le mettre en communication avec un tube en U, offrant des renflements dans chaque branche et à la partie inférieure. Ce

(*) *Pogg. Ann.*, LVII, 260.

(**) *Répertoire de chimie appliquée*, 1861, 233.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 86.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.* I, 309.

réceptif contient un volume connu de soude ou de potasse normale (§ 215). La distillation dans le vide peut se faire sans qu'on ait besoin de pompe pneumatique, de la façon suivante, indiquée par *Finkener*. On met dans la cornue tubulée la quantité mesurée d'eau et d'acide sulfurique concentré et dans un ballon à col étroit d'environ 200 C.C. de capacité on verse la quantité convenable de potasse ou de soude titrée, étendue de façon à faire à peu près 30 C.C. On réunit hermétiquement au moyen d'un tube en caoutchouc la cornue avec le ballon, de façon que l'extrémité du col de la cornue étiré en pointe arrive jusque dans la panse du ballon, puis on chauffe jusqu'à l'ébullition le contenu du ballon et celui de la cornue, dont la tubulure est restée ouverte. Lorsque par une ébullition prolongée on a chassé tout l'air de l'appareil, on introduit dans la cornue par la tubulure le sel pesé et renfermé dans un petit tube en verre, on ferme aussitôt hermétiquement la cornue et l'on éloigne les lampes. On distille alors l'acide azotique au bain-marie en refroidissant le ballon. On connaîtra évidemment la quantité d'acide azotique en reprenant le titre de l'alcali. Si l'on craignait de n'avoir pas, par une première distillation, chassé tout l'acide azotique dans le réceptif, on pourrait, en chauffant le ballon et en refroidissant la cornue, faire repasser dans celle-ci de l'eau par distillation, puis recommencer une nouvelle distillation de la cornue dans le ballon. Le liquide qui se volatilise dans ces opérations est toujours parfaitement exempt d'acide sulfurique, ce qui fait que les résultats sont très exacts. Les bases restent dans la cornue à l'état de sulfate. S'il y avait des chlorures, on ajouterait au contenu de la cornue une quantité de sulfate d'argent dissous suffisante pour les décomposer, ou bien, s'il y avait beaucoup de chlorures, on prendrait de l'oxyde d'argent humide. On obtient ainsi de l'acide azotique tout à fait exempt de chlore.

c. Méthodes qui reposent sur la décomposition des azotates par les alcalis et les terres alcalines.

a. Les azotates dont les bases sont complètement éliminées par les alcalis caustiques ou carbonatées, et qui ne forment pas dans ces circonstances des précipités de sels basiques, peuvent s'analyser fort simplement en les faisant bouillir avec un excès d'une dissolution titrée de potasse ou de soude ou aussi d'un carbonate alcalin. Après le refroidissement on étend d'eau de façon à faire 1/4 ou 1/2 litre, on mélange, on laisse déposer, on prend une portion du liquide clair surnageant, on y dose la quantité d'alcali encore libre, et en calculant pour le tout on en conclut la quantité d'acide azotique. Cette méthode fut appliquée par *Langer* et *Wawnikiewicz* (*), mais elle était déjà parfaitement connue (quatrième édition du *Traité d'analyse quantitative*). *Haye*, en s'en servant pour l'azotate d'argent et celui de bismuth, a obtenu de bons résultats; mais ils ne furent pas aussi satisfaisants avec la décomposition de l'azotate de protoxyde de mercure par le carbonate de soude (**). Si l'on applique la méthode à l'azotate d'ammoniaque, il

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXVII, 250.

(**) *H. Rose. Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 506.

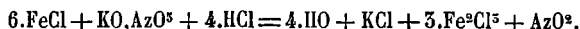
faut, après l'addition de la lessive alcaline, chauffer jusqu'à ce que toute l'ammoniaque soit chassée.

Bien entendu qu'on ne peut opérer suivant ce procédé qu'à la condition qu'il n'y a pas d'autre acide avec l'acide nitrique.

β. Dans les azotates dont les bases sont précipitées par l'hydrate de baryte ou l'hydrate de chaux ou par leurs carbonates (ou encore par le sulfhydrate de sulfure de baryum récemment préparé et exempt d'hyposulfite de baryte (*Claus**), on peut encore (autant toutefois qu'il n'y a pas d'autres acides) doser l'acide azotique avec beaucoup d'exactitude en opérant la précipitation soit à chaud, soit à froid : on filtre, dans le liquide filtré on fait passer, si c'est nécessaire, un courant d'acide carbonique pour enlever l'excès de baryte, on chauffe, on filtre de nouveau et dans le liquide on dose la baryte avec l'acide sulfurique. 1 équivalent de ce dernier correspond à 1 équivalent d'acide azotique. En appliquant ce procédé à l'azotate de bismuth, il faut faire bouillir après l'addition de l'hydrate de baryte jusqu'à ce que l'oxyde de bismuth précipité soit tout à fait jaune (*Ruge, Luddecke***).

d. *Méthodes qui s'appuient sur la décomposition de l'acide azotique par le protochlorure de fer.*

α. L'action de l'acide azotique libre sur le protochlorure de fer a été appliquée pour la première fois par *Pelouze* au dosage de l'acide azotique. La décomposition se fait d'après l'équation suivante :



Pelouze emploie donc dans cette réaction une quantité connue de protochlorure de fer et en excès, et mesure ce qui reste après l'opération au moyen du caméléon. Le procédé que j'indique en note (***) donne tantôt de bons, tantôt de mauvais résultats; ils ne sont jamais complètement satisfaisants. Tous ceux qui ont étudié cette méthode sont d'accord à cet égard : on peut consulter *Fr. Mohr* (***), *Abel et Bloxam* (****). Les nombreux essais faits dans mon laboratoire confirment toutes ces observations.

Parmi les causes d'inexactitude on peut citer les suivantes :

a. Avant tout l'action de l'air sur le bioxyde d'azote qui se trouve dans le ballon avec de la vapeur d'eau et qui régénère de l'acide azotique.

b. On ne chasse pas complètement du liquide tout le bioxyde d'azote, il en résulte qu'il y a plus de caméléon réduit que par le protoxyde de fer seul : on n'a cela à craindre que dans les liqueurs étendues.

c. Il peut se dégager de l'acide azotique avant qu'il ait agi sur le proto-

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 372.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, 235.

(***) On dissout à chaud 2 gr. de fil de clavocin avec 80 à 100 C. C. d'acide chlorhydrique concentré et pur, dans un ballon de 150 C. C. environ et fermé par un bouchon traversé par un tube de verre; on introduit 1,2 gramme de l'azotate de potasse à essayer ou une quantité équivalente de tout autre azotate, et après avoir remplacé le bouchon, on porte rapidement à l'ébullition. Au bout de 5 à 6 minutes, on vide dans un plus grand ballon le liquide devenu limpide, on étend fortement d'eau et l'on dose le protochlorure restant avec le permanganate de potasse.

(****) *Traité d'analyse par les liqueurs titrées*, traduction de *C. Forthomme*, Paris, 1874.

(*****) *Quart. Journ. of the Chem. Soc.*, IX, 97.

chlorure de fer : cela peut arriver quand le liquide bout violemment après addition de l'azotate et quand l'excès de protochlorure de fer est relativement faible.

d. Il peut encore y avoir par-ci par-là quelque perte de fer par suite d'une ébullition mal conduite, surtout quand une portion du protochlorure de fer se concrète à l'état solide à la surface liquide.

Je suis cependant parvenu à modifier le procédé de telle façon que les causes d'erreur sont éliminées et que l'on peut regarder la méthode comme satisfaisante au point de vue de la constance et de l'exactitude des résultats.

On prend une cornue tubulée d'environ 200 C.C., que l'on dispose de façon que son col assez long soit relevé. Dans la panse on met 1^{er},5 de fil de clavecin (rigoureusement pesé) avec 30 à 40 C.C. d'acide chlorhydrique pur et fumant. Par la tubulure on fait passer un tube qui plonge d'environ 2 centimètres dans la cornue et au moyen duquel on fait arriver un courant d'hydrogène lavé dans la potasse ou d'acide carbonique pur, puis on réunit le col de la cornue avec un tube en U contenant un peu d'eau. On place la panse de la cornue dans un bain-marie et l'on chauffe légèrement jusqu'à dissolution complète du fer. On laisse refroidir dans le courant d'hydrogène ou d'acide carbonique et l'on fait glisser dans la cornue, par le col, un petit tube de verre renfermant l'azotate pesé (la quantité doit être telle qu'il n'y ait pas plus de 0^{er},200 d'acide azotique environ). Après avoir relié de nouveau le col de la cornue au tube en U, on chauffe au bain-marie environ 1/4 d'heure, on enlève le bain-marie, on chauffe à l'ébullition avec une lampe jusqu'à ce que la dissolution, dont la teinte est très foncée par suite de l'absorption du bioxyde d'azote, ait pris la couleur du perchlorure de fer, et quand on a atteint ce point on maintient encore l'ébullition pendant quelques minutes. Il faut avoir soin que pendant toute l'opération il ne se dépose pas de sel solide sur les parois de la cornue. Avant de cesser l'ébullition, on active le courant d'hydrogène ou d'acide carbonique, afin que l'air ne puisse pas rentrer par le tube en U quand on enlèvera la lampe. On laisse refroidir dans le courant de gaz, on étend fortement d'eau et enfin on mesure ce qui reste de protoxyde de fer, soit avec le chromate de potasse, page 237. β., soit avec le permanganate de potasse, page 236. γ. — 54,04 d'acide azotique correspondent à 168 de fer passant de l'état de protochlorure à celui de perchlorure. Les expériences que j'ai faites (*) pour doser l'acide azotique dans du salpêtre pur m'ont donné : 100,1 — 100,03 — 100,05 au lieu de 100.

β. Depuis que l'on sait titrer directement et avec exactitude le peroxyde de fer, il est plus commode, après l'action de l'acide azotique, de mesurer la quantité de peroxyde formé que la quantité de protoxyde de fer qui reste non peroxydé. C'est ce qu'a proposé pour la première fois C. D. Braun (**).

Voici la manière d'opérer que je recommande comme la meilleure. Outre les liquides nécessaires pour titrer le peroxyde de fer avec le protochlorure

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CVI, 217.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXI, 421.

d'étain (*), page 242, il faut une dissolution acide de protoxyde de fer, que l'on prépare en dissolvant à chaud 100 grammes de sulfate de fer, autant que possible bien exempt de peroxyde, dans 150 à 200 C.C. d'acide chlorhydrique de 1,10 à 1,12 de densité et en faisant 500 C.C. avec de l'acide chlorhydrique fumant. Comme il n'est pas possible d'avoir cette dissolution tout à fait pure, on détermine dans 50 C.C. avec le protochlorure d'étain la petite portion de peroxyde de fer qu'il pourrait y avoir. Il faut chauffer la dissolution dans une atmosphère d'acide carbonique et faire l'essai de suite avant ou après l'opération suivante.

On met l'azotate pesé (dont le poids sera tel qu'il n'y ait pas plus de 0^r,2 d'acide azotique) avec 50 C.C. (plus ou moins suivant les circonstances) de la solution acide de protoxyde de fer dans un ballon à long col, fermé par un bouchon traversé par deux tubes. L'un de ceux-ci pénètre jusqu'au milieu du ballon, l'autre dépasse à peine le bouchon en dedans. Par le premier on fait arriver un courant d'acide carbonique, et quand l'appareil est plein d'acide carbonique, on laisse couler les 50 C.C. de la solution chlorhydrique de sulfate de fer; on fait encore passer pendant quelque temps le courant de gaz carbonique et l'on chauffe d'abord lentement, puis peu à peu à l'ébullition jusqu'à ce que le liquide ait perdu sa couleur noirâtre et pris celle du perchlorure de fer, et aussi jusqu'à ce que le gaz qui sort du ballon, conduit dans de l'empois d'amidon clair additionné d'iodure de potassium, ne le bleuisse plus. On enlève alors le bouchon, on lave, si c'est nécessaire, le long tube, et après avoir étendu le liquide d'une ou deux fois son volume d'eau, on dose le perchlorure de fer comme il est indiqué à la page 245. On fera bien de laisser refroidir dans le courant d'acide carbonique, pour pouvoir mesurer avec l'iode le léger excès de protochlorure d'étain. — De la quantité totale de la dissolution d'étain employée on retranchera d'abord le petit excès, qu'on aura mesuré avec la dissolution d'iode, puis la petite quantité qui correspond au peroxyde trouvé dans les 50 C.C. de solution de protoxyde de fer employés. Le reste fera connaître le fer contenu dans le peroxyde formé, et en multipliant par 0,32166 on aura l'acide azotique : car 6 équivalents de fer (168) correspondant à 1 équivalent d'acide azotique (54,04), on aura $168 : 54,04 = \text{le fer à l'état de peroxyde} : x$.

On voit aussi qu'on pourra, une fois pour toutes, multiplier par le nombre précédent la quantité de fer qui entre dans la dissolution de perchlorure, qui sert à fixer le titre du protochlorure d'étain, et inscrire sur l'étiquette du flacon le produit, comme représentant la quantité d'acide azotique qui correspond à 10 C.C. de la dissolution de perchlorure de fer. — Si l'on n'a pas sous la main une solution de perchlorure de fer de force connue, on peut directement établir le titre du protochlorure d'étain par rapport à l'acide azotique, en faisant agir sur 50 C.C. de la solution chlorhydrique de sulfate de protoxyde de fer un poids exactement connu d'azotate de potasse pur, et déterminer ainsi la proportion de perchlorure de fer produit. — Les résultats sont bons, si le travail est fait avec soin,

(*) Elle est surtout commode si l'on a de nombreux dosages à faire. Mais s'il n'y en a qu'un petit nombre, il vaut mieux, comme en α , dissoudre le fil de fer dans l'acide chlorhydrique au milieu d'un courant d'acide carbonique.

et si les dosages sont faits immédiatement les uns après les autres (*).

γ. Suivant *Schlæsing* (**).

La méthode suivante, que *Schlæsing* a imaginée surtout pour doser l'acide azotique dans les tabacs, a surtout cela d'avantageux qu'elle peut s'appliquer en présence des matières organiques. On fait usage de l'appareil représenté dans la figure 101.

L'azotate dissous est mis dans le ballon A, dont le col étiré à la lampe est relié par un tube en caoutchouc *a* avec un tube étroit *b* : *c* est un second

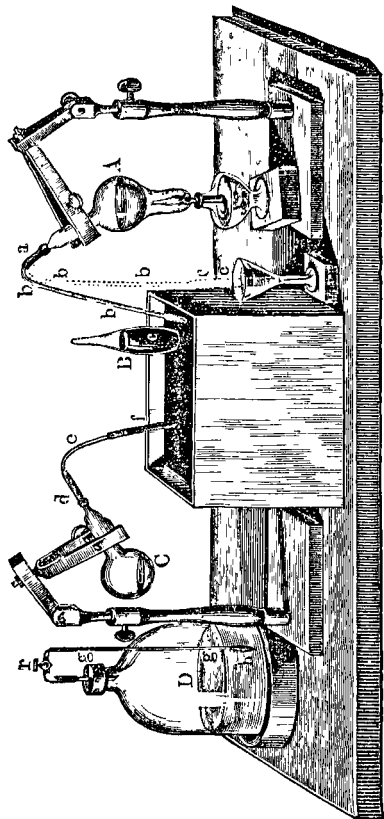


Fig. 101.

tube étroit en caoutchouc de 15 centimètres de longueur et réuni à *b*. — On fait bouillir la dissolution du sel, qui doit être neutre ou alcaline, jus-

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 38. Voir dans le même journal, VIII, 452, une modification du procédé par *Holland*, qui supprime l'emploi d'un gaz indifférent.

(**) *Ann. de Chim. et de Phys.*, XL, 5^e série, XL, 479.

qu'à ce que son volume ne soit plus que faible : la vapeur d'eau ayant chassé l'air du ballon A et des tubes, on plonge *c* dans un verre qui contient une dissolution de protochlorure de fer dans l'acide chlorhydrique, on éloigne la lampe, on règle l'ascension du liquide en pressant le tube *c* entre les doigts, et quand la dissolution de fer est presque toute absorbée, on fait monter 3 ou 4 fois de l'acide chlorhydrique par portions séparées, pour nettoyer complètement le tube, le débarrasser de toute trace de protochlorure, ce qui est indispensable. Avant que l'air puisse pénétrer dans les tubes, on ferme *c* avec une pince de fer, on plonge *c* sous le mercure de la cuve et l'on pousse son extrémité sous la cloche B. — On replace la lampe sous A pour continuer la réaction, on remplace l'effet de la pince en fer par la pression des doigts, que l'on supprime aussitôt qu'il y a une pression de l'intérieur vers l'extérieur. Au bout de 8 minutes la réaction est généralement terminée, on retire *c* de dessous B. — B est une petite cloche faite avec une allonge. Elle doit avoir trois ou quatre fois la capacité du gaz à recueillir ; quand le dégagement gazeux est tumultueux, il est quelquefois nécessaire, pour mieux refroidir les vapeurs, de plonger la cloche dans la cuve. La partie supérieure de B est étirée et fermée, comme on le voit dans la

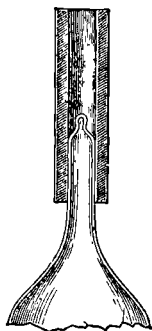


Fig. 102.

figure 102, pour que plus tard on puisse y adapter un tube en caoutchouc et casser facilement l'extrémité. La cloche est d'abord remplie avec de l'eau pour chasser tout l'air, puis ensuite avec du mercure et à la fin avec une pipette recourbée on y introduit un lait de chaux bouilli. Le bioxyde d'azote qui arrive en B est débarrassé par la chaux de toute trace de vapeurs acides. Il faut maintenant faire passer ce gaz dans le ballon C, pour l'y transformer en acide azotique au moyen de l'oxygène. Le ballon C contient un peu d'eau et est relié par le tube en caoutchouc *d* au tube en verre *e*, qui porte à son extrémité environ 10 centimètres de tube mince en caoutchouc. On chauffe à l'ébullition l'eau contenue dans le ballon C, de façon à chasser par la vapeur tout l'air contenu dans l'appareil et dans les tubes, on réunit *f* à la pointe de la cloche B, que l'on a d'avance rayée au diamant ou à la lime et l'on casse cette pointe. Tout d'abord la vapeur se précipite dans la cloche, en entraînant avec elle les parcelles d'eau de chaux qui sont amassées dans la pointe : mais on enlève maintenant la lampe, le courant a lieu en sens contraire et le bioxyde d'azote passe dans le ballon. En pressant *f* avec les doigts on peut régler la vitesse du courant gazeux. Aussitôt que le lait de chaux arrive au bout du tube *f*, on ferme celui-ci avec une pince. Pour faire arriver dans C les dernières traces d'oxyde d'azote, on fait passer dans la cloche 20 à 30 C.C. d'hydrogène pur que l'on absorbe de même dans C. On ferme de nouveau *f* avec la pince, on sépare ce tube de la pointe de la cloche pour le réunir au tube en verre *h* du réservoir à oxygène D, on ouvre le robinet *r*, puis la pince et on laisse arriver l'oxygène dans C. Le but atteint, on ferme *r*, on sépare *h* de *f*, on attend un quart d'heure et l'on dose au moyen de la lessive de soude titrée et très étendue l'acide azotique libre régénéré (§ 215).

L'exactitude des résultats dépend du soin que l'on met à expulser complètement l'air de A et de C. Les expériences que *Schlesing* cite comme épreuves de la méthode (et celles qui furent répétées dans mon laboratoire) (*) sont on ne peut pas plus satisfaisantes. *R. Fruhling* (**), *H. Grouven* et *C. Schulze* (***) ont obtenu aussi de très bons résultats. Si la quantité d'acide azotique est faible, il est bon de prendre un assez grand excès de protochlorure de fer.

Il est facile, tout en conservant le principe, de modifier le procédé de bien des façons. Déjà *Schlesing*, quand il s'agit de très petites quantités d'acide azotique (au-dessous de 0,010 gr.), prend un appareil un peu différent. *Fruhling* et *Grouven* (*loc. cit.*) l'ont aussi modifié, mais pas cependant dans ce qu'il a d'essentiel. — L'appareil de *E. Reichardt* (****) est tout différent : il supprime la cuve à mercure, en recevant le bioxyde d'azote dans un récipient rempli de lessive de soude, et dont on a préalablement chassé tout l'air par un courant d'hydrogène. — Mais comme il est difficile d'avoir ce dernier gaz tout à fait privé d'oxygène, on obtient facilement des résultats trop faibles avec l'appareil de *Reichardt*.

Dans toutes ces modifications le principe fondamental de la méthode est conservé, à savoir la transformation par l'oxygène du bioxyde d'azote en acide azotique, que l'on dose acidimétriquement ; mais le procédé de *F. Schulze*, parfaitement décrit par *H. Vulfert* (*****), s'écarte du précédent en ce sens que le bioxyde d'azote produit est recueilli d'abord dans une cloche à robinet remplie de mercure, puis conduit dans un tube gradué où l'on mesure son volume (*****). S'il est mélangé avec un autre gaz, on apprécie son volume en l'absorbant avec une dissolution de protochlorure de fer. Toutefois, dans les expériences de *Vulfert*, il n'y eut jamais plus de 0,33 C.C. de gaz non absorbé. — Les résultats de ce procédé ont été toujours fort bons, même avec de très petites quantités d'acide azotique et en présence de beaucoup de matière organique.

e. Méthodes qui reposent sur la transformation de l'acide azotique en ammoniacque.

Si l'on chauffe un azotate dans un liquide alcalin au milieu duquel se forme de l'hydrogène à l'état naissant, tout l'acide azotique se transforme en ammoniacque (*****) et de la quantité de la dernière on peut déduire celle du premier. *Fr. Schulze* (*****) a le premier fondé sur ce principe un procédé de dosage de l'acide azotique, puis bientôt après *W. Wolf* (*****), *Harcourt* (*****) et en même temps *Siewert* (*****) ont traité la même

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 39.

(**) *Landwirthschaftl. Versuchsschat.*, IX, 14 et 150.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, 384.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 24.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 400.

(*****) Voir la note 15 à la fin du volume.

(*****) La transformation se fait aussi dans les dissolutions acides, mais elle n'est pas complète. *L. Gmelin. Martin.*

(*****) *Chem. Centralblat.*, 1861, 657 et 835.

(*****) *Chem. Centralblat.*, 1862, 379. — *J. für practk. Chem.*, LXXIX, 93.

(*****) *Journ. of the Chem. Soc.*, XV, 585.

(*****) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXXV, 295.

question. Plus tard les méthodes et les appareils ont été modifiés par *Bunsen* (*) et par *Hager* (**). *Schulze* réduit avec le zinc platiné, *W. Wolf*, *Harcourt* et *Siewert* avec le zinc et la limaille de fer, *Bunsen* avec une spirale zinc-fer. L'emploi du zinc et du fer semble donner les meilleurs résultats : c'est pourquoi je donnerai d'abord la méthode de *Harcourt*, qui fait usage d'une solution aqueuse de potasse ; puis je décrirai le procédé de *Siewert*, qui se sert d'une solution alcoolique d'hydrate de potasse. — Toutefois, en présence des matières organiques, ces méthodes ne donnent pas de bons résultats (*Fruhling* ***). — Et même en l'absence de ces matières, on n'est pas parfaitement d'accord sur la confiance qu'on peut accorder à ces procédés. Tandis que les analyses de contrôle de *Harcourt* et de *Siewert* paraissent satisfaisantes, *Wolf* (*loc. cit.*) indique comme condition de réussite les trois points suivants : 1). il est indispensable que la transformation de l'acide azotique en ammoniacque se fasse dans un liquide froid (en chauffant on trouve trop peu d'ammoniacque, quelque long temps qu'on prolonge le dégagement d'hydrogène, probablement parce qu'une partie de l'azote se dégage tel que) ; 2). pour avoir un dégagement abondant et régulier d'hydrogène, il faut l'action combinée du zinc et du fer ; 3). la concentration de la lessive de soude ou de potasse ne doit être ni plus grande, ni plus faible que 1 : 7 ou 1 : 8, c'est-à-dire que pour 1 partie de NaO il faut 7 à 8 parties d'eau. — Ces observations sont en partie en désaccord avec les recommandations de *Harcourt*. — Enfin *Finkener* (****) rejette toutes les méthodes qui reposent sur ce principe, parce que, si tout l'acide azotique est en réalité décomposé, tout l'azote n'est pas transformé en ammoniacque. — Je n'ai pas assez étudié les méthodes pour pouvoir me prononcer ; je dois dire toutefois que les résultats obtenus dans mon laboratoire avec les procédés de *Harcourt* et de *Siewert* ont été généralement bons.

Harcourt fait usage de l'appareil que la figure 103 suffit pour faire comprendre. On place d'abord le tube *c* dans une position verticale en le faisant tourner de 180° dans la tubulure, on fait couler dans *d* au moyen d'une burette graduée un volume connu d'acide titré, on y ajoute un peu de teinture de tournesol, on remplace le tube *c* horizontal et dans les boules on verse encore un peu d'acide titré. Laisant le petit ballon *b*, qui contient un peu d'eau, dans son bain de sable, on détache le ballon *a* de son bouchon, on y introduit environ 50 grammes de zinc finement granulé et 25 grammes de limaille de fer passée au tamis et purifiée par calcination dans un creuset fermé, puis enfin l'azotate pesé (par exemple 0^{gr},5 de salpêtre), 20 C.C. d'eau et 20 C.C. d'une lessive de potasse de densité 1,3. — On chauffe la partie du bain de sable au-dessous de *a*, jusqu'à ce que le contenu de ce ballon soit amené à l'ébullition. Quand les bulles d'air et d'hydrogène traversent *c* régulièrement, il n'y a pas à craindre de perte d'ammoniacque. Quand la distillation marche, on amène enfin à l'ébullition légère l'eau du ballon *b*. Le liquide est ainsi distillé deux fois dans une opération,

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 414.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 354.

(***) *Landwirthschaftl. Versuchsschat.*, VIII, 475.

(****) *Traité d'analyse de H. Rose*, publié par *Finkener*, II, 829.

et les traces de potasse qui pourraient s'échapper de *a* sont retenues dans *b*. Pour plus de sûreté, les extrémités des tubes abducteurs par lesquels le gaz se dégage de chaque ballon sont étirées et recourbées en crochet. Il faut de 1 à 2 heures pour achever la distillation. On peut la regarder comme terminée quand l'hydrogène, qui se dégage en plus grande abondance à

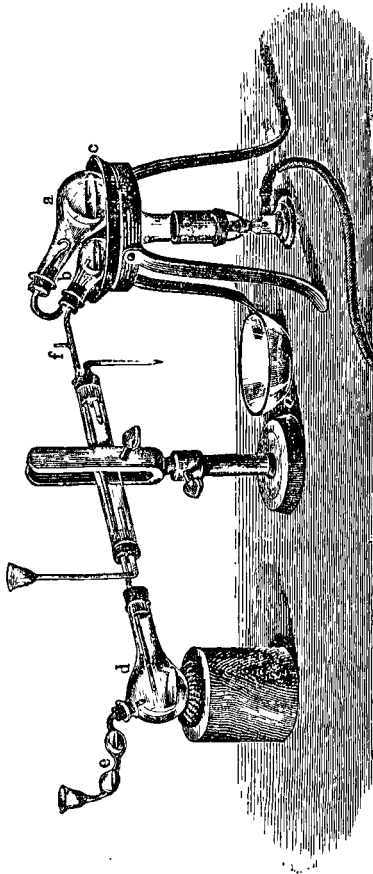


Fig. 105.

mesure que la lessive de potasse se concentre, a passé bien régulièrement pendant 5 à 10 minutes dans le tube *c*. Lorsque, par suite du refroidissement de l'appareil, le liquide de *e* a passé en *d* par absorption, on enlève le petit bouchon en caoutchouc qui ferme la tubulure *f* et l'on fait couler un filet d'eau dans le tube réfrigérant pour amener en *d* les dernières traces d'ammoniaque. On tourne le tube *e* verticalement, on le lave avec de l'eau, on l'enlève et l'on ferme la tubulure avec un bouchon. On détache le récipient,

on lave encore l'extrémité du tube réfrigérant et l'on titre l'excès d'acide libre.— Il suffit de laver les métaux qui restent en *a* avec de l'eau, de l'acide étendu et de nouveau avec de l'eau, pour qu'ils puissent servir à une nouvelle opération. Il est vrai que lorsqu'ils ont déjà servi, le dégagement d'hydrogène est plus lent qu'avec du zinc neuf et de la limaille de fer récemment calcinée, mais l'ammoniaque se produit aussi bien. Les chlorures et les sulfates n'ont pas d'influence : en présence de l'oxyde de plomb il semble bon d'ajouter du sulfate de potasse.

Siewert emploie pour 1 gramme de salpêtre 4 grammes de limaille de fer, 8 à 10 grammes de limaille de zinc, il ajoute 16 grammes d'hydrate de potasse solide et 100 C.C. d'alcool

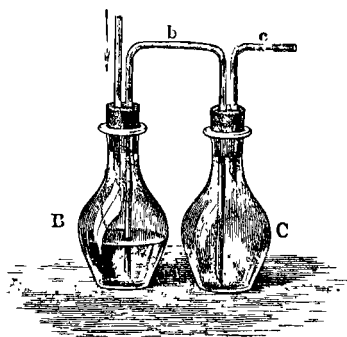


Fig. 104.

de densité 0,825. En se servant d'alcool, il évite l'absorption du liquide pendant l'ébullition. Son appareil consiste en un ballon de 500 à 350 C.C., muni d'un tube à dégagement qui amène les gaz dans les deux petits ballons B et C (fig. 104), de 150 à 200 C.C. et qui contiennent l'acide titré. Le tube *b* est taillé en biseau à ses deux extrémités ; pendant l'opération le tube *c* reçoit une bande de papier de tournesol et la réaction terminée, il sert à faire passer le liquide de B dans C et réciproquement.

Une fois l'appareil monté, on peut laisser le dégagement gazeux se terminer à froid, ou bien, dès le début, on peut l'activer par une douce chaleur. Au bout d'une demi-heure l'ammoniaque formée passe avec la vapeur d'alcool qui distille. Quand tout l'alcali volatil s'est dégagé du ballon, on chauffe avec précaution pour en chasser les dernières traces, jusqu'à ce que la vapeur d'eau apparaisse dans le tube à dégagement, ou bien on verse encore rapidement 10 à 15 C.C. d'alcool dans le ballon à dégagement et l'on recommence la distillation.

f. *Méthode dans laquelle l'acide azotique est dosé par la perte d'hydrogène, suivant Fr. Schulze (*)*.

Si l'on dissout de l'aluminium dans une lessive de soude, il se forme de l'aluminate de soude avec dégagement d'hydrogène. La quantité de gaz obtenue correspond à celle d'aluminium dissous. Si l'on ajoute un azotate au mélange, on a moins d'hydrogène qu'en l'absence du nitrate, parce que l'hydrogène naissant transforme l'acide azotique en ammoniaque ($\text{AzO}_3 + 8.\text{H} = \text{AzH}_3 + 5.\text{HO}$). La quantité d'hydrogène manquant est proportionnelle à la quantité d'acide azotique changé en ammoniaque. Comme cette transformation est complète, si la réaction s'effectue lentement (ce que nie *Finkener*, p. 444), comme à une faible proportion d'acide nitrique correspond un grand déficit

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 500.

d'hydrogène, on peut prendre cette expérience comme base d'un procédé de dosage de l'acide azotique, même quand il n'est qu'en faible proportion. — Toutefois *F. Schulze* (*) n'admet pas que la méthode, qui donne des résultats exacts en l'absence des substances organiques, soit rigoureuse en présence de ces dernières. Aussi dans ce dernier cas, il faut soumettre la substance à analyser à un traitement préalable. On la chauffe avec de la lessive de potasse étendue jusqu'à ce que toute l'ammoniaque soit chassée, on ajoute une solution concentrée de permanganate de potasse, jusqu'à ce que le liquide paraisse encore rouge même après une ébullition prolongée pendant 10 minutes; on verse enfin un peu d'acide formique pour décomposer l'excès d'acide permanganique, on filtre, on lave, on concentre le liquide filtré, on le neutralise exactement avec de l'acide sulfurique étendu et on le soumet à l'opération que nous allons décrire (*F. Schulze* **).

Je vais d'abord décrire l'*azolomètre* (***) de *Knop*, puis j'indiquerai la marche de l'opération.

Le petit ballon à fond plat A (*fig. 105*) a une capacité d'environ 50 C.C. Son col est fermé à l'émeri par le tube B, qui se renfle en boule : la baguette en verre *c* peut fermer hermétiquement l'orifice inférieur du tube et est assez longue pour qu'en soulevant le bouchon vers l'extrémité de *c*, on puisse introduire du liquide en B à l'aide d'une pipette. On mesure le gaz avec le tube C partagé en 1/10 de C.C. Ce tube est réuni par le caoutchouc *l* à un second tube D de même diamètre, mais non divisé. A la tubulure inférieure *f* de ce dernier est adapté un ajutage pour permettre de laisser couler l'eau de D. Le haut de C est réuni par un tube en caoutchouc *k* avec un tube capillaire, et celui-ci est réuni à la tubulure *a* par un tube plus court.

Pour faire une série d'expériences, il faut préparer une assez grande quantité de limaille d'aluminium, que l'on débarrasse avec un aimant des parcelles d'acier qui pourraient s'y trouver. On commence d'abord par déterminer bien exactement le poids d'hydrogène, qu'un poids connu de cet aluminium peut fournir en se dissolvant dans la potasse. Cet essai préalable est indispensable, parce que les diverses sortes d'aluminium varient sous ce rapport. Pour cela on met dans A un poids connu, environ 0^{sr},075 d'aluminium, et l'on y ajoute de l'eau. D'autre part on verse dans B juste 5 C. C. de lessive de potasse et l'on ferme hermétiquement A avec B. On verse de l'eau en D, jusqu'à ce que le niveau en C atteigne exactement le trait supérieur, le zéro de C et l'on réunit C avec A en introduisant le petit tube *h* dans le bout de caoutchouc *p*. Quand on s'est assuré que le niveau de l'eau en C est bien au zéro, on observe la température de la chambre et l'on plonge A dans un vase plein d'eau à cette température. On laisse couler de l'eau par *n* jusqu'à ce que le niveau en C arrive à une division principale, par exemple la division 1. Si au bout de quelque temps les deux niveaux n'ont pas changé,

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, 579.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, N. F. IV, 296; VII, 390.

(***) *Chem. Centralbl.*, 1860. — L'appareil primitif de *Knop* diffère de celui-ci en ce que le tube D n'avait pas de tubulure inférieure. On enlevait l'eau en la versant simplement dans un flacon. La modification de *Rautenberg* consiste à envelopper les deux tubes C et D d'un tube plus large que l'on remplit d'eau, afin d'avoir le gaz à une température plus uniforme pendant l'expérience.

ce qui indique que toutes les pièces de l'appareil sont hermétiquement réunies, condition indispensable, on soulève un peu le tube *c* en le faisant glisser dans le bouchon, pour laisser couler la lessive alcaline de B dans A.

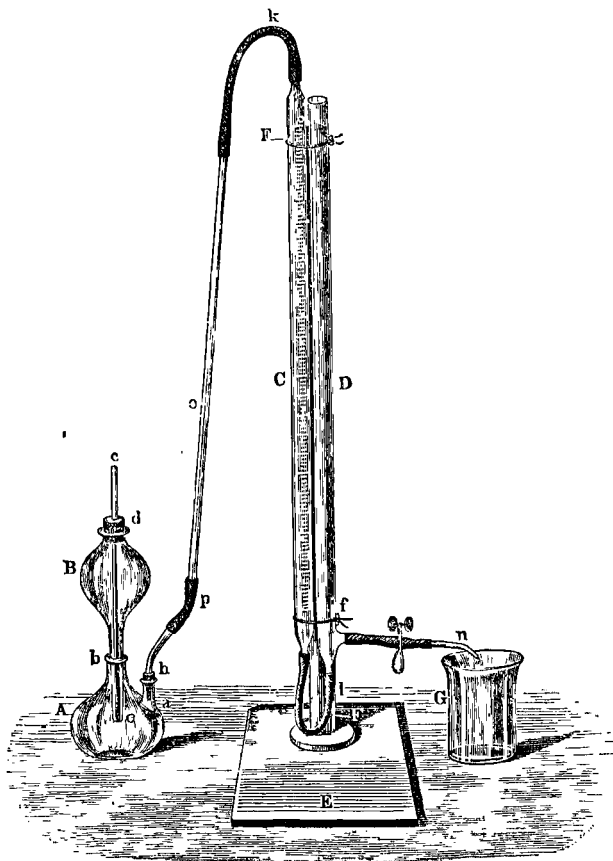


Fig. 105.

Comme la pression en A est moindre que la pression en B ou la pression atmosphérique, à cause de la différence des niveaux dans les tubes C et D, il faut avoir bien soin de refermer en *e* avec la baguette en verre, aussitôt qu'il ne restera plus en B que la petite quantité de liquide suffisante pour intercepter la communication des deux récipients. Il faudra retrancher du volume ultérieur du gaz celui du liquide qui a passé de B en A, volume que nous avons supposé être de 5 C.C. A mesure que l'aluminium se dissout et que

l'hydrogène se dégage, le niveau baisse en C et monte en D et il faut laisser couler de l'eau par l'ajutage *n* de façon à maintenir les deux niveaux à peu près sur le même plan. Lorsque le dégagement gazeux a cessé et quand on s'est assuré que la température de l'eau, dans laquelle plonge A, est la même que celle de la chambre, on amène les deux niveaux en C et en D à être sur le même plan horizontal, afin que le gaz soit, comme au commencement, à la pression extérieure, et l'on fait la lecture du niveau dans C. Ce volume, diminué du volume du liquide versé en A, donne le nombre de C.C. d'hydrogène produits par le poids employé d'aluminium, le gaz étant saturé d'humidité à la température et à la pression ordinaires. On le ramène à l'état sec, à zéro et à la pression 760 (§ 198) et l'on calcule le poids à raison de 0^{sr},08961 pour 1000 C.C. : en divisant par ce poids celui de l'aluminium, on a l'équivalent de la poudre métallique employée. Par exemple *Schulze* a trouvé une fois 10,5042, c'est-à-dire que 10^{sr},5042 d'aluminium dégagent 1 gramme d'hydrogène (il faudrait 9^{sr},16 d'aluminium tout à fait pur) : maintenant, comme 8 équivalents d'hydrogène = 8 correspondent à 1 équivalent d'acide azotique = 54, on voit que $8 \times 10,5042 = 84^{\text{sr}},0336$ de l'aluminium en question correspondront à 54 grammes d'acide azotique.

Je suppose donc que l'on connaisse l'équivalent de la poudre d'aluminium que l'on va employer, et qu'il s'agisse un autre jour de faire un dosage d'acide azotique. On commence par chercher pour ce jour-là combien un poids connu, par exemple 0^{sr},05 d'aluminium donnera de C.C. d'hydrogène (c'est-à-dire pour la température et la pression qui correspondent au jour où l'on fait l'analyse, et c'est pour cela qu'il faut opérer dans une salle dont la température ne variera pas). Supposons qu'on ait trouvé 58,4 C.C. On met dans le petit ballon A le liquide à essayer (20 C.C. de l'extrait aqueux évaporé), on ajoute un poids bien connu de l'aluminium en poudre, assez pour qu'il y ait au moins 2 parties de métal pour 1 partie d'acide azotique, on monte l'appareil comme nous l'avons dit et on ne laisse arriver la lessive alcaline que goutte à goutte; car si l'on veut que tout l'acide azotique soit transformé en ammoniacque, afin que le déficit d'hydrogène représente bien la quantité d'acide azotique, il faut que la dissolution de l'aluminium soit conduite de telle façon qu'on remarque à peine un dégagement de gaz au bout d'une heure et que l'opération dure en tout au moins 3 ou 4 heures. Après s'être assuré que les indications du baromètre et du thermomètre sont les mêmes qu'au commencement, on fait la lecture. Supposons, d'après une expérience de *Schulze*, qu'on ait employé 0^{sr},15 de poudre d'aluminium, une quantité déterminée de salpêtre, et qu'on ait recueilli 95,6 C.C. d'hydrogène. Combien y avait-il d'acide azotique? 0^{sr},15 d'aluminium auraient dégagé $3 \times 58,4 = 175,2$ C.C. : comme on n'en obtient que 95,6, le déficit d'hydrogène est donc de 79,6 C.C., qui correspondent à 0,06815 d'aluminium, d'après la proportion : $58,4 : 0,050 = 79,6 : x$, et par conséquent à 0,0438 d'acide azotique, d'après cette seconde proportion : $84,0336 : 54 = 0,06815 : x$.

(Le poids 0^{sr},083 de salpêtre ajouté par *Schulze* correspondait en réalité à 0^{sr},0443 d'acide.)

g. *Méthodes dans lesquelles l'azote de l'acide azotique est mis en liberté et mesuré en volume ou en poids.*

On peut les appliquer aux azotates qui se décomposent au rouge en oxyde métallique ou en métal et en composés oxygénés de l'azote, et on applique le procédé mis en usage pour doser l'azote dans les matières organiques, § 185. C'est ainsi que *Marignac* a fait l'analyse des composés de l'acide azotique avec le protoxyde de mercure : *Broméïs*, d'après des indications de *Bunsen*, a employé un moyen analogue pour l'azotite de plomb, etc.

Si l'on veut mesurer en poids l'azote dégagé par la calcination d'un nitrate avec du cuivre métallique en poudre, on peut prendre le procédé indiqué dans ce but par *Gibbs* (*).

h. Quant à la marche à suivre pour mesurer les petites quantités d'acide azotique qui se trouvent dans les eaux de fontaine, on en parlera au chapitre des spécialités, à propos de l'analyse des eaux naturelles.

§ 150.

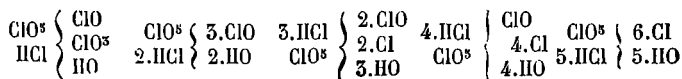
2. Acide chlorique.

I. DOSAGE.

L'acide chlorique libre en dissolution aqueuse, exempte d'autres composés chlorés, se dose en le transformant d'après une des méthodes données au § 150. III. c. et d. en acide chlorhydrique que l'on mesure d'après le § 141 ; — ou bien en saturant par une lessive de soude, évaporant la liqueur et traitant le résidu suivant II. a. ou b.

II. SÉPARATION DE L'ACIDE CHLORIQUE D'AVEC LES BASES ET DOSAGE DE L'ACIDE CHLORIQUE EN COMBINAISON.

a. Suivant *Bunsen* (**). — Quand on fait agir l'acide chlorhydrique sur un chlorate, l'acide chlorique est réduit. Comme dans cette réaction il ne se dégage pas d'oxygène, les réactions suivantes peuvent avoir lieu :



On ne saurait prévoir laquelle de ces décompositions se produit, ou si elles ont lieu simultanément. Dans tous les cas et quoi qu'il arrive, il y a toujours, lorsqu'on fait intervenir une dissolution d'iode de potassium, 6 équivalents d'iode mis en liberté pour 1 équivalent d'acide chlorique dans le chlorate. 761,1 grammes d'iode libre correspondent donc à 75,46 d'acide chlorique. — L'opération se fait comme nous l'avons décrit au § 142. 1. L'exemple cité par *Bunsen* indique de bons résultats. Cependant, suivant *Finkener* (***) , il y aurait de cette façon trop peu d'iode éliminé : pour obtenir un résultat

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 595.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXXVI, 282.

(***) *Traité d'analyse de H. Rosc*, publié par *R. Finkener*, II, 612.

plus exact, il conseille de faire bouillir pendant cinq minutes et dans un courant d'acide carbonique 33 C. C. d'acide chlorhydrique, 66 C. C. d'eau, 10 grammes d'iodure de potassium et 1 C. C. de solution concentrée d'acide sulfurique : on laisse refroidir dans l'atmosphère d'acide carbonique, et l'on fait alors agir cette liqueur sur le chlorate contenu dans un flacon à l'émeri. Celui-ci doit être rempli d'acide carbonique et le liquide acide doit le remplir presque complètement. On chauffe au bain-marie pendant cinq minutes, en fixant bien le bouchon, on laisse complètement refroidir, on agite, on étend d'eau et l'on dose l'iode éliminé.

b. On chauffe le chlorate pesé avec un excès d'une dissolution de sulfate de protoxyde de fer dans de l'acide chlorhydrique. On conduit l'opération d'après les règles indiquées au § 149. II. d. β; 12 équivalents de fer passant de l'état de protochlorure à celui de perchlorure correspondent à 1 équivalent d'acide chlorique ($12.FeO + ClO^5 + 11O = 6.Fe^2O^5 + 11Cl$).

c. Suivant *H. Toussaint*, on peut très-facilement décomposer l'acide chlorique (et en général tous les acides oxygénés du chlore, sauf l'acide perchlorique) en dissolution aqueuse étendue par l'acide azoteux ou un azotite et surtout par l'azotite de plomb. A la solution aqueuse étendue du chlorate on ajoute un léger excès d'une solution d'azotite de plomb (*), on acidule avec de l'acide azotique, on chauffe et l'on transforme l'acide chlorhydrique formé en chlorure d'argent, suivant le § 141. I. a.

Si l'on voulait, d'après le même principe, faire un dosage volumétrique de l'acide chlorique, on mettrait dans un flacon à l'émeri une solution très-étendue de chlorate de potasse, de force connue, avec un excès d'azotate d'argent, on acidulerait avec de l'acide azotique, on chaufferait au bain-marie et l'on ajouterait la solution d'azotite de plomb, en secouant fréquemment pour favoriser le dépôt de chlorure d'argent, jusqu'à ce qu'une goutte ne produise plus de trouble. Un calcul simple fera ensuite connaître la proportion d'acide chlorique dans une liqueur à analyser, en la traitant de même avec la solution d'azotite de plomb ainsi titrée. Les résultats cités par l'auteur, ainsi que ceux obtenus dans mon laboratoire, sont très satisfaisants.

α. On peut aussi réduire l'acide chlorique avec l'hydrate de protoxyde de fer. On additionne la solution du chlorate d'une quantité suffisante de sulfate de protoxyde de fer, on sursature fortement avec une lessive de potasse exempte de chlore, on fait bouillir longtemps, on sépare par filtration l'hydrate d'oxyde salin formé, on le lave, on acidule le liquide filtré avec de l'acide azotique, et l'on y précipite le chlore avec la solution normale d'argent (§ 141. I. a.). (*C. Stelling* ***) J'ai reconnu qu'il valait mieux faire 250 C. C. du liquide filtré et essayer dans une portion si, après addition d'acide sulfurique jusqu'à réaction acide, puis très peu d'une solution d'in-

(*) Pour le préparer, on se procure d'abord du sous-azotite ($4PbO, AzO^3, 11O$) en maintenant longtemps à l'ébullition 1 partie d'azotate de plomb dans 50 parties d'eau avec 1 1/2 partie de plomb : ce sel se dépose sous forme de poudre blanche quand on refroidit brusquement la liqueur qui était d'abord jaune et qui s'est ensuite décolorée : on met ce sous-sel en suspension dans l'eau et l'on y fait passer un courant d'acide carbonique jusqu'à sa décomposition complète. La liqueur filtrée peut se conserver longtemps dans des flacons complètement remplis.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, 52.

digo et enfin d'un peu d'acide sulfureux, l'indigo n'était pas décoloré. Ce n'est qu'après s'être ainsi assuré que la transformation du chlorate en chlorure est complète, que l'on peut avec le reste des 250 G. C. déduire le chlorate du chlorure d'argent obtenu.

CHAPITRE V

SÉPARATION DES CORPS

§ 151.

Dans le chapitre IV nous avons indiqué les moyens à employer pour doser les bases et les acides, lorsque la combinaison ne renferme qu'un seul acide ou une seule base. C'était la préparation nécessaire à la solution du problème dont nous allons nous occuper maintenant, la séparation des corps, c'est-à-dire le dosage des bases et des acides dans les composés complexes renfermant plusieurs bases ou plusieurs acides.

On peut arriver à ce but par trois moyens différents, savoir : a. par *analyse directe*, — b. par *analyse indirecte*, — c. par *différence*. Par *analyse directe*, nous entendons celle dans laquelle on sépare réellement les bases ou les acides les uns des autres. Ainsi nous séparons la potasse de la soude par le chlorure de platine, — le cuivre de l'étain par l'acide azotique, — l'arsenic du fer par l'acide sulfhydrique, — l'iode du chlore par l'azotate de protoxyde de palladium, — l'acide phosphorique de l'acide sulfurique par la baryte, — le charbon du salpêtre par l'eau, etc. Dans tous ces cas on donne à l'un des corps une forme insoluble dans les circonstances où l'autre entre dans un composé soluble ou est lui-même soluble; — parfois aussi l'un des corps peut être volatilisé, tandis que l'autre reste fixe, ou enfin on peut opérer une séparation analogue par tout autre moyen convenable. Ce procédé est le plus fréquemment employé, et quand on a le choix il faut lui donner la préférence.

On appelle au contraire *analyse indirecte* celle dans laquelle on ne fait pas de séparation réelle, mais on fait entrer les corps dans des combinaisons telles et dans des circonstances telles que l'on peut d'un produit obtenu conclure, par le calcul, les bases ou les acides qui se trouvent ensemble dans un même composé. — Ainsi dans une combinaison contenant de la potasse et de la soude on peut doser ces deux bases en les transformant ensemble en sulfates, que l'on pèse et dans lesquels on mesure la quantité d'acide sulfurique (§ 152. 3.). — Enfin on fait un *dosage par différence* quand on pèse deux corps ensemble, puisqu'en déterminant le poids de l'un on conclut, en retranchant celui-ci du poids total, le poids de l'autre corps. Ainsi l'on dose l'alumine et le peroxyde de fer ensemble en prenant

le poids total, on mesure par les liqueurs titrées le poids de peroxyde de fer et l'on conclut le poids d'alumine par différence. L'analyse indirecte et le dosage par différence sont certainement d'un fréquent usage; mais ils n'offrent réellement d'avantage que lorsqu'on ne peut pas faire d'analyse directe. On ne peut pas indiquer tous les cas particuliers où l'analyse directe sera préférable; aussi, dans ce qui suit, je me suis borné à faire connaître les circonstances où son emploi est le plus fréquent. — Quant aux calculs à faire dans les analyses indirectes, je les ai expliqués d'une manière générale sous le titre de « Calcul des analyses » dans la seconde section de la première partie; du reste, quand cela m'a paru nécessaire, j'ai donné à ce sujet ce qu'il y avait d'important en même temps que j'indiquais la méthode.

En rédigeant ce chapitre j'ai eu deux buts en vue : d'abord fournir un guide certain dans le travail pratique, ensuite donner une connaissance aussi générale et aussi claire que possible des questions traitées. — J'ai donc conservé la subdivision des corps en groupes adoptée dans l'analyse quantitative; en suivant, autant que c'était possible, la marche systématique, j'ai indiqué d'abord la séparation des corps formant un groupe de ceux qui en composent un autre, puis la séparation de chaque corps de tous ceux ou de quelques-uns de ceux qui entrent dans les groupes précédents, et enfin la séparation des corps de tout un groupe : j'ai cru que ce moyen était le plus certain d'obtenir le résultat cherché. — On comprend du reste que les méthodes qui permettent de séparer tous les corps d'un groupe de ceux d'un autre, sont applicables aussi à la séparation d'un corps appartenant à un groupe d'avec un seul corps ou plusieurs qui font partie d'un autre groupe. Il n'est pas non plus nécessaire de dire que l'application des méthodes spéciales sera toujours préférable à l'emploi des procédés généraux, parce que dans les premières on tient compte des circonstances particulières dans lesquelles on peut se trouver placé. Quant à ce qui est des méthodes générales de séparation des corps d'un groupe de ceux d'un autre, j'ai indiqué celles qui me semblent les plus convenables. Toutefois je ne veux pas dire par là que dans certains cas particuliers on n'en pourrait pas imaginer d'autres meilleures, plus rationnelles et qui résoudraient plus facilement la question : il y a là un vaste champ livré à la perspicacité du chimiste. Pour les bases comme pour les acides nous supposons toujours au point de départ qu'on les a à l'état libre ou sous la forme d'un sel soluble dans l'eau : dans les cas où cela ne serait pas, nous avons eu soin d'en faire la mention spéciale.

Parmi la multitude des méthodes indiquées pour des séparations générales ou particulières, nous avons toujours choisi, autant toutefois que cela était possible, celles que l'expérience avait ratifiées et qui se recommandaient par la plus grande exactitude dans les résultats. — Si par hasard il s'en trouve deux qui sont également bonnes sous ce double point de vue, ou bien je les indique toutes deux ou je donne la préférence à la plus simple. — Je n'ai pas hésité à laisser de côté des procédés qui, d'abord recommandés, ont été plus tard l'objet de critiques méritées ou bien que mes propres expériences m'ont démontré ne pouvoir être conservés dans la science. — Autant que j'ai pu, je me suis efforcé de caractériser nettement les cas où plusieurs

méthodes étant en présence, il fallait donner la préférence à l'une ou à l'autre.

Quand l'exactitude du procédé de séparation ressort de ce que nous avons dit dans le chapitre IV, nous n'avons pas cru devoir en parler davantage ; mais quand les paragraphes des chapitres précédents méritent une attention particulière, nous les rappelons entre parenthèses.

Comme le développement actuel de la chimie amène presque chaque jour de nouvelles méthodes d'analyses, que l'on préfère souvent avec raison, mais parfois aussi à tort aux procédés anciens, l'époque actuelle, sous ce point de vue comme sous beaucoup d'autres, doit être regardée comme une période de transition dans laquelle le présent lutte avec le passé. Je fais cette observation pour que l'on comprenne l'impossibilité où l'on est parfois de pouvoir toujours ajouter à la description d'une méthode les raisons réelles qui la font préférer et pour lesquelles elle est plus exacte ; et aussi pour qu'on n'oublie pas que dans ces conditions il ne faut pas perdre de vue l'ensemble général de la question. C'est dans ce but que j'ai coordonné les méthodes de séparation d'après des principes fondamentaux scientifiques, bien convaincu que par là cette étude sera considérablement facilitée et qu'elle pourra en outre conduire soit à appliquer les principes connus à d'autres corps, soit à chercher de nouveaux procédés là où l'on n'a tiré des anciens que des méthodes défectueuses. — Pour ne pas négliger le point de vue pratique, qui exige que l'on puisse trouver facilement et rapidement toutes les méthodes qui se rapportent à la séparation de deux corps, j'ai fait précéder chaque paragraphe d'un petit tableau qui, je crois, remplira le but. Enfin pour faciliter les recherches j'ai placé en *marge* des numéros d'ordre comme dans l'analyse qualitative : c'est à ces numéros que se rapportent les nombres des tableaux synoptiques qui se trouvent en tête de chaque chapitre et les nombres qui dans le texte sont entre parenthèses, sans être précédés du signe (§) des paragraphes.

Je termine cette introduction par cette observation importante : *On ne doit regarder une séparation comme bien faite, que lorsqu'on s'est assuré que les substances pesées sont pures et exemptes de celles dont on devait les séparer.*

I. — SÉPARATION DES BASES ENTRE ELLES

PREMIER GROUPE

POTASSE. — SOUDE. — AMMONIAQUE — (LITHINE) (*).

§ 152.

La potasse d'avec la soude : 1. 2. 6. — d'avec l'ammoniaque : 4. 5
 La soude » la potasse : 1. 2. 6. — » l'ammoniaque : 3. 4
 L'ammoniaque » la potasse : 4. 5. — » la soude : 3. 4. 5.
 (La lithine d'avec les autres alcalis : 7. 8. 9).

Méthodes qui reposent sur la différence de solubilité des chlorures doubles de platine et d'un alcali dans l'alcool.

a. La potasse d'avec la soude.

Une condition essentielle à remplir dans cette méthode, c'est que les deux alcalis soient à l'état de chlorures. Si donc ils n'avaient pas cette forme, la première chose à faire serait de la leur donner. Dans la plupart des cas on y parvient par une simple évaporation à siccité avec de l'acide chlorhydrique en excès. Avec les azotates il faut renouveler 4 à 6 fois l'évaporation avec l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le poids de la-masse saline, légèrement chauffée au rouge, ne diminue plus. Avec les sulfates, les phosphates et les borates, l'évaporation avec l'acide chlorhydrique ne réussit pas. On a vu aux §§ 135 et 136 les procédés pour séparer les alcalis des deux derniers acides et les transformer en chlorures. — Nous indiquerons plus bas (2) comment on opère en présence de l'acide sulfurique, parce que ce cas est très fréquent.

On pèse ensemble les deux chlorures de potassium et de sodium (**)
 (§§ 97, 98), on les dissout dans une capsule en porcelaine avec le moins d'eau possible, on ajoute une dissolution aqueuse de chlorure de platine concentrée et aussi neutre que possible; on en met un excès, c'est-à-dire une quantité plus que suffisante pour transformer les chlorures alcalins en chlorure double de platine. Il serait bon d'avoir une dissolution de chlorure de platine d'une force connue et d'en prendre une quantité calculée approximativement d'avance; on évapore presque à siccité au bain-marie, dont on ne chauffe pas tout à fait l'eau à l'ébullition (en évitant que le chlo-

(*) Quant à la séparation de l'oxyde de cæsium et de celui de rubidium d'avec les autres alcalis, je renvoie dans la partie des spécialités à « l'Analyse des eaux minérales ».

(**) Je ferai ici une remarque qui semblera peut-être inutile, mais à laquelle cependant on ne fait pas assez souvent attention : c'est qu'on ne doit jamais regarder les chlorures alcalins comme purs et propres à être pesés, que lorsqu'ils donnent dans l'eau une dissolution claire et limpide, qui n'est précipitée ni par l'ammoniaque, ni par le carbonate d'ammoniaque.

rure double de platine et de sodium perde son eau de cristallisation), on verse sur le résidu de l'alcool à 76 ou 80 pour 100, on couvre la capsule avec une lame de verre et l'on abandonne quelques heures pendant lesquelles on remue de temps en temps avec un agitateur. Si le liquide qui recouvre le précipité n'est pas jaune foncé, c'est que la quantité de chlorure de platine n'a pas été suffisante. Quand le dépôt est opéré, on verse le liquide clair sur le filtre pesé d'avance (le mieux serait de faire usage du filtre à amiante § 97. 4. a.) et l'on examine attentivement le précipité, en faisant même usage de la loupe ou du microscope si c'est nécessaire. S'il a l'aspect d'une poudre jaune lourde (qui, avec un grossissement suffisant, paraît formée de petits cristaux octaédriques), c'est du chlorure double de platine et de potassium pur (*). On le fait dans ce cas tomber sur le filtre, en se servant pour cela du liquide filtré, on le lave avec de l'alcool à 76 ou 80 pour 100 et l'on achève de le traiter comme il est dit au § 97. 4. a. (au lieu de peser le chlorure double de platine et de potassium ou le platine qu'il renferme, on peut doser le potassium qu'il renferme en chauffant le sel double au rouge faible dans un courant d'hydrogène : puis en reprenant par l'eau le chlorure de potassium on le mesure par une pesée directe ou par la méthode de dosage volumétrique du chlore (§ 141. I. b. a.) — Mais si au milieu de la poudre jaune cristalline on aperçoit des particules salines blanches (sel marin), c'est qu'il n'y avait pas assez de chlorure de platine pour changer complètement le chlorure de sodium en chlorure double. Alors on ajoute au précipité qui est dans la capsule un peu d'eau pour dissoudre le chlorure de sodium, puis une nouvelle portion de chlorure de platine : on évapore presque à siccité et l'on achève comme plus haut. On dose la quantité de soude en retranchant du poids des deux chlorures de potassium et de sodium le poids du chlorure de potassium, calculé d'après le poids du chlorure double de platine et de potassium.

Pour être bien certain que toute la potasse est précipitée, on évapore avec précaution, presque à siccité et sans dépasser la température de 75° (*G. Bischof*), le liquide filtré après y avoir ajouté de l'eau, un peu de chlorure de platine et un peu de chlorure de sodium, s'il n'y avait pas assez de soude : on traite le résidu comme il vient d'être dit. On peut alors ajouter à l'alcool $\frac{1}{4}$ de son volume d'éther, pour diminuer encore l'action dissolvante de l'alcool sur le chlorure double de platine et de potassium. Si dans ce cas il reste encore un peu de chlorure double non dissous, on le rassemble sur un petit filtre particulier et on le lave d'abord avec le mélange d'alcool et d'éther. Mais comme ce reste de sel de platine n'est généralement pas pur, on le traite sur le filtre avec de l'eau bouillante jusqu'à dissolution, on évapore la liqueur additionnée de quelques gouttes de chlorure de platine, on traite le résidu avec de l'alcool, et s'il reste du chlorure double on le pèse avec le précipité principal ou bien à part.

Si l'on ne veut pas doser le chlorure de sodium par différence, mais le mesurer directement, on peut employer un des moyens suivants : a. On

(*) Si les petits cristaux sont jaune-orangé foncé, relativement gros, et paraissent toujours plus clairs par transparence, c'est que le chlorure double est mélangé de chlorure double de platine et de lithium. (*Jensch, Pogg Ann.*, CIV, 102.)

évapore le liquide filtré alcoolique jusqu'à ce qu'on ait chassé l'alcool, on étend d'eau, on laisse digérer la dissolution avec de la tournure de fer pur jusqu'à ce que tout le platine soit précipité : on filtre, on ajoute de l'eau de chlore pour transformer le protochlorure de fer en perchlorure, on précipite avec de l'ammoniaque, on sépare l'hydrate d'oxyde de fer par filtration, et dans la liqueur filtrée, on dose le chlorure de sodium. — β . On évapore à siccité le liquide filtré, en achevant dans un creuset en porcelaine : on chauffe le résidu au rouge faible dans un courant d'hydrogène, on reprend par l'eau et dans le liquide ainsi obtenu on mesure le chlorure de sodium. Ce dernier moyen convient surtout quand on a peu de liquide. — γ . *A. Mitscherlich* conseille d'évaporer à siccité avec addition d'acide sulfurique le liquide filtré qui renferme le chlorure double de platine et de sodium, de chauffer au rouge le résidu, d'enlever avec de l'eau le sulfate de soude, que l'on dosera suivant le § 98. 1. — Toutes ces méthodes, bien entendu, ne donnent le sel de soude pur qu'à la condition que la séparation de la potasse et de la soude a été bien faite. Elles ont l'avantage de donner le sel de soude en nature, de sorte qu'après la pesée on peut s'assurer de sa nature et de sa pureté.

Si la dissolution contient de l'acide sulfurique et aussi de l'acide chlorhydrique ou tout autre acide volatil, on transforme d'abord complètement les alcalis en sulfates neutres (§§ 97, 98) et on les pèse dans cet état. Il y a maintenant deux moyens pour doser la potasse. 2

α . On transforme les sulfates en chlorures et l'on achève comme plus haut. Pour opérer ce changement on prenait autrefois généralement les sels de baryte ou mieux une solution alcoolique de chlorure de strontium. Mais comme le sulfate de baryte entraîne avec lui une quantité notable des sels alcalins et le sulfate de strontiane aussi, on évitera l'emploi des sels de baryte. *H. Rose* chauffe au rouge et à plusieurs reprises les sulfates alcalins avec du sel ammoniac pur, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de changement de poids : c'est un procédé simple et surtout convenable lorsqu'on n'a entre les mains que de petites quantités de substance. En ne chauffant pas plus qu'il ne faut on n'aura pas à craindre de perte de chlorure alcalin. — *L. Smith* recommande les sels de plomb. On dissout les sulfates alcalins dans l'eau, on précipite avec précaution avec de l'acétate neutre de plomb pur en évitant d'en mettre en excès, on ajoute un peu d'alcool, on filtre, on précipite l'excès de plomb avec l'acide sulfhydrique et l'on évapore à siccité le liquide filtré additionné d'acide chlorhydrique. Cette méthode bien conduite donne de bons résultats.

β . On précipite directement la potasse dans la dissolution des sulfates. Voici comment opère *R. Finkener* (*) : dans une assez grande capsule en porcelaine on met la dissolution un peu étendue des sels, on y ajoute du chlorure de platine dissous, en quantité plus que suffisante pour transformer toute la potasse en chlorure double de platine et de potassium, on évapore au bain-marie de façon à n'avoir plus que quelques centimètres cubes ; après refroidissement on ajoute, en remuant toujours, et d'abord par petites portions, un mélange de 2 p d'alcool absolu et 1 partie d'éther,

(*) *Traité d'analyse de H. Rose*, 6^e édition, publiée par *Finkener*, II, 915.

de façon à en verser environ vingt fois le volume du résidu de l'évaporation ; au bout d'un peu de temps on filtre et on lave le précipité avec l'alcool étheré jusqu'à ce que le liquide passe incolore. Si l'addition de la première portion du liquide alcoolique étheré déterminait la séparation d'une dissolution aqueuse concentrée de sulfate de soude, on ajouterait d'abord assez d'acide chlorhydrique pour déterminer le mélange intime des deux liquides. — Le précipité lavé, formé de chlorure double de platine et de potassium et de sulfate de soude est séché, puis chauffé dans un creuset de porcelaine jusqu'à carbonisation du filtre : ensuite on le chauffe au rouge à peine sombre dans un courant d'hydrogène, on épuise le résidu avec de l'eau chaude, on chauffe le platine au rouge au contact de l'air, on le pèse et on en déduit le poids de potasse.

La séparation de la potasse et de la soude par le chlorure de platine, lorsqu'elle est conduite avec soin et, comme nous venons de le dire, en prenant du chlorure de platine pur, donne des résultats tout à fait satisfaisants et bien plus exacts que ceux fournis par toute autre méthode. Si l'on avait quelques raisons de douter de la pureté du chlorure double de platine et de potassium pesé, on aurait toujours la ressource de le dissoudre dans l'eau bouillante, d'évaporer de nouveau la dissolution après addition d'un peu de chlorure de platine, etc., et de peser de nouveau le sel double.

Si l'on a une série d'analyses à faire, on peut doser la potasse volumétriquement dans le chlorure double précipité. Pour cela on broie le chlorure double avec le double de son poids d'oxalate de soude pur (exempt de chlorures), on fond le mélange dans un creuset de platine, on épuise le résidu avec de l'eau, on neutralise presque le liquide filtré avec de l'acide acétique et l'on dose le chlore dans le chlorure alcalin avec la solution normale décime d'argent (§ 141. I. b. α.). Comme le chlorure double renferme un équivalent de potassium pour 3 de chlore, on calculera $\frac{1}{3}$ équivalent de potassium pour chaque équivalent de chlore trouvé. — Si la quantité de chlorure double de platine et de potassium est très petite, on l'humecte sur le filtre avec une dissolution concentrée d'oxalate neutre de potasse, on laisse sécher, on calcine au rouge dans un creuset fermé et l'on achève comme plus haut. En pesant le platine on a un excellent contrôle (*F. Mohr* *).

b. L'ammoniaque d'avec la soude.

3 On opère exactement comme en a., si les alcalis sont à l'état de chlorures. Voir aussi le § 99, 2. S'il y a aussi de la potasse, le précipité renferme les deux chlorures doubles de platine et de potassium et de platine et d'ammoniaque. Dans ce cas on calcine au rouge avec précaution le précipité pesé et assez longtemps, mais pas trop fortement, pour que le chlorhydrate d'ammoniaque soit complètement volatilisé : on continue la calcination dans un courant d'hydrogène, ou après addition d'un peu d'acide oxalique : on reprend le résidu par de l'eau, on y ajoute, dans le cas où l'on aurait fait

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 137.

usage d'acide oxalique, quelques gouttes d'acide chlorhydrique et l'on dose d'après le § 97, 3., le chlorure de potassium qui est passé dans la dissolution. En calculant le poids correspondant de chlorure double de platine et de potassium, on le retranche du poids total des deux chlorures doubles de platine et la différence permet de calculer le poids de chlorhydrate d'ammoniaque. La pesée du platine métallique réduit est un bon contrôle. — Cette méthode est rarement employée, parce que celle indiquée plus bas, sous le n° 2, donne de meilleurs résultats.

2. *Méthodes fondées sur la volatilisation des sels ammoniacaux ou de l'ammoniaque.*

L'ammoniaque d'avec la soude et la potasse.

a. *Les sels des alcalis à séparer contiennent le même acide et cet acide est volatil; en outre on peut, en les chauffant à 100°, les débarrasser de toute leur eau, sans qu'il se perde d'ammoniaque (p. ex. : chlorures).*

On pèse la totalité des sels dans un creuset de platine, on chauffe le ⁴ creuset couvert d'abord lentement, puis ensuite assez longtemps au rouge faible, on laisse refroidir et l'on pèse de nouveau. La perte de poids donne la quantité de sel ammoniacal. — Si les sels étaient des sulfates, il faudrait prendre deux précautions : d'abord chauffer très lentement, parce que la décrépitation du sulfate d'ammoniaque occasionnerait des pertes ; ensuite les sulfates alcalins fixes retenant une partie de l'acide sulfurique du sulfate d'ammoniaque, il faut les transformer en sulfates neutres en les calcinant dans une atmosphère de carbonate d'ammoniaque, avant d'en prendre le poids (voir §§ 97, 98). On ne peut pas de cette façon séparer le chlorhydrate d'ammoniaque des sulfates alcalins fixes, parce qu'en le calcinant avec ces derniers il les transforme en chlorures totalement ou en partie.

b. *Dans les sels à séparer, l'une ou l'autre des conditions de a. n'est pas remplie.*

Si les circonstances ne peuvent pas se modifier d'une façon assez simple ⁵ pour qu'on puisse appliquer la méthode a., il faut doser les alcalis fixes et l'ammoniaque dans deux portions différentes de la combinaison à analyser. — On calcinera légèrement l'essai employé pour doser la potasse et la soude jusqu'à ce qu'on ait chassé tout le sel ammoniacal. Suivant les circonstances, on transformera les alcalis fixes en chlorures ou en sulfates et l'on opérera suivant (1), (2) ou (6). — On mesure l'ammoniaque dans une autre portion suivant le § 99. 3.

3. *Méthodes indirectes.*

Il y en a naturellement beaucoup : mais en général on n'emploie guère ⁶ que la suivante.

La potasse d'avec la soude.

On transforme les deux alcalis en sulfates neutres ou en chlorures (§§ 97.

98), on les pèse, on dose la quantité d'acide sulfurique (§ 132) ou de chlore (§ 141), et l'on calcule avec cette donnée les quantités de potasse et de soude (voir plus loin « Calcul des analyses », § 200) (*).

Le dosage indirect de la potasse et de la soude ne peut guère s'appliquer que lorsque le mélange renferme des quantités notables de ces deux bases. Dans ce cas il se recommande surtout par la promptitude avec laquelle se fait l'analyse, si dans les chlorures pesés en dose le chlore par les liqueurs titrées (§ 141. I. b.).

APPENDICE AU PREMIER GROUPE : Séparation de la lithine d'avec les autres alcalis.

7 Pour séparer la lithine d'avec la potasse et la soude, on peut, outre les méthodes indirectes, faire usage de deux procédés réels de séparation.

a. On traite les azotates ou les chlorures, après les avoir desséchés à 120°, par un mélange de volumes égaux d'alcool absolu et d'éther anhydre, on laisse digérer au moins 24 heures en agitant de temps en temps (les sels doivent être parfaitement pulvérisés), on jette rapidement sur un filtre, on ferme l'entonnoir avec une lame de verre et on lave plusieurs fois le résidu avec le mélange alcoolique. D'une part on analyse les nitrates ou chlorures de potassium et de sodium qui sont restés non dissous, d'autre part on analyse l'azotate ou le chlorure de lithium dissous, en distillant le liquide et en transformant le résidu en sulfate. — Par ce moyen on a toujours un poids un peu trop considérable de lithine, parce que les sels de potasse et de soude, surtout les chlorures, ne sont pas tout à fait insolubles dans l'alcool éthéré. — Si l'on voulait obtenir du procédé toute l'exactitude qu'il peut comporter, après la distillation on ajouterait au résidu d'azotate ou de chlorure de lithium impur une goutte d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique suivant le sel, puis de l'alcool éthéré, on réunirait le résidu nouveau au résidu principal et l'on transformerait le chlorure ou l'azotate de lithine en sulfate. Si les sels qui doivent être traités par le mélange d'alcool et d'éther ont été chauffés au rouge, même faiblement, il se forme par l'action de l'eau sur le chlorure de lithium, de la lithine caustique et par suite du carbonate de lithine avec l'acide carbonique de l'air : il faut, d'après cela, avant de faire digérer, ajouter quelques gouttes d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique. — La séparation des chlorures alcalins par le moyen de l'alcool et de l'éther a été employée pour la première fois par Rammelsberg (**), et plus tard par Jenzsch (***). Elle ne donne toutefois que des résultats approximatifs, car le sel de lithine obtenu par l'évaporation de la solution alcoolique ne paraît jamais pur quand on l'examine au spectroscope (Diehl ****).

(*) Il y a d'autres procédés indirects pour doser la potasse et la soude, entre autres celui de Stolba (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 397), et celui de F. Mohr (*loc. cit.*, VII, 173).

(**) *Pogg. Ann.*, LXVI, 79.

(***) *Pogg. Ann.*, CIV, 105.

(****) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXXI, 97.

S'il fallait analyser des sulfates, il faudrait d'abord les transformer en azotates ou en chlorures, pour que la séparation puisse se faire avec l'alcool et l'éther. On y arrive le mieux avec les sels de plomb. Voir (2). On ne réussit pas avec le sulfate de lithine en le chauffant au rouge avec le sel ammoniac, pas plus qu'en précipitant l'acide sulfurique avec un sel de baryte (ou de strontiane), parce que le sulfate de baryte en se précipitant entraîne beaucoup de lithine (*Diehl*).

- b. On pèse les alcalis ensemble, le mieux sous la forme de sulfates, et l'on dose la lithine à l'état de phosphate, suivant le § 100. Si la quantité de lithine est relativement faible, on transforme les sulfates pesés en chlorures (7), on sépare d'après les méthodes données au § 100 la plus grande partie de la potasse et de la soude par l'alcool, puis on dose la lithine (*Mayer* *).
- c. On peut doser indirectement la lithine à côté de la potasse ou de la soude et arriver à des résultats plus exacts, en opérant d'abord suivant a. On évapore à siccité la dissolution alcoolique de chlorure de lithium contenant encore un reste de chlorure de potassium ou de sodium, on chauffe modérément, on pèse, on dissout dans de l'eau, on dose le chlore dans la solution et l'on calcule la proportion de lithium et potassium ou de sodium. — *Bunsen* (**) employait aussi ce procédé au dosage indirect de la lithine en présence de la potasse et de la soude, en précipitant avec le chlorure de platine la potasse dans le liquide séparé par filtration du chlorure d'argent et débarrassé de l'excès d'argent. Il ne faut pas oublier ici que suivant *Jenzsch* (***) le chlorure double de platine et de potassium obtenu dans ces circonstances n'est pas pur, mais renferme de la lithine et semble être un mélange de chlorure double de platine et de potassium et de chlorure double de platine et de lithium.

D'après ce que nous avons dit à la fin du n° (7), on comprend qu'on ne pourra pas mesurer indirectement la lithine dans un mélange de sulfate de lithine et de potasse ou de soude, en pesant le mélange et en dosant l'acide sulfurique précipité avec un sel de baryte.

On fera la séparation de la lithine d'avec l'ammoniaque, comme celle de la potasse et de la soude d'avec l'ammoniaque, suivant (4) et (5).

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCVIII, 193.

(**) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXII, 348.

(***) *Pogg. Ann.*, CIV, 102.

DEUXIÈME GROUPE

BARYTE. — STRONTIANE. — CHAUX. — MAGNÉSIE.

I. Séparation des oxydes du deuxième groupe d'avec ceux du premier.

§ 153.

La baryte d'avec la potasse et la soude : 10. 12. — d'avec l'ammoniaque : 11.
 La strontiane d'avec la potasse et la soude : 10. 13. — d'avec l'ammoniaque : 11.
 La chaux d'avec la potasse et la soude : 10. 14. — d'avec l'ammoniaque : 11.
 La magnésic d'avec la potasse et la soude : 15 à 26. — d'avec l'ammoniaque : 11.

A. Méthodes générales.

1. Toutes les terres alcalines d'avec la potasse et la soude.

10 Principe : *Le carbonate d'ammoniaque ne précipite d'une dissolution contenant du sel ammoniac que la baryte, la strontiane et la chaux.*

On additionne la dissolution, dans laquelle les bases sont supposées à l'état de chlorures, avec autant de chlorhydrate d'ammoniaque qu'il en faut pour empêcher la magnésie d'être précipitée par l'ammoniaque ; on étend assez fortement, on ajoute un peu d'ammoniaque, puis du carbonate d'ammoniaque en léger excès, on laisse reposer dans le vase couvert pendant 2 heures en un lieu chaud, on filtre, on lave le précipité avec de l'eau très légèrement ammoniacale.

Le précipité renferme la *baryte*, la *strontiane* et la *chaux* : dans la *dissolution* se trouvent la *magnésie* et les *alcalis*. C'est là au moins ce que l'on peut admettre pour les analyses qui ne demandent pas la plus grande rigueur. Mais dans le cas où il faut la plus scrupuleuse exactitude, il faut faire attention que la dissolution contient encore des traces très faibles de chaux et un peu plus considérables de baryte, parce que les carbonates de ces bases ne sont pas tout à fait insolubles dans un liquide qui contient du chlorhydrate d'ammoniaque : de même aussi le précipité peut renfermer un peu de carbonate ammoniac-magnésien.

On traite le précipité d'après le § 154 ; quant au liquide filtré, — dans les analyses exactes, — on l'additionne de 3 ou 4 gouttes d'acide sulfurique étendu (mais pas davantage), puis ensuite d'oxalate d'ammoniaque et on laisse reposer 12 heures à une douce chaleur. S'il se forme par là un précipité, on rassemble celui-ci sur un petit filtre, on le lave, on le traite sur le filtre par un peu d'acide chlorhydrique étendu, qui laisse le sulfate de baryte tandis qu'il dissout l'oxalate de chaux. Comme il aurait pu se déposer avec ce dernier un peu d'oxalate de magnésie, on verse de l'ammoniaque dans la solution chlorhydrique, on filtre après le dépôt et l'on réunit ce liquide filtré au liquide principal.

On évapore à siccité la liqueur qui contient la *magnésie* et les *alcalis*, on chasse les sels ammoniacaux en chauffant légèrement au rouge dans un creuset en platine couvert ou dans une petite capsule en platine ou en por-

celaine également couverte (*). — Dans le résidu on sépare la magnésie des alcalis d'après une des méthodes données aux numéros (15) à (24).

2. Toutes les terres alcalines d'avec l'ammoniaque; — 11
principe et traitement comme pour la séparation de la potasse et de la soude d'avec l'ammoniaque (4) et (5).

B. Méthodes plus spéciales.

Chaque terre alcaline seule d'avec la potasse et la soude.

1. La baryte d'avec la potasse et la soude.

On précipite la baryte par l'acide sulfurique étendu (§ 101. 1. a.), on 12
évapore le liquide filtré à siccité et l'on chauffe au rouge le résidu, en ajoutant à la fin du carbonate d'ammoniaque (§§ 97. 1. — 98. 1.). On a soin que la quantité d'acide sulfurique ajoutée soit suffisante pour transformer complètement les alcalis en sulfates. — Dans les analyses rigoureuses, pour ne pas laisser échapper les sels alcalins entraînés par le sulfate de baryte et que les lavages ne peuvent enlever, on détache du filtre le sulfate de baryte desséché, on le chauffe avec assez d'acide sulfurique concentré et pur pour l'y dissoudre complètement, on étend de beaucoup d'eau la dissolution refroidie, puis on jette sur le même filtre le sulfate de baryte maintenant presque absolument pur, on le chauffe au rouge et on le pèse. Quant au liquide filtré, on l'évapore à siccité dans une capsule en platine, on chasse l'acide sulfurique et l'on dose la petite quantité d'alcalis qui s'y trouve.

Cette méthode, à cause de sa grande rigueur, est préférable à celle indiquée en A., quand on a de la baryte à ne séparer que d'un des deux alcalis fixes : s'ils s'y trouvent tous les deux à la fois, l'autre procédé est plus commode, en tant que les alcalis sont à l'état de chlorures.

2. La strontiane d'avec la potasse et la soude.

On peut, comme avec la baryte, séparer la strontiane des alcalis au moyen 13
de l'acide sulfurique (§ 102. 1. a.). Toutefois, quand on est libre dans son choix, il ne faut pas préférer la précipitation de la strontiane à l'état de sulfate à la méthode décrite au numéro (10). (Voir § 102.)

5. La chaux d'avec la potasse et la soude.

On précipite la chaux avec l'oxalate d'ammoniaque (§ 103. 2. b. a.), on 14
évapore à siccité le liquide filtré et l'on dose les alcalis dans le résidu calciné au rouge. Dans cette dernière opération, on aura soin de dissoudre dans l'eau le résidu débarrassé des sels ammoniacaux par calcination, de séparer par filtration le résidu insoluble s'il y en a un, d'aciduler le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique suivant les circonstances, puis ensuite d'évaporer à siccité, parce que l'oxalate d'ammoniaque, pendant la calcination, décompose en partie les chlorures alcalins et transforme les bases en carbonates, s'il n'y a pas en présence beaucoup de sel

(*) On enlève aussi par là la petite quantité d'acide sulfurique qu'on avait ajoutée pour précipiter les traces de baryte, en même temps que les sulfates alcalins chauffés au rouge avec beaucoup de sel ammoniac se changent en chlorures alcalins.

ammoniac. Les résultats sont plus exacts que suivant A (si après la précipitation par le carbonate d'ammoniaque on n'a pas encore employé l'oxalate d'ammoniaque).

4. La magnésie d'avec la potasse et la soude (*).

a. Méthodes basées sur le peu de solubilité de la magnésie dans l'eau.

- 15 α . On prépare une dissolution des bases aussi neutre que possible et exempte de sels ammoniacaux (peu importe qu'il y ait de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique), on ajoute de l'eau de baryte tant qu'il se forme un précipité, on chauffe à l'ébullition, on filtre et on lave avec de l'eau bouillante. Le précipité renferme la magnésie à l'état d'hydrate. On la dissout dans l'acide chlorhydrique, on précipite la baryte avec l'acide sulfurique et la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien (§ 104. 2.). On sépare de la baryte suivant (10) ou (12) les alcalis qui sont dans la liqueur à l'état de chlorures, d'azotates ou d'alcalis caustiques, suivant les circonstances. *Liebig*, qui le premier a employé cette méthode, préfère pour la précipitation le sulfure de baryum cristallisé. — La méthode ne donne pas une séparation bien complète, parce que l'hydrate de magnésie est moins insoluble dans les dissolutions de sels alcalins que dans l'eau pure. Il faudra donc essayer si les sels alcalins pesés ne renferment pas un peu de magnésie, dont il faudra tenir compte si l'on en trouve
- 16 β . On précipite la dissolution avec un peu de lait de chaux pur, on fait bouillir, on filtre, on lave. Dans le précipité on sépare la chaux de la magnésie d'après (36), dans le liquide filtré on sépare la chaux des alcalis d'après (10) ou (14). — On peut employer cette méthode lorsqu'il s'agit d'éliminer la magnésie dans une liqueur contenant de la chaux et des alcalis et dans laquelle on ne veut doser que les alcalis. Ici aussi, pour la raison que nous avons donnée en α ., il reste un peu de magnésie dans les sels alcalins.
- 17 γ . On évapore à siccité la dissolution des chlorures (il ne faut pas qu'il y ait d'autres acides), on chauffe au rouge s'il y a du sel ammoniac, on chauffe le résidu avec un peu d'eau (dans laquelle se dissout un peu de magnésie éliminée), on ajoute du bioxyde de mercure délayé dans de l'eau, on évapore à siccité au bain-marie en remuant fréquemment et l'on opère exactement comme il est indiqué au § 104. 3. b. — Il n'est pas nécessaire de pousser la calcination au rouge jusqu'à ce que tout l'oxyde de mercure soit chassé : il vaut mieux séparer par filtration la magnésie contenant un reste de cet oxyde, qui sera ensuite chassé par la dernière calcination. On reprend le résidu avec un peu d'eau chaude, on filtre rapidement et on lave la magnésie avec un peu d'eau chaude, mais on ne prolonge pas le lavage plus qu'il ne faut. Les alcalis sont à l'état de chlorures dans la dissolution. — Cette méthode, donnée par *Berzelius*, fournit de bons résultats et je me suis assuré qu'elle est la meilleure de celles indiquées ici. Le travail n'est pas rendu plus difficile par l'addition d'une quantité de bioxyde de mercure plus que suffisante : à la fin, pour plus de sécurité, on essaye si les chlorures alcalins

(*) On peut appliquer également les méthodes a. α . et β . à la séparation de la magnésie d'avec la lithine.

contiennent de la magnésie, dont en général ils retiennent toujours des traces.

δ. Si les bases sont à l'état de chlorures, on ajoute de l'acide oxalique 18 pur (*), en quantité suffisante pour former un quadroxalate avec la totalité des bases considérées comme de la potasse, on ajoute un peu d'eau, on évapore à siccité dans une capsule en platine et l'on chauffe au rouge. Par cette opération on transforme complètement le chlorure de magnésium, partiellement les chlorures alcalins en oxalates, qui par la calcination donnent des carbonates alcalins et de la magnésie. On reprend le résidu à plusieurs reprises avec de petites quantités d'eau bouillante, en ne s'inquiétant pas de ce que le précipité tombe tout ou partie sur le filtre, ou reste dans la capsule en platine. Lorsqu'on a enlevé par les lavages tous les sels alcalins, on dessèche le filtre, on le brûle dans la capsule, on chauffe fortement au rouge et l'on pèse la magnésie. Si la dissolution était un peu trouble, on l'évaporerait à siccité, on reprendrait le résidu par de l'eau et l'on séparerait par filtration le léger reste de magnésie; enfin dans le liquide filtré on verse de l'acide chlorhydrique et l'on dose les alcalis à l'état de chlorures.

Si les bases sont à l'état de sulfates, on ajoute à la dissolution bouillante 19 du chlorure de baryum jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, on évapore le liquide filtré avec de l'acide oxalique en excès et l'on opère comme en (18). Il reste avec la magnésie un peu de carbonate de baryte que l'on sépare d'après (29).

Ces méthodes sont dues à *Mistcherlich* et ont été décrites par *Lasch* (**). 20 J'ai reconnu que les résultats ne sont pas tout à fait bons. En général on trouve trop peu de magnésie. Dès lors il faudra toujours essayer après la pesée, avec le phosphate de soude et l'ammoniaque, si les alcalis ne contiennent pas de magnésie. Fréquemment on obtient encore ainsi un précipité pesable, qu'il ne faudra pas laisser de côté (***) .

Le procédé (18) réussit aussi très bien avec les azotates et a été surtout employé dans ce cas par *Deville*. Pendant l'évaporation il se dégage de l'acide carbonique et des gaz nitreux.

b. Méthodes fondées sur la précipitation de la magnésie par le phosphate (ou l'arséniaté) d'ammoniaque.

Dans la dissolution qui contient la magnésie, la potasse et la soude, on 21 verse un excès d'ammoniaque et un peu de sel ammoniac, s'il n'y en a pas déjà, et l'on précipite la magnésie avec du phosphate d'ammoniaque pur, qu'on ajoute en léger excès. Dans le liquide filtré, débarrassé par évaporation de l'ammoniaque libre, on précipite l'acide phosphorique avec l'acétate de plomb, ce qui donne du phosphate et du chlorure de plomb. Dans le liquide chaud, on enlève l'excès d'oxyde de plomb avec l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque ou l'acide sulfurique, et l'on dose la potasse et la

(*) *Th. Scherer (Zeitschr. f. analyt. Chem., XI, 197)*, au lieu d'acide oxalique, prend de l'oxalate d'ammoniaque pur.

(**) *Journ. f. prakt. Chem., LXIII, 345*.

(***) Je ne recommande pas la méthode de *Sonnenschein* (faire bouillir les chlorures avec du carbonate d'argent), parce que le liquide filtré contient toujours de la magnésie, et en contient plus que des traces.

soude dans le liquide filtré d'après les §§ 97, 98. (O. L. Erdmann *.) — (Heintz **) — Cette méthode est un peu longue, mais fort exacte. Si la dissolution renfermait trop de sel ammoniac, il faudrait d'abord en chasser la majeure partie par sublimation.

22 Au lieu d'éliminer l'excès d'acide phosphorique avec l'oxyde de plomb, on peut employer l'oxyde de fer ou celui d'argent.

a. Avec le peroxyde de fer. Dans le liquide débarrassé de l'ammoniaque par la chaleur et au besoin neutralisé par l'acide chlorhydrique, on verse du perchlorure de fer jusqu'à ce que la liqueur ait une couleur jaune, on ajoute du carbonate d'ammoniaque jusqu'à neutralisation, ou de façon que l'acidité ne soit produite que par l'acide carbonique, on fait bouillir, on sépare par filtration du phosphate basique de fer (qui doit avoir une couleur brune rougeâtre s'il y a assez de perchlorure de fer), on lave, on évapore à siccité le liquide filtré avec les eaux de lavage, on chasse les sels ammoniacaux et l'on dose la potasse et la soude d'après les §§ 97, 98. — Méthode bonne et commode.

β. Avec l'oxyde d'argent. On évapore à siccité le liquide séparé par filtration du phosphate ammoniaco-magnésien, on chauffe au rouge avec précaution, on dissout dans l'eau et l'on mélange avec de l'azotate d'argent et un léger excès de carbonate d'argent. Après filtration on enlève dans le liquide filtré l'excès d'argent avec l'acide chlorhydrique et l'on évapore à siccité la dissolution avec de l'acide chlorhydrique. (Chancel ***) .

La séparation avec l'arséniate d'ammoniaque est moins longue, mais moins exacte et plus désagréable à opérer qu'avec le phosphate (§ 127. 2.) : il faut évaporer le liquide filtré jusqu'à siccité après addition de sel ammoniac et chauffer le résidu au rouge sous une cheminée tirant bien. L'excès d'acide arsénique se volatilise, tandis que les alcalis restent à l'état de chlorures (mais retenant toujours un peu de chlorure de magnésium). C. de Hauer a aussi employé une méthode semblable (****).

c. Méthode fondée sur la précipitation de la magnésie à l'état de carbonate ammoniaco-magnésien.

25 Dans la dissolution concentrée des sulfates, azotates ou chlorures, on verse un excès d'une dissolution concentrée de sesquicarbonate d'ammoniaque dans une solution aqueuse d'ammoniaque (environ 250 grammes de sel avec 360 C. C. de liquide ammoniacal de densité 0,92 et de l'eau de façon à faire 1 litre). Au bout de 24 heures on sépare par filtration le carbonate ammoniaco-magnésien ($MgO,CO^2 + AzH^4O,CO^2 + 4Aq$) qui s'est déposé, on le lave avec le mélange d'ammoniaque caustique et de carbonate d'ammoniaque qui sert à faire la précipitation, on sèche, on chauffe fortement et assez longtemps au rouge et l'on pèse la magnésie. On évapore à siccité le liquide filtré en le chauffant d'abord à une température inférieure à 100°, on chasse les sels ammoniacaux et l'on dose les alcalis à l'état de chlorures ou de sul-

(*) Journ. f. prakt. Chem., XXXIX, 278.

(**) Pogg. Ann., LXXIII, 119.

(***) Comptes rendus, L, 94.

(****) Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt., IV, 86.

fates. Les résultats sont bons quand il n'y a que la soude. En présence de la potasse il faut laver avec de l'eau la magnésie calcinée avant de la peser, car elle retient une quantité très appréciable de carbonate de potasse. On réunit ces eaux de lavage au liquide principal. Avec la soude seule ce lavage de la magnésie calcinée n'est pas nécessaire, parce qu'elle ne retient pas de carbonate de soude en quantité qu'on puisse peser. On trouve en général un peu moins de magnésie que le poids véritable : l'erreur moyenne est de 9/1000. (F. G. Schaffgotsch *. — H. Weber **.)

d. *Méthode fondée sur la précipitation des alcalis à l'état de fluosiliciures suivant Stolba (***)*.

Si l'on a du chlorure de potassium avec du chlorure de magnésium ou 24 de l'azotate de potasse avec de l'azotate de magnésie, on peut dans une portion de liquide précipiter la potasse à l'état d'hydrofluosilicate (§ 97. 5) et dans une autre portion précipiter la magnésie à l'état de phosphate ammoniac-magnésien (§ 104. 2.). Si l'on veut éviter le partage de la liqueur, il faut dans le liquide séparé par filtration de l'hydrofluosilicate de potasse précipiter l'excès d'acide hydrofluosilicique avec une solution alcoolique d'acétate de potasse, laver le précipité avec un mélange à volumes égaux d'alcool concentré et d'eau et dans la liqueur filtrée doser la magnésie. — Si l'on avait des sulfates, la méthode est rendue si difficile par la faible solubilité du sulfate de magnésie dans l'eau alcoolisée, qu'elle ne présente plus aucun avantage.

Le procédé est moins bon pour séparer la magnésie d'avec la soude, parce que l'hydrofluosilicate de soude est moins insoluble dans l'alcool que le sel de potasse. On ne peut pas l'appliquer avec des sulfates : avec les chlorures ou les azotates il faut, si l'on veut avoir des résultats relativement bons, ajouter après l'acide hydrofluosilicique deux volumes d'alcool concentré et laisser complètement déposer le précipité avant de filtrer.

e. *Méthode indirecte par laquelle on trouve en même temps la quantité de potasse et celle de soude, lorsque les deux bases sont ensemble.*

α. On pèse les sulfates, on partage leur dissolution en deux parties. Dans 25 l'une on dose la magnésie suivant le § 104. 2., et dans la seconde la potasse suivant (2). On calcule d'après cela la quantité de sulfate de magnésie et celle de sulfate de potasse, et l'on déduit le sulfate de soude par différence.

β. On transforme avec précaution les bases en sulfates neutres purs, on 26 les pèse, on les dissout dans l'eau et l'on dose la quantité d'acide sulfurique avec le chlorure de baryum (§ 132) : dans le liquide filtré on précipite l'excès de baryte avec l'acide sulfurique, et dans le nouveau liquide filtré et concentré par évaporation on dose la magnésie d'après le § 104. 2. (List ***,)

(*) Pogg. Ann., CIV, 482.

(**) Vierteljahrsschrift. f. prakt. Pharm., VIII, 161.

(***) Zeitschr. f. analyt. Chem., IV, 160.

(****) Ann. der Chem. und Pharm. LXXXI, 117.

En retranchant du poids total des sulfates le poids de sulfate de magnésie calculé d'après la quantité trouvée de magnésie, on a le poids des sulfates alcalins : puis de la quantité totale d'acide sulfurique en retranchant celle de cet acide unie à la magnésie, on aura le poids d'acide sulfurique combiné aux alcalis. On est alors ramené au cas du § 152. 3. (6).

Les méthodes indirectes ne fournissent des résultats exacts que lorsqu'elles sont conduites avec le plus grand soin. Mais la rigueur du procédé β . est encore diminuée par la propriété qu'a le sulfate de baryte d'entraîner avec lui des sels solubles.

II. Séparation des oxydes du second groupe entre eux.

§ 154.

La baryte d'avec la strontiane :	28. 31. 40. —	la chaux :	28. 30. 31. 35. 40.
—	la magnésie :	27. 29.	
La strontiane d'avec la baryte :	28. 31. 40. —	la chaux :	34. 38. 39.
—	la magnésie :	27. 29.	
La chaux d'avec la baryte :	28. 30. 31. 35. 40. —	la strontiane :	34. 38. 39.
—	la magnésie :	27. 32. 33. 36. 37. (*)	
La magnésie d'avec la baryte :	27. 29. —	la strontiane :	27. 29.
—	la chaux :	27. 32. 33. 36. 37. (*)	

A. Méthode générale.

27 Tous les membres du groupe les uns d'avec les autres. — On opère comme en (10). On précipite la magnésie dans le liquide filtré avec le phosphate de soude et d'ammoniaque (**). On dissout dans l'acide chlorhydrique les carbonates précipités de baryte, de strontiane et de chaux, et l'on sépare les bases d'après (28). Pour avoir les traces de magnésie que retient le précipité obtenu avec le carbonate d'ammoniaque, on évapore à siccité le liquide séparé par filtration du sulfate de strontiane et du sulfate de chaux, on reprend le résidu par l'eau et l'on précipite la dissolution avec le phosphate de soude et d'ammoniaque et l'ammoniaque.

B. Méthodes spéciales.

1. Méthodes fondées sur l'insolubilité du fluosilicure de baryum.

28 La baryte d'avec la strontiane et la chaux. — Dans la dissolution pas trop étendue, neutre ou légèrement acide, on verse un excès d'acide hydrofluosilicique récemment préparé ou conservé dans un flacon en gutta-percha : on y ajoute un volume d'alcool à 95 0/0 égal au 1/3 du volume total du liquide, on laisse reposer 12 heures, on recueille sur un filtre pesé le précipité de fluosilicure de baryum, qu'on séchera à 100°, après l'avoir lavé avec un mélange en parties égales d'eau et d'alcool, jusqu'à ce que le liquide qui

(*) Voir aussi la méthode de *Oeffinger* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 486).

(**) Ce réactif est préférable au phosphate de soude employé ordinairement. Voir *Fr. Mohr* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 56).

(***) Pour séparer la baryte d'avec la strontiane, la chaux et la magnésie, *Smith* (*Traité d'analyse de H. Rose*, II, 32) précipite la baryte avec le chromate neutre de potasse. *Freichs* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 315) préfère opérer dans la solution étendue en présence d'un excès d'acide acétique. On filtre après un dépôt de plusieurs heures, on lave avec de l'acide acétique étendu et l'on pèse après dessiccation à 110°. Il faut se rappeler pour le traitement du liquide filtré qu'on ne peut pas précipiter la chaux avec l'oxalate d'ammoniaque en présence du chromate de potasse.

passé n'ait plus la moindre réaction acide (mais on ne lave pas davantage) : puis dans le liquide filtré on précipite la strontiane ou la chaux par l'acide sulfurique étendu (§ 102. 1. a. et § 103. 1). Résultats exacts. — Caractères du fluosilicure de baryum, § 71. — S'il y avait à la fois de la strontiane et de la chaux, on pèserait d'abord les sulfates et on les séparerait suivant (34) : ou bien on les transformerait en carbonates (§ 132. II. b.) et on les séparerait suivant (38) ou (39).

2. *Méthodes fondées sur l'insolubilité du sulfate de baryte et aussi du sulfate de strontiane dans l'eau et dans une dissolution d'hyposulfite de soude.*

a. La baryte et la strontiane d'avec la magnésie. — On précipite la baryte et la strontiane par l'acide sulfurique (§ 101. 1. a. et § 102. 1. a.) et dans la liqueur filtrée on précipite la magnésie à l'aide du phosphate de soude et d'ammoniaque et de l'ammoniaque (§ 104. 2.).

b. La baryte d'avec la chaux. — On additionne la solution d'un peu d'acide chlorhydrique, puis on y verse de l'acide sulfurique très étendu (1 : 300) tant qu'il se forme un précipité, on laisse déposer et l'on mesure le sulfate de baryte d'après le § 101. 1. a. On mélange le liquide filtré avec les eaux de lavage qu'on a concentrées par évaporation et après avoir neutralisé l'acide par l'ammoniaque, on précipite la chaux à l'état d'oxalate (§ 103. 2. b. a.). — Cette méthode est surtout bonne lorsqu'il s'agit de séparer de petites quantités de baryte d'une grande quantité de chaux. — S'il faut séparer le sulfate de baryte du sulfate de chaux, on peut (en l'absence d'acide libre) traiter à plusieurs reprises et à chaud le mélange des sels par une dissolution d'hyposulfite de soude. Le sulfate de chaux se dissout, le sulfate de baryte reste insoluble. On précipite ensuite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque dans le liquide filtré (Diehl *).

3. *Méthodes fondées sur la manière différente dont se comportent le sulfate de baryte d'une part et le sulfate de strontiane et celui de chaux d'autre part, vis-à-vis des carbonates alcalins.*

La baryte d'avec la strontiane et la chaux.

Les sulfates des trois bases obtenus par précipitation sont mis en digestion à la température ordinaire (15 à 20°), pendant 12 heures avec une dissolution pas trop étendue de carbonate d'ammoniaque et l'on a soin de remuer de temps en temps : on décante le liquide à travers un filtre et l'on traite plusieurs fois le résidu de la même façon ; enfin on lave avec de l'eau et dans le précipité encore humide on sépare avec de l'acide chlorhydrique étendu et froid le sulfate de baryte resté tel d'avec le carbonate de strontiane et celui de chaux formés. — Si l'on voulait opérer plus promptement la séparation, on pourrait faire bouillir quelques instants les sulfates avec une dissolution de carbonate de potasse (et non pas de soude), à laquelle on aurait ajouté du sulfate de potasse dans la proportion de 1/3, ou un peu plus, du carbonate alcalin. Par là on décomposerait encore les sulfates de strontiané et de chaux, mais pas celui de baryte. — Si les bases sont en dissolution, on les fait bouillir immédiatement avec un excès de la dissolution du mélange

(*) Journ. f. prakt. Chem., LXXIX, 430.

de carbonate et de sulfate de potasse. Le précipité séparé par filtration est formé, dans ce cas, de sulfate de baryte et de carbonate de strontiane et de chaux, qu'on sépare comme il est dit plus haut avec l'acide chlorhydrique froid étendu (*H. Rose* *).

4. *Méthode fondée sur l'insolubilité du sulfate de chaux dans l'alcool.*

La chaux d'avec la magnésie.

32 a. On dissout les bases à l'état de chlorures, on chasse l'eau par évaporation, on ajoute au résidu de l'alcool concentré (mais pas absolu) jusqu'à dissolution du résidu, on fait digérer la solution à froid avec un excès d'acide sulfurique pur concentré : on abandonne quelques heures, on met sur un filtre le précipité formé de sulfate de chaux et d'un peu de sulfate de magnésie, on le débarrasse de la liqueur acide qui le baigne avec de l'alcool concentré, presque absolu, et quand on a complètement enlevé l'acide, on le lave avec de l'alcool à 55 ou 40 0/0, jusqu'à ce que le liquide qui passe ne laisse rien par évaporation sur le platine. On pèse le sulfate de chaux comme il est indiqué au § 103. 1. Quant à la magnésie, on la dose dans la liqueur filtrée (§ 104. 2.) après en avoir chassé l'alcool. *A. Chizynski* (**), en opérant ainsi, a obtenu de très bons résultats, même en présence de l'acide phosphorique.

b. De petites quantités de chaux d'avec beaucoup de magnésie.

35 On transforme les bases en sulfates neutres, on dissout la masse dans l'eau et en remuant constamment on ajoute de l'alcool jusqu'à ce qu'il se produise un faible trouble permanent. On filtre au bout de quelques heures, on lave le sulfate de chaux précipité avec de l'alcool, auquel on a ajouté un égal volume d'eau et l'on en détermine la quantité d'après le § 103. 1. a. (il faudra toujours essayer si le sulfate de chaux n'a pas entraîné de magnésie) : ou bien on dissout le gypse précipité dans de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, et alors, d'après le numéro (36), on sépare la chaux de la petite quantité de magnésie qui a pu se précipiter en même temps. (*Scheerer* ***)

5. *Méthode fondée sur l'insolubilité des sulfates de strontiane et de baryte dans une dissolution de sulfate d'ammoniaque.*

La strontiane d'avec la chaux (****).

34 On dissout dans le moins d'eau possible, autant toutefois qu'on a des sels solubles, on verse dans la liqueur une solution de 1 partie de sulfate d'ammoniaque dans 4 parties d'eau, qui contiendra environ 50 fois plus de sel solide que le mélange à analyser, on fait bouillir quelque temps en renouvelant l'eau qui se vaporise et en ajoutant un peu d'ammoniaque (parce que par l'ébullition la dissolution de sulfate d'ammoniaque devient un peu acide); on peut aussi, au lieu de chauffer, laisser digérer 12 heures à la température ordinaire. On filtre et on lave avec une dissolution concentrée de sulfate

(*) *Pogg. Ann.*, XCV, 286, 299, 427.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 348.

(***) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXVI, 237.

(****) Voir la note 16 à la fin d volume.

d'ammoniaque le précipité formé de sulfate de strontiane et d'un peu de sulfate double d'ammoniaque et de strontiane : il faut laver jusqu'à ce que l'eau qui passe ne soit pas troublée par l'oxalate d'ammoniaque. On calcine au rouge le précipité avec précaution, on l'humecte avec un peu d'acide sulfurique étendu (pour ramener à l'état de sulfate un peu de sulfure de strontium formé), on chauffe de nouveau au rouge et l'on pèse. On précipite avec l'oxalate d'ammoniaque la liqueur filtrée fortement étendue et l'on dose la chaux d'après le § 103. 2. b. α . — Si l'on avait les sulfates solides, on les pulvériserait très finement, on ferait bouillir avec une dissolution concentrée de sulfate d'ammoniaque, en renouvelant l'eau qui se vaporise et en ajoutant un peu d'ammoniaque. Les résultats sont très approchés, par exemple : 1,048 SrO, AzO⁵ au lieu de 1,053 et 0,497 CaO, CO² au lieu de 0,504 (*H. Rose**).

On peut aussi séparer de la même façon la baryte d'avec la chaux. 35

6. Méthodes fondées sur l'insolubilité de l'oxalate de chaux dans le chlorhydrate d'ammoniaque et l'acide acétique.

La chaux d'avec la magnésie.

a. On additionne la solution assez étendue d'une quantité de chlorhydrate d'ammoniaque suffisante pour que l'ammoniaque, qu'on ajoute en léger excès, ne produise pas de précipité, on verse de l'oxalate d'ammoniaque tant qu'il se fait un précipité, puis ensuite une quantité plus considérable, pour transformer la magnésie en oxalate (qui reste dissous). Cet excès est malheureusement nécessaire pour précipiter complètement la chaux, parce qu'une dissolution de chlorure de magnésium, qui n'est pas additionnée d'oxalate d'ammoniaque, dissout de l'oxalate de chaux (Exp. n° 83). On laisse reposer pendant 12 heures sans chauffer, on décante le liquide clair à travers un filtre, autant qu'on le peut, pour le séparer de l'oxalate de chaux et d'un peu d'oxalate de magnésie formant le précipité, on lave de nouveau celui-ci par décantation, on le dissout de suite dans l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'eau, puis de l'ammoniaque en excès et un peu d'oxalate d'ammoniaque. On laisse reposer jusqu'à ce que le liquide se sépare parfaitement limpide, on décante à travers le filtre déjà employé, on y fait tomber le précipité et l'on opère ensuite suivant le § 103. 2. b. α . La plus grande partie de la magnésie se trouve dans le premier liquide filtré, le second en renferme encore un peu. On évapore le dernier pour le réduire à un petit volume après addition d'un peu d'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide, on mélange les deux liqueurs et l'on précipite la magnésie avec le phosphate de soude et d'ammoniaque (**) suivant le § 104. 2. S'il y a beaucoup de sels ammoniacaux, le dosage de la magnésie sera plus exact en évaporant à siccité les liquides dans une grande capsule en platine ou en porcelaine; puis on chauffe au rouge par portions la masse saline dans une plus petite capsule en platine, jusqu'à ce que les sels ammoniacaux soient chassés. On traite le résidu par l'acide chlorhydrique et l'eau, on chauffe, et après refroidissement on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction à peine alcaline. S'il y a assez de sel

(*) *Pogg. Ann.*, CX, 296.

(**) Ce précipitant est préférable au phosphate de soude ordinaire, que l'on emploie ordinairement. *F. Mohr (Zeitschr. f. analyt. Chem., XII, 56)*.

ammoniac dans la dissolution, il ne se précipite pas d'hydrate de magnésie, mais parfois quelques flocons d'acide silicique ou d'alumine. Dans ce cas on filtre et enfin on précipite avec l'ammoniaque et le phosphate de soude et d'ammoniaque. Si le précipité formé par l'ammoniaque est un peu volumineux, on le redissout avec un peu d'acide chlorhydrique, on évapore à siccité au bain-marie, on traite le résidu par l'acide chlorhydrique et l'eau, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, l'on filtre et on ajoute cette liqueur filtrée à la dissolution principale.

Il n'y a que ce moyen d'obtenir des résultats réellement bons par cette méthode si fréquemment employée, ainsi que je m'en suis assuré par des expériences directes et nombreuses. Une seule précipitation avec l'oxalate d'ammoniaque ne peut suffire que si la quantité de magnésie est relativement faible. Exp. n° 84 (*).

- 57 b. Si la chaux et la magnésie sont combinées à l'acide phosphorique, on dissout dans le moins possible d'acide chlorhydrique, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il se forme un abondant précipité, on le dissout dans de l'acide acétique et dans cette solution on précipite la chaux par un excès d'oxalate d'ammoniaque. Comme l'acide acétique libre n'empêche pas la précipitation d'un peu d'oxalate de magnésie, le précipité contient encore ici un peu de magnésie, — et comme l'oxalate de chaux n'est pas complètement insoluble dans l'acide acétique, le liquide filtré (dans lequel on dosera la magnésie par l'ammoniaque et le phosphate de soude et d'ammoniaque) renferme un peu de chaux : ces deux causes d'erreur se compensent jusqu'à un certain point. Dans un travail tout à fait rigoureux on séparerait, à la fin, la petite quantité de magnésie et de chaux des précipités pesés de carbonate de chaux et de pyrophosphate de magnésie.

7. *Méthode fondée sur l'insolubilité de l'azotate de strontiane dans l'alcool éthéré.*

La strontiane d'avec la chaux (suivant *Stromeyer*).

- 38 On traite dans un flacon fermé les azotates bien secs par l'alcool absolu, auquel il est bon d'ajouter un volume égal d'éther (*H. Rose*). On sépare par filtration dans un entonnoir couvert l'azotate de strontiane non dissous, on le lave avec le mélange d'alcool et d'éther, on le dissout dans l'eau et l'on dose à l'état de sulfate de strontiane (§ 102. 1.). On précipite la chaux avec l'acide sulfurique dans le liquide filtré. — Bons résultats.

8. *Méthodes indirectes.*

La strontiane d'avec la chaux.

- 59 On dose ces deux bases à l'état de carbonates en précipitant avec le carbonate ou avec l'oxalate d'ammoniaque (§§ 102, 103); on détermine ensuite la quantité d'acide carbonique totale et l'on en déduit la proportion

(*) J'ai publié à ce sujet de nouvelles recherches dans le *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 1310. — Voir en outre *Wittstein* : *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 318, et *E. Cossa*, id., VIII, 41. — Suivant *Hager* (id., IX, 254), le précipité d'oxalate de chaux serait exempt de magnésie, si l'on filtre de suite. Mais il y aurait à craindre que dans ce cas la précipitation de la chaux ne soit pas complète.

de strontiane et celle de chaux d'après le procédé indiqué au § 200. Pour doser l'acide carbonique on peut fondre avec le verre de borax (§ 139. II. c.); mais cela n'est pas nécessaire, parce que la température rouge-blanc modérée, que fournit un chalumeau à gaz sans même l'enveloppe en argile, est suffisante pour chasser tout l'acide carbonique du carbonate de chaux ainsi que du carbonate de strontiane. (F. G. Schaffgotsch *.) Quand on veut employer ce moyen commode, on précipite les carbonates à chaud, on les comprime fortement dans le creuset de platine et l'on retourne tantôt d'un côté, tantôt de l'autre la masse fortement concrétée que l'on calcine jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids. — L'expérience fournit de bons résultats, si l'une des bases n'est pas en trop petite quantité.

On comprend facilement que cette séparation indirecte peut s'appliquer à 40 d'autres bases, pour doser la chaux en présence de la baryte, ou la baryte avec la strontiane. Pour chasser l'acide carbonique du carbonate de baryte, il faut employer le verre de borax (§ 139. II. c.).

TROISIÈME GROUPE.

ALUMINE. — OXYDE DE CHROME.

1. Séparation des oxydes du troisième groupe d'avec les alcalis.

§ 155.

1. D'avec l'ammoniaque.

a. On peut séparer les sels de chrome et d'alumine d'avec les sels ammo- 41
niacaux par la calcination. Toutefois ce procédé ne peut s'appliquer à l'alumine qu'en l'absence du chlore, à cause de la volatilisation du chlorure d'aluminium. Il est donc plus sûr de mélanger la combinaison avec un excès de carbonate de soude et de calciner ensuite.

b. On dose l'ammoniaque d'après une des méthodes indiquées au § 99. 3. 42
en faisant usage, pour la chasser, de la lessive de potasse ou de soude. Dans le résidu on dose l'oxyde de chrome et l'alumine d'après (43).

2. D'avec la potasse et la soude.

a. On précipite et l'on dose l'oxyde de chrome et l'alumine avec l'ammo- 43
niacque en appliquant les préceptes indiqués au § 105. a. et au § 106. 1. a. Dans la dissolution sont les alcalis, qu'on débarrassera des sels ammoniacaux par évaporation et par calcination du résidu au rouge. S'il y a beaucoup de sels alcalins, il sera bon de redissoudre dans l'acide chlorhydrique le précipité modérément lavé et de répéter la précipitation par l'ammoniaque.

b. On peut aussi très bien séparer l'alumine d'avec la potasse et la soude 44
en chauffant les azotates : voir (46).

(*) Pogg. Ann., CXIII, 615.

II. *Séparation des oxydes du troisième groupe d'avec les terres alcalines.*

§ 156.

1. L'alumine d'avec la baryte : 45 à 50 et 51.
 - strontiane : 45 à 50 et 51.
 - chaux : 45 à 50 et 52. 53. 54.
 - magnésie : 45 à 50 et 53. 54.
2. L'oxyde de chrome d'avec les terres alcalines : 53 à 58.

a. SÉPARATION DE L'ALUMINE D'AVEC LES TERRES ALCALINES.

A. Méthodes générales.

Toutes les terres alcalines d'avec l'alumine.

1. *Méthode fondée sur la précipitation de l'alumine par l'ammoniaque et sa solubilité dans la lessive de soude.*

45 La dissolution suffisamment étendue et chaude étant dans une capsule de platine ou dans une capsule en porcelaine, on l'additionne d'une quantité convenable de sel ammoniac, s'il n'y en a pas déjà, on y verse très lentement, presque goutte à goutte (*Wainkle* *) et en excès modéré de l'ammoniaque autant que possible exempt d'acide carbonique, on chauffe à une douce ébullition, que l'on maintient jusqu'à ce qu'on ne reconnaisse plus d'ammoniaque libre. Ordinairement dans ces conditions il se précipite avec l'alumine un peu de magnésie et aussi de petites quantités de carbonate de chaux, de baryte ou de strontiane : mais par l'ébullition avec le sel ammoniac les terres alcalines précipitées se redissolvent, de sorte qu'à la fin le précipité d'alumine ne renferme plus de magnésie, etc., ou n'en contient que des traces inappréciables. On laisse déposer et l'on opère pour le dosage de l'alumine exactement d'après le § 105. a. Dans les analyses rigoureuses il faut, après avoir suffisamment lavé le précipité d'alumine, le redissoudre dans l'acide chlorhydrique et précipiter de nouveau avec l'ammoniaque comme nous venons de le dire. Pour séparer l'alumine de la chaux ou de la magnésie, la double précipitation est nécessaire, si la liqueur renferme des sulfates. Lorsqu'on a pesé l'alumine, on la maintient quelque temps en fusion avec du bisulfate de potasse, on dissout la masse dans l'eau et l'on tient compte du résidu de silice (qui ne manque jamais si l'on a fait bouillir dans un vase en verre ou en porcelaine). La dissolution additionnée d'un excès de lessive de potasse n'est jamais parfaitement limpide : on y voit flotter quelques flocons de magnésie (et sans doute aussi des traces de carbonate de chaux, de baryte ou de strontiane). S'ils sont en quantité notable, on filtre, on les dissout dans l'acide azotique, on précipite par l'ammoniaque, on fait bouillir le liquide jusqu'à ce qu'il ne répande plus l'odeur de l'ammoniaque, on filtre, on évapore le liquide dans une petite capsule en platine, on chauffe au rouge, on pèse la petite quantité de magnésie qui reste (et qui peut renfermer des traces des autres terres alcalines), on la retranche du poids de l'alumine et on la dissout dans de l'acide chlorhydrique

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 96.

pour l'ajouter au liquide filtré primitif. — Pour achever la séparation des terres alcalines on évapore d'abord la liqueur qui les renferme, après avoir acidulé avec de l'acide chlorhydrique : le mieux est d'opérer dans une capsule en platine, mais on peut aussi le faire dans un ballon en verre ou dans une capsule en porcelaine. A la liqueur concentrée et chaude on ajoute peu à peu un excès d'ammoniaque. Cela produit en général encore un léger précipité d'alumine, que l'on sépare par filtration, qu'on lave et qu'on pèse avec le précipité principal. Dans la liqueur filtrée on dose les terres alcalines d'après le § 154.

Au lieu de précipiter l'alumine comme on vient de le dire, on peut opérer comme il suit. On ajoute un excès notable d'ammoniaque à la liqueur bouillante, on fait bouillir deux minutes, on verse de l'acide acétique jusqu'à réaction nettement acide, on chauffe de nouveau quelques minutes, on ajoute de nouveau l'ammoniaque jusqu'à réaction faiblement alcaline et l'on achève comme plus haut (*).

2. *Méthode fondée sur l'inégale décomposition des azotates à une température modérée, suivant Deville.*

Cette méthode simple et commode suppose que les bases sont à l'état 46 d'azotates purs. On évapore à siccité dans une capsule en platine couverte et l'on chauffe graduellement au bain de sable ou d'air; le mieux serait d'employer un épais disque de fer, muni de cavités dont l'une contiendrait la capsule en platine et l'autre remplie de tournure de laiton recevrait le thermomètre (voir page 52, fig. 42) : on chauffe vers 200 à 250°, jusqu'à ce qu'une baguette en verre trempée dans l'ammoniaque ne décèle plus de vapeur d'acide nitrique. On peut aussi sans danger chauffer jusqu'à ce qu'il se dégage quelques vapeurs nitreuses. — Le résidu consiste en alumine, azotate de baryte, de strontiane et de chaux, azotate et azotate basique de magnésie.

On humecte la masse avec une dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque et l'on chauffe légèrement (mais pas jusqu'à complète volatilisation de l'eau). On recommence cette opération jusqu'à ce qu'on ne reconnaisse plus de dégagement d'ammoniaque. (L'azotate basique de magnésie insoluble dans l'eau se dissout dans l'azotate d'ammoniaque à l'état d'azotate neutre de magnésie avec dégagement d'ammoniaque.) On ajoute de l'eau et on laisse digérer à une douce chaleur.

Lorsque l'azotate d'ammoniaque ne donne plus que des traces imperceptibles d'ammoniaque, il faut verser de l'eau chaude dans la capsule, remuer et ajouter une goutte d'ammoniaque étendue. Cela ne doit pas produire de trouble dans le liquide. Si au contraire la liqueur ne restait pas limpide, ce serait un indice que les nitrates n'ont pas été chauffés assez longtemps. Dans ce dernier cas il faudrait encore évaporer le contenu de la capsule et le chauffer de nouveau.

L'alumine reste non dissoute sous forme d'une substance dense grenue. On décante après la digestion, on lave avec de l'eau bouillante, on chauffe

(*) *Traité de chimie analyt. de H. Rose, 6^e éd., II, 647.*

fortement au rouge dans le vase même où s'est faite la séparation et l'on pèse. Après la pesée on s'assure, comme en (45), de la pureté de l'alumine. On sépare les terres alcalines d'après le § 154. — On peut de la même façon séparer l'alumine d'avec la potasse et la soude (44).

3. *Méthode dans laquelle on applique simultanément les procédés 1 et 2.*

47 On précipite l'alumine comme en (45), on lave de la même façon, on la traite encore humide par l'acide azotique et l'on opère suivant (46) pour éliminer les petites quantités de magnésie, etc., précipitées en même temps : on réunit la liqueur ainsi obtenue avec la dissolution principale des terres alcalines et l'on achève suivant (45).— Ce procédé, comme on le voit, peut s'appliquer aux chlorures et est parfois aussi fort commode.

4. *Méthode basée sur la précipitation de l'alumine par l'acétate ou le formiate de soude à la température de l'ébullition.*

48 Opérer comme pour la séparation du peroxyde de fer d'avec les terres alcalines. La méthode est surtout employée quand il faut séparer en même temps l'alumine et le peroxyde de fer d'avec les terres alcalines. En général la précipitation de l'alumine n'est pas complète, de sorte qu'il faut suivant (45) séparer dans le liquide filtré l'alumine qui y est restée dissoute.

5. *Méthode fondée sur la précipitation de l'alumine par le succinate d'ammoniaque.*

49 Opérer comme pour la précipitation du peroxyde de fer par le succinate d'ammoniaque (§ 159) : méthode surtout appliquée pour séparer l'alumine et le peroxyde de fer d'avec les terres alcalines. Il faut essayer le liquide filtré comme en (48).

6. *Méthode fondée sur la formation par la voie sèche d'un aluminat alcalin.*

50 Voir § 161.

B. Méthodes spéciales.

Chaque terre alcaline d'avec l'alumine.

1. *Méthodes fondées sur la précipitation de chaque sel alcalino-terreux.*

51 a. La baryte et la strontiane d'avec l'alumine. — On précipite la baryte et la strontiane avec l'acide sulfurique (§§ 101 et 102) et dans le liquide filtré l'alumine d'après le § 105. a. Cette méthode est surtout bonne en présence de la baryte. Dans les analyses exactes il faudra purifier le sulfate de baryte comme en (12).

52 b. La chaux d'avec l'alumine. — Dans la dissolution on verse de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il se forme un précipité permanent, on ajoute de l'acide acétique pour redissoudre le précipité, puis un peu d'acétate d'ammoniaque et enfin de l'oxalate d'ammoniaque en léger excès (§ 103. 2. b. β.) :

on filtre, après dépôt à froid, l'oxalate de chaux et l'on précipite l'alumine d'après le § 105. a. Voir aussi § 161. 4. b.

c. La magnésie et de petites quantités de chaux d'avec l'alumine. — On met un peu d'acide tartrique, on sursature avec l'ammoniaque et dans le liquide clair on précipite (en présence d'une quantité suffisante d'alumine il ne se précipite pas de tartrate de chaux) d'abord la chaux avec l'oxalate d'ammoniaque, puis la magnésie avec le phosphate de soude et d'ammoniaque. S'il faut doser l'alumine dans le liquide filtré, on l'évapore d'abord à siccité après addition de carbonate de soude et de salpêtre, on chauffe le résidu au rouge, on humecte avec de l'eau, on dissout dans l'acide chlorhydrique (et pas dans la capsule en platine) et l'on précipite l'alumine par l'ammoniaque. — Il faut redissoudre dans l'acide chlorhydrique le phosphate ammoniaco-magnésien, qui peut contenir du tartrate basique de magnésie, précipiter de nouveau par l'ammoniaque avec addition de phosphate de soude et d'ammoniaque, calciner et peser.

2. Méthode fondée sur la précipitation de l'alumine par le carbonate de baryte.

L'alumine d'avec la magnésie et de petites quantités de chaux. — Le liquide étendu et faiblement acide étant dans un ballon, on y ajoute un excès suffisant de carbonate de baryte délayé, on laisse reposer à froid le ballon fermé jusqu'à ce que l'hydrate d'alumine se soit déposé, on décante trois fois, puis on filtre, et dans le précipité on dose l'alumine d'après (15) : dans le liquide filtré on précipite d'abord la baryte par l'acide sulfurique (30) et l'on sépare la chaux et la magnésie d'après le § 154.

b. SÉPARATION DE L'OXYDE DE CHROME D'AVEC LES TERRES ALCALINES.

1. S'il s'agit de séparer l'oxyde de chrome de toutes les terres alcalines, le mieux est de transformer l'oxyde de chrome en acide chromique. On peut y arriver par la voie sèche ou par la voie humide.

a. *Méthode par voie sèche.* — On mélange la substance en poudre avec environ 8 fois son poids d'un mélange de 2 parties de carbonate de soude et 1 partie de salpêtre, on chauffe à fusion dans un creuset en platine. En traitant la masse fondue par de l'eau chaude, le chrome se dissout à l'état de chromate alcalin (et on le dose suivant le § 130) : dans le résidu sont les terres alcalines à l'état de carbonates ou à l'état caustique (la magnésie). Si le résidu n'est pas tout à fait blanc, on lui enlève le reste de l'acide chromique en le faisant bouillir avec une dissolution de carbonate de soude.

b. *Méthode par voie humide* (bonne seulement pour séparer le chrome de la baryte, la strontiane et la chaux).

a. On neutralise presque avec du carbonate de soude la solution acide de l'oxyde de chrome et des terres alcalines : on ajoute un excès d'acétate de soude et l'on fait passer un courant de chlore en chauffant et en maintenant la liqueur presque neutre en ajoutant de temps en temps du carbonate de soude. Quand tout l'oxyde de chrome est changé en acide chromique, on précipite à chaud avec le carbonate de soude et l'on

opère en tout comme au n° (55) (*Gibbs* *). On peut remplacer le chlore par du brome : mais avec de l'eau bromée la transformation en acide chromique marche trop lentement.

β. On neutralise la dissolution avec du carbonate de soude, on y verse de l'hypochlorite de soude et l'on chauffe, en ajoutant de l'hypochlorite s'il le faut, jusqu'à ce que tout le chrome soit changé en acide chromique. On additionne encore de carbonate de soude, on chauffe, on jette sur un filtre la liqueur jaune, on fait bouillir de nouveau le résidu avec du carbonate de soude dissous et l'on achève comme en (55).

57 2. L'oxyde de chrome d'avec la baryte, la strontiane et la chaux. — Pour séparer la baryte et la strontiane, on précipite avec de l'acide sulfurique la dissolution étendue, chaude et légèrement acide : après refroidissement, s'il y a de la strontiane on ajoute au liquide de l'alcool, et après le dépôt des sulfates alcalino-terreux on les sépare par filtration de la liqueur qui renferme l'oxyde de chrome. — On ne peut pas séparer l'oxyde de chrome des terres alcalines par l'ammoniaque, parce que, même en évitant tout contact avec l'acide carbonique, une partie des terres se précipite combinée avec l'oxyde de chrome. — On ne peut pas précipiter complètement la chaux avec l'oxalate d'ammoniaque en présence d'un sel de chrome, mais on y parvient avec l'acide sulfurique et l'alcool (§ 103. 1.).

58 3. On peut avec le carbonate de baryte séparer l'oxyde de chrome d'avec la magnésie et de petites quantités de chaux. Il faut opérer comme en (54) (**).

III. Séparation de l'oxyde de chrome d'avec l'alumine.

§ 157.

59 a. On fond les oxydes avec deux fois leur poids d'azotate de potasse et quatre fois leur poids de carbonate de soude dans un creuset de platine, on traite la masse fondue par l'eau bouillante, on fait passer le tout du creuset en platine dans une capsule en porcelaine ou un vase à précipité, on ajoute une assez grande quantité de chlorate de potasse, on sursature faiblement avec de l'acide chlorhydrique, on évapore à consistance sirupeuse et pendant l'évaporation on ajoute encore par portions du chlorate de potasse pour chasser tout l'acide chlorhydrique libre. On étend alors avec de l'eau, et l'on sépare l'acide chromique d'avec l'alumine suivant le § 130. II. c. α. — Si l'on n'évaporerait pas avec l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, une partie de l'acide chromique serait réduite par l'acide azoteux contenu dans le liquide et alors l'ammoniaque précipiterait de l'oxyde de chrome avec l'alumine. (*Dexter* ***)

60 b. On fait avec les oxydes une dissolution chlorhydrique, on ajoute de la lessive de potasse ou de soude en excès suffisant et l'on sature la liqueur limpide et verte avec du chlore gazeux. L'oxyde de chrome est ainsi transformé

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 328.

(**) Nous indiquerons dans le chapitre des applications, à propos de l'analyse des silicates, le mode de séparation de l'acide chromique et de l'acide titanique.

(***) *Pogg. Ann.*, LXXXIX, 142.

en chromate alcalin et l'alumine se dépose en partie. Quand le liquide est devenu jaune pur, on le chauffe pour chasser l'excès de chlore, on l'additionne de carbonate d'ammoniaque avec lequel on laisse digérer pour décomposer l'acide hypochloreux et précipiter l'alumine encore dissoute, et l'on achève suivant le § 130. II. c. α. (Vohler *.)

c. On neutralise presque avec du carbonate de soude la dissolution acide, 61 on ajoute un excès d'azotate de soude, on fait passer un courant de chlore ou l'on met du brome dans la liqueur et l'on chauffe. L'oxyde de chrome se change ainsi facilement en acide chromique, surtout si l'on ajoute de temps en temps du carbonate de soude pour maintenir le liquide presque neutre. Lorsque tout l'oxyde de chrome est changé en acide chromique, on sépare l'alumine d'avec l'acide chromique d'après le § 130. II. c. α. (Gibbs **.)

QUATRIÈME GROUPE

OXYDE DE ZINC. — PROTOXYDE DE MANGANÈSE. — PROTOXYDE DE NICKEL. —
PROTOXYDE DE COBALT. — PROTOXYDE DE FER. — PEROXYDE DE FER.
(OXYDE D'URANE).

I. Séparation des oxydes du quatrième groupe d'avec les alcalis

§ 158.

A. Méthodes générales.

1. Tous les oxydes du quatrième groupe d'avec l'ammoniaque. 62

— On opère comme pour la séparation de l'oxyde de chrome et de l'alumine d'avec l'ammoniaque, § 155 (41). Il faut seulement ne pas oublier que les oxydes du quatrième groupe calcinés avec du sel ammoniac se comportent de la façon suivante : le peroxyde de fer se volatilise en partie à l'état de perchlorure; les oxydes de manganèse se changent en chlorure mélangé de protoxyde, avec volatilisation d'un peu de protochlorure de manganèse (**); les oxydes de nickel et de cobalt sont réduits à l'état métallique, sans qu'une partie se volatilise à l'état de chlorure (***) ; l'oxyde de zinc se volatilise sous forme de chlorure. — Aussi il vaudra mieux, au moins toutes les fois qu'on le pourra, ajouter du carbonate de soude. — On dose l'ammoniaque dans un essai spécial.

2. Tous les oxydes du quatrième groupe d'avec la potasse et la 63 soude. — Dans la dissolution contenue dans un ballon on verse du sel ammoniac, s'il n'y en a pas déjà en quantité suffisante, puis de l'ammoniaque jusqu'à neutralité ou même réaction faiblement alcaline, enfin du sulfhydrate d'ammoniaque jaune, saturé d'acide sulfhydrique : on remplit

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CVI, 121.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 327.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 424.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 73.

presque complètement le ballon avec de l'eau, on le ferme, on laisse déposer les sulfures précipités et on les sépare par filtration du liquide qui contient les alcalis. On aura soin en opérant de prendre les précautions indiquées à propos de ces divers métaux (du § 108 au § 113) (*). Si malgré cela le liquide filtré était encore brunâtre, on l'acidulerait avec de l'acide acétique, on le ferait bouillir et l'on filtrerait pour séparer la petite quantité de sulfure de nickel qui se serait déposée. Dans un cas comme dans l'autre on acidule le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique, on évapore, on enlève le soufre par filtration si c'est nécessaire, on continue l'évaporation jusqu'à siccité, on chauffe au rouge le résidu pour chasser les sels ammoniacaux et l'on dose les alcalis d'après les méthodes données au § 152.

B. Méthodes spéciales.

- 64 1. L'oxyde de zinc d'avec la potasse et la soude, en précipitant le zinc par l'hydrogène sulfuré dans la dissolution des acétates (voir 87).
 2. Le protoxyde de nickel et le protoxyde de cobalt d'avec les alcalis, en calcinant les chlorures dans un courant d'hydrogène et en reprenant le résidu par l'eau; ou bien en précipitant les alcalis à l'état d'hydrofluosilicate (§ 97. 5.) (Stolba **): ce moyen est moins convenable pour la soude que pour la potasse.
 3. Le peroxyde de fer d'avec la potasse et la soude en précipitant avec l'ammoniaque ou en chauffant les azotates (voir 45 et 46).
- 65 4. Le protoxyde de manganèse d'avec les alcalis. On additionne de chlorhydrate d'ammoniaque la dissolution neutre ou faiblement acide et l'on précipite le manganèse avec un léger excès de carbonate d'ammoniaque, sous forme de carbonate de protoxyde de manganèse blanc. Quand le précipité s'est déposé dans un lieu chaud, on le sépare par filtration, on le lave avec de l'eau chaude, et on le transforme par calcination à l'air en oxyde salin (H. Tamm ***): dans le liquide filtré, on sépare les alcalis des sels ammoniacaux en chauffant au rouge faible le résidu de l'évaporation. — Il ne faut pas précipiter le manganèse à l'état d'hydrate de peroxyde, parce que celui-ci reste toujours alcalin (****).

II. Séparation des oxydes du quatrième groupe d'avec les terres alcalines.

§ 159.

L'oxyde de zinc d'avec la baryte et la strontiane : 66. 67. 68. 73.

» d'avec la chaux : 66. 68. 73.

» d'avec la magnésie : 66. 68.

Le protoxyde de magnésie d'avec la baryte et la strontiane : 66. 67. 70. 71. 72.

» d'avec la chaux et la magnésie : 66. 70. 71. 72.

(*) Pour séparer le manganèse d'avec les alcalis on peut opérer suivant le § 109. 2. b. Pour séparer le nickel et le cobalt des alcalis, on peut précipiter les métaux d'après le procédé indiqué en (66), en remplaçant l'acétate de soude par l'acétate d'ammoniaque.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 100.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 425.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 298.

Le protoxyde de nickel et celui de cobalt d'avec la baryte et la strontiane : 66. 67. 73. 75.
 " " " d'avec la chaux : 66. 75. 75.
 " " " d'avec la magnésie : 66. 74.
 Le peroxyde de fer d'avec la baryte et la strontiane : 66. 67. 69.
 " " d'avec la chaux et la magnésie : 66. 69.

A. Méthodes générales.

Tous les oxydes du quatrième groupe d'avec les terres alcalines. — Après addition de sel ammoniac et d'ammoniaque (si la liqueur est acide), on précipite par le sulfhydrate d'ammoniaque comme en (63). On a soin que le sulfhydrate d'ammoniaque soit complètement saturé d'acide sulfhydrique, exempt de carbonate et de sulfate d'ammoniaque et un peu jaune, et on l'emploie avec excès. Après avoir laissé déposer le précipité dans le ballon rempli d'eau, on filtre et on le lave avec de l'eau contenant un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, aussi rapidement que possible et autant qu'on peut à l'abri du contact de l'air. — On acidule le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique, on chauffe, on sépare le soufre par filtration et les terres alcalines d'après le § 154. — Si le liquide était un peu brun à cause d'un peu de sulfure de nickel resté dissous, on acidulerait avec de l'acide acétique au lieu d'acide chlorhydrique. On pourrait aussi ajouter de l'acétate de soude ou d'ammoniaque; on ferait passer un courant d'acide sulfhydrique, on chaufferait et l'on filtrerait.

Si les terres alcalines sont en grande proportion, il est bon de traiter de nouveau par l'acide chlorhydrique le précipité un peu lavé (en présence du nickel ou du cobalt, il n'est pas nécessaire que la dissolution soit complète), on chauffe longtemps la dissolution et on la précipite de la même façon qu'avant. S'il ne s'agit que de séparer le nickel et le cobalt, on peut aussi, après l'addition du sulfhydrate d'ammoniaque, aciduler avec de l'acide acétique, ajouter de l'acétate de soude, faire passer un courant d'acide sulfhydrique en chauffant et filtrer. Il faut cependant s'assurer toujours que tout le nickel et tout le cobalt sont bien précipités, en ajoutant encore au liquide filtré du sulfhydrate d'ammoniaque (voir 90).

Pour séparer le manganèse des terres alcalines, on peut faire la précipitation suivant le moyen décrit au § 109. 2. b. : mais nous conseillons ici encore de faire une double précipitation.

B. Méthodes spéciales.

1. La baryte et la strontiane d'avec tous les oxydes du quatrième groupe. — Dans la solution faiblement acide, on précipite la baryte et la strontiane avec l'acide sulfurique (§ 101 et § 102), on lave d'abord le sulfate de baryte avec de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique. Mais par ce moyen même on n'évite pas toujours d'avoir un précipité qui renferme du fer. Il faudra donc toujours, après la pesée, essayer si les sulfates des terres alcalines n'ont pas retenu du fer, etc.

2. L'oxyde de zinc d'avec les terres alcalines.

a. On transforme les bases en acétates et dans la solution on précipite le zinc d'après le § 108. 1. b.

- b. On évapore la dissolution des chlorures avec un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, on chauffe le résidu au rouge et au besoin on recommence l'opération. Le zinc se volatilise complètement à l'état de chlorure et les terres alcalines restent.

69 3. Le peroxyde de fer d'avec les terres alcalines.

- a. A la dissolution un peu acide on ajoute une quantité notable de sel ammoniac, on chauffe à l'ébullition, on verse de l'ammoniaque en léger excès, on fait bouillir pour chasser l'ammoniaque libre et l'on filtre. La solution ne renferme plus de fer; le précipité ne renferme ni chaux, ni baryte, ni strontiane, mais il contient une légère trace de magnésie (*H. Rose* *). Pour les analyses exactes, on fera bien de redissoudre l'hydrate de peroxyde de fer lavé dans de l'acide chlorhydrique et de le précipiter de nouveau.
- b. On précipite le fer à l'état d'acétate ou de formiate basique, voir (84) et (85). Méthode bonne et fréquemment employée.
- c. On précipite le fer avec le succinate d'ammoniaque (86).
- d. On décompose les azotates par la chaleur (46). Bonne méthode, voir aussi *Latschinow* (**).
- e. On précipite la dissolution étendue et faiblement acide avec le carbonate de baryte et l'on filtre après avoir laissé digérer quelque temps à froid (54) : on ne peut opérer ainsi que pour séparer le peroxyde de fer d'avec la chaux et surtout la magnésie.

4. Le protoxyde de manganèse d'avec les terres alcalines

- a. Méthodes fondées sur la séparation du manganèse à l'état de sesquioxyde ou de peroxyde.

70 α. Dans l'édition précédente, nous avons indiqué en détail les méthodes de *Gibbs* (***), *Schiell* (****), *H. Rose* (*****) et autres, qui consistent à précipiter le manganèse à l'état de peroxyde hydraté, soit avec le peroxyde de plomb, soit par un courant de chlore ou par du brome dans la dissolution additionnée d'acétate de soude. Mais nous croyons devoir les abandonner, parce que toujours une partie notable des terres alcalines est entraînée avec le précipité de manganèse. *Finkener* (*****) a fait la même observation. Suivant *Gibbs* (*****), on pourrait corriger ce défaut par une double précipitation. Mais comme le précipité entraîne presque toujours des alcalis, il ne se trouve pas dans des conditions convenables pour être pesé après la calcination. On devra donc, le moins possible, employer ces méthodes.

71 β. Suivant *Deville*. — Les bases doivent être à l'état de nitrates. On chauffe à 200 ou 250° dans une capsule en platine couverte, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs et que la masse soit devenue noire, puis on

(*) *Pogg. Ann.*, CX, 300.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 213.

(***) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXXVI, 51.

(****) *Sillim. Journ.*, XV, 275.

(*****) *Pogg. Ann.*, CX, 305.

(*****) *Traité d'analyse de H. Rose*, II, 925.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 531.

achève comme au n° (46). — Sous l'influence d'une petite quantité de matière organique ou d'une température trop élevée, des traces de peroxyde de manganèse pourraient être réduites et se dissoudre dans l'azotate d'ammoniaque : il faudra toujours essayer si la dissolution ne renferme pas de manganèse. Suivant mes propres recherches, le précipité n'est pas toujours exempt de terres alcalines.

b. Méthodes fondées sur le dosage volumétrique du manganèse, suivant Bunsen et Krieger ()*.

α. Le manganèse d'avec la magnésie. — On précipite avec une lessive de soude (§ 109. 1. b.). On chauffe au rouge et l'on pèse le précipité bien lavé. Si la quantité de magnésie est suffisante, le résidu a pour formule $Mn^2O^3, MgO + x. MgO$. On en traite un poids connu d'après le procédé indiqué à la page 401 : on a ainsi la quantité de manganèse et par différence celle de magnésie (1 équivalent de chlore ou l'équivalent d'iode mis en liberté correspond à l'équivalent Mn^2O^3).

β. Le manganèse d'avec la baryte et la strontiane. — On précipite avec le carbonate de soude (§ 109. 1. a). Le précipité calciné a pour formule $Mn^2O^3, BaO + x. BaO, CO^2$. On traite un essai comme en α. et l'on obtient ainsi la quantité de manganèse. On trouve la quantité de carbonate de baryte en retranchant le poids de sesquioxyde de manganèse du poids total et en ajoutant à la différence autant d'acide carbonique qu'en remplace l'oxyde de manganèse trouvé, savoir 1 équivalent CO^2 pour 1 équivalent Mn^2O^3 .

γ. Le manganèse d'avec la chaux. — On opère comme pour la baryte et la strontiane, mais après la calcination on humecte plusieurs fois avec du carbonate d'ammoniaque, on sèche et l'on chauffe légèrement au rouge jusqu'à ce que le poids soit constant. Avec la chaux il vaudra mieux chauffer au chalumeau à gaz de façon à obtenir la chaux à l'état caustique.

N. B. Ce dosage volumétrique du manganèse suppose que pour 1 équivalent de Mn^2O^3 il y a plus d'un équivalent de MgO, CaO , etc., car autrement le résidu renfermerait, outre Mn^2O^3 , aussi de l'oxyde salin Mn^2O^5, MnO . — Pour pouvoir aussi appliquer le procédé dans ce cas, on dissout, suivant Krieger, un essai pesé du précipité, on y ajoute la moitié de son poids d'oxyde de zinc, on précipite avec le carbonate de soude, on pèse le précipité après l'avoir calciné longtemps au contact de l'air et l'on emploie le résidu, ou une partie seulement, au dosage volumétrique. Tout le manganèse est alors à l'état de Mn^2O^3 . Cette méthode, on le voit, est un peu longue.

En appliquant les dosages indiqués au n° 72, il faut faire bien attention que la précipitation du manganèse par la lessive de soude ou le carbonate de soude n'est complète, que si l'on prend bien strictement les précautions indiquées au § 109. 1. a. et b. et que les précipités ne peuvent être exempts d'alcalis, quo si on les traite encore par l'eau bouillante après la calcination.

5. Le protoxyde de cobalt, le protoxyde de nickel, l'oxyde de zinc d'avec la baryte, la strontiane et la chaux. — On verse du car-

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVII, 268.

bonate de soude en excès, on ajoute du cyanure de potassium, on chauffe un peu, jusqu'à ce que tous les carbonates de nickel, de cobalt et de zinc soient de nouveau dissous, et l'on sépare par filtration les carbonates alcalino-terreux des cyanures métalliques dissous dans le cyanure de potassium. On dissout les premiers dans l'acide chlorhydrique et on les sépare suivant le § 154; on traite les seconds d'après le § 160. (*Haidlen et Fresenius* *.)

74 6. Le protoxyde de cobalt et celui de nickel d'avec la magnésie. — On précipite la dissolution avec un mélange d'hypochlorite de potasse et de potasse caustique. Après avoir complètement lavé le précipité formé de peroxyde de nickel, de cobalt et de magnésie hydratée, on le fait digérer encore humide à la température de 30 à 40° avec un excès d'une dissolution de bichlorure de mercure. Il se forme un sel double $MgCl + 5.HgCl$ et la magnésie est dissoute, en même temps qu'une quantité correspondante de bichlorure basique de mercure se précipite (*Ullgren* **). On évapore la dissolution et les eaux de lavage après y avoir ajouté du bioxyde de mercure pur et l'on dose la magnésie suivant le § 104. 3. b. — On calcine les oxydes de nickel et de cobalt pour chasser le mercure et on les sépare, comme on le dira plus loin.

75 7. Le protoxyde de cobalt et celui de nickel d'avec la baryte, la strontiane et la chaux. — On chauffe les chlorures au rouge dans un courant d'hydrogène et l'on sépare par l'eau le cobalt et le nickel réduits d'avec le chlorure de baryum, etc.

III. Séparation des oxydes du quatrième groupe les uns d'avec les autres et d'avec ceux du troisième groupe.

§ 160.

L'alumine d'avec.	l'oxyde de zinc :	76. 77. 83. 86. 87. 97.
»	le protoxyde de manganèse :	76. 77. 78. 85. 86. 108.
»	les protoxydes de nickel et de cobalt :	76. 77. 80. 85. 86. 97.
»	le protoxyde de fer :	76. 77. 78. 85.
»	le peroxyde de fer :	77. 78. 84. 91. 92. 104.
L'oxyde de chrome d'avec.	l'oxyde de zinc, le protoxyde de manganèse, de nickel, de cobalt et de fer :	76. 77. 95. 94.
»	le peroxyde de fer :	77. 91. 95. 94.
L'oxyde de zinc d'avec (**).	l'alumine :	76. 77. 85. 86. 87. 97.
»	l'oxyde de chrome :	76. 77. 95. 94.
»	le protoxyde de manganèse :	81. 87. 88. 109.
»	le protoxyde de nickel :	88. 100. 101. 102.
»	le protoxyde de cobalt :	88. 96. 99. 101. 102.
»	le protoxyde de fer :	76. 82. 85. 86. 103. 103.
Le protoxyde de manganèse d'avec	l'alumine :	76. 77. 78. 85. 86. 108.
»	l'oxyde de chrome :	76. 77. 95. 94.
»	l'oxyde de zinc :	81. 87. 88. 109.
»	le protoxyde de nickel :	81. 89. 90. 101.
»	le protoxyde de cobalt :	89. 90. 96. 101.
»	le peroxyde de fer :	76. 82. 85. 86. 108.

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XLIII, 140.

(**) *Berzelius' Jahresber.*, XXI, 146.

(***) Voir la note 17 à la fin du volume.

Le protoxyde de nickel d'avec.	l'alumine :	76. 77. 80. 85. 86. 97.
»	l'oxyde de chrome :	76. 77. 95. 94.
»	l'oxyde de zinc :	88. 100. 101. 102.
»	le protoxyde de manganèse :	81. 89. 90. 101.
»	le protoxyde de cobalt :	95. 96. 98. 110 (*).
»	le peroxyde de fer :	76. 80. 82. 85. 86. 89. 106.
Le protoxyde de cobalt d'avec.	l'alumine :	76. 77. 80. 85. 86. 97.
»	l'oxyde de chrome :	76. 77. 95. 94.
»	l'oxyde de zinc :	88. 96. 99. 101. 102.
»	le protoxyde de manganèse :	89. 90. 96. 101.
»	le protoxyde de nickel :	95. 96. 98. 110.
»	le peroxyde de fer :	76. 80. 82. 85. 86. 89. 106.
Le protoxyde de fer d'avec. . . .	l'alumine :	76. 77. 78. 85.
»	l'oxyde de chrome :	76. 77. 95. 94.
»	le peroxyde de fer :	76. 83. 85. 105. 107. 111.
Le peroxyde de fer d'avec. . . .	l'alumine :	77. 78. 84. 91. 92. 101 (**).
»	l'oxyde de chrome :	77. 91. 95. 94.
»	l'oxyde de zinc :	76. 82. 85. 86. 103. 106.
»	le protoxyde de manganèse :	76. 82. 85. 86. 108.
»	le protoxyde de nickel :	76. 80. 82. 85. 86. 89. 106 (***)).
»	le protoxyde de cobalt :	76. 80. 82. 85. 86. 89 106 (****).
»	le protoxyde de fer :	76. 83. 85. 105. 107. 111.
»	l'oxyde d'urane :	Note 21 à la fin du volume.

A. Méthodes générales.

1. Méthode fondée sur la précipitation de certains oxydes par le carbonate de baryte.

Le peroxyde de fer, l'alumine et l'oxyde de chrome d'avec toutes les autres bases du quatrième groupe.

La dissolution suffisamment étendue des chlorures ou des azotates, mais pas des sulfates, renfermant un peu d'acide libre (s'il y en avait trop on en neutraliserait la plus grande partie par le carbonate de soude) et étant dans un ballon, on y ajoute un léger excès de carbonate de baryte en poudre fine délayée dans de l'eau, on ferme et on laisse digérer assez longtemps à froid en agitant de temps en temps. Le peroxyde de fer, l'alumine et l'oxyde de chrome se séparent complètement (l'oxyde de chrome est plus long à se précipiter), tandis que les autres bases restent en dissolution : il n'y a que des traces de cobalt et de nickel qui pourraient se déposer en même temps, mais on peut éviter cet inconvénient, au moins pour le nickel, en ajoutant du sel ammoniac au liquide (*Schwarzenberg* ****). On décante, on agite avec de l'eau froide, on laisse déposer, on décante encore une fois, on filtre et on lave avec de l'eau froide. Le précipité contient, outre les oxydes séparés, du carbonate de baryte et dans la liqueur filtrée il y a un sel de baryte mélangé aux oxydes restés dissous.

S'il y avait du protoxyde de fer, et si l'on voulait le séparer du per-

(*) Voir la note 18 à la fin du volume.

(**) Voir la note 19 à la fin du volume.

(***) Voir la note 20 à la fin du volume.

(****) *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCVII, 216.

oxyde, etc., il faudrait pendant toute l'opération empêcher l'accès de l'air. On ferait la dissolution de la substance, la précipitation, le lavage par décantation dans un ballon *a* (fig. 106), dans lequel on ferait passer un cou-

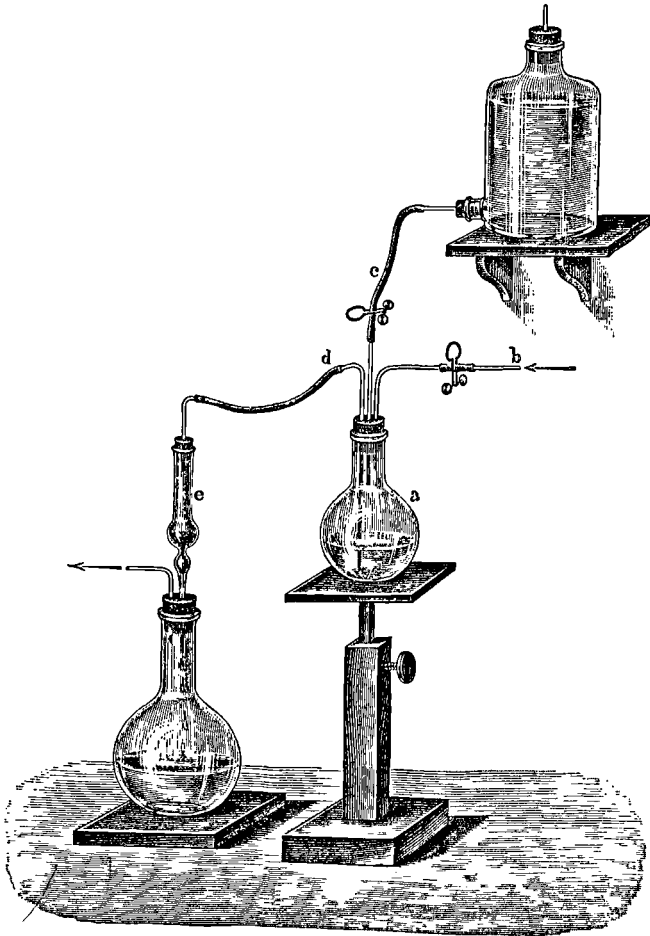


Fig. 106.

rant d'acide carbonique *b*. On fait arriver par le tube *c* l'eau bouillie et refroidie dans un courant et dans une atmosphère d'acide carbonique : on enlève l'eau de lavage par le tube *d*, qui passe à frottement dans le bouchon du ballon, et cette eau, en traversant le tube-filtre à amiante *e*, y

laisse les traces du précipité qu'elle pourrait entraîner. Le liquide sera poussé dans *d* par la pression de l'acide carbonique, et il faudra monter l'appareil à gaz en conséquence. Si *e* est placé assez bas, le tube *d* pourra fonctionner comme un siphon.

2. *Méthode fondée sur la précipitation des oxydes du quatrième groupe par le sulfure de sodium ou le sulfhydrate d'ammoniaque, dans une dissolution alcaline obtenue au moyen de l'acide tartrique.*

L'alumine et l'oxyde de chrome d'avec les oxydes du qua- 77
trième groupe. — On additionne la solution de tartrate neutre de potasse pur (*), puis de lessive pure de potasse ou de soude, jusqu'à ce que le liquide soit de nouveau limpide (**): on verse du sulfure de sodium tant qu'il se forme un précipité, on laisse déposer jusqu'à ce que le liquide ne soit plus verdâtre ou brunâtre, on décante, on remue le précipité avec de l'eau additionnée de sulfure de sodium, on décante encore une fois, on jette sur un filtre le précipité contenant tous les métaux du quatrième groupe, on le lave avec de l'eau additionnée de sulfure de sodium et l'on sépare les métaux dans ce précipité d'après B. — On évapore le liquide filtré jusqu'à siccité après y avoir ajouté de l'azotate de potasse, on fond le résidu et, d'après le § 157, on sépare l'alumine de l'acide chromique formé. — S'il ne s'agit que de séparer l'alumine des oxydes du quatrième groupe, il vaut mieux saturer le liquide d'ammoniaque après l'addition de l'acide tartrique, et précipiter avec le sulfhydrate d'ammoniaque la dissolution placée dans un ballon et dans laquelle on aura mis du sel ammoniac. Après le dépôt complet on filtre et on lave le précipité avec de l'eau additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque. On évapore à siccité le liquide filtré, auquel on a ajouté du carbonate de soude et un peu d'azotate de potasse, on fond et l'on dose l'alumine dans le résidu.

B. Méthodes spéciales.

1. *Méthodes fondées sur la solubilité de l'alumine dans les alcalis caustiques.*

a. L'alumine d'avec le peroxyde et le protoxyde de fer et de 78
petites quantités de protoxyde de manganèse (mais non pas d'avec le protoxyde de cobalt et celui de nickel). — A la solution chlorhydrique on ajoute du carbonate de soude ou de la potasse caustique pure, jusqu'à ce qu'on ait saturé la plus grande partie de l'acide libre: on verse peu à peu et en remuant la liqueur ainsi préparée dans un excès de lessive de potasse pure en excès et chauffée d'avance presque à l'ébullition dans une capsule en platine ou en argent, moins bien dans une capsule en porcelaine, mais dans tous les cas pas dans un vase en verre. Si le fer est à l'état de perchlorure, il se précipite alors sous forme de peroxyde hydraté, tandis que l'alumine reste en dissolution à l'état d'aluminate de potasse. Comme

(*) On peut le préparer facilement en dissolvant du tartrate acide pur dans une lessive de potasse. L'avantage du tartrate acide sur l'acide tartrique tient à ce que ce dernier renferme quelquefois de l'alumine.

(**) L'oxyde de chrome et l'oxyde de zinc ne peuvent pas se trouver ensemble dans une dissolution alcaline (*Chancel, Compt. rend., XLIII, 927*).

l'hydrate d'oxyde salin de fer se lave mieux que celui de peroxyde, il sera bon, en présence de beaucoup de fer, de réduire avec précaution une portion du perchlorure de fer en le chauffant avec du sulfite de soude ajouté avec précaution, de sorte que lorsqu'on versera goutte à goutte le liquide dans la lessive bouillante de potasse, il se fera un précipité noir grenu. Les précipités de fer retenant toujours de l'alcali, on les redissout dans l'acide chlorhydrique (s'il y a du protoxyde on fait bouillir avec de l'acide azotique) et l'on précipite de nouveau avec de l'ammoniaque.

Au liquide alcalin filtré on ajoute d'abord deux gouttes d'acide chlorhydrique. Il se produit par là un précipité qui doit se redissoudre par l'agitation, s'il y a assez de potasse. Lorsqu'on est assuré ainsi que cette condition est remplie, on acidifie avec de l'acide chlorhydrique, on fait bouillir avec un peu de chlorate de potasse (pour détruire les traces des matières organiques), on concentre par évaporation et l'on précipite l'alumine suivant le § 105. a. — C'est en opérant ainsi que l'on obtient les meilleurs résultats avec cette méthode de séparation, employée surtout autrefois et dans laquelle il y a cependant toujours à craindre que quelque peu d'alumine reste dans le précipité de fer.

- 79 b. L'alumine d'avec le peroxyde et le protoxyde de fer, le protoxyde de cobalt et celui de nickel. — On fond les oxydes avec de la potasse caustique hydratée dans un creuset en argent, on fait bouillir la masse avec de l'eau et l'on sépare par filtration le liquide alcalin contenant l'alumine d'avec les oxydes exempts d'alumine, mais retenant de la potasse. (*H. Rose.*)

2. *Méthodes fondées sur la manière dont se comportent les oxydes avec l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque en présence du chlorhydrate d'ammoniaque.*

- 80 a. Le peroxyde de fer et l'alumine d'avec les protoxydes de cobalt et de nickel. — On peut très complètement séparer le peroxyde de fer d'avec les protoxydes de cobalt et de nickel, en ajoutant à la dissolution chaude du chlorhydrate d'ammoniaque, puis un excès d'ammoniaque : on laisse le précipité en digestion pendant plusieurs heures, on le lave, on le redissout dans l'acide chlorhydrique, on précipite de nouveau avec l'ammoniaque de la même façon et l'on recommence l'opération une troisième fois. Dans la liqueur filtrée, neutralisée avec l'acide acétique, on précipite le nickel et le cobalt avec le sulfhydrate d'ammoniaque. Si l'on voulait avant éliminer le sel ammoniac, il faudrait le faire par évaporation à siccité et calcination du résidu dans une capsule ou un creuset en porcelaine, mais non pas dans un vase en platine, parce qu'il se produirait des taches de nickelure de platine difficiles à enlever (*).

S'il fallait séparer de l'alumine et du peroxyde de fer d'avec les protoxydes de cobalt et de nickel, on remplacerait l'ammoniaque par du carbonate d'ammoniaque pour empêcher la dissolution d'un peu d'alumine.

(*) Cette méthode, que j'ai déjà donnée dans la précédente édition, pour séparer de petites quantités de fer d'avec le cobalt et le nickel, a été employée avec succès aussi par *Baumhauer* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 218) pour de grandes quantités de fer.

b. Le protoxyde de manganèse d'avec le protoxyde de nickel 81 et l'oxyde de zinc. — Dans la dissolution faiblement acidulée et contenant du sel ammoniac on précipite le manganèse par le carbonate d'ammoniaque à l'état de carbonate de manganèse blanc, on laisse le précipité se déposer dans un lieu chaud, on filtre à travers un papier un peu épais, un double filtre s'il le faut, on lave avec de l'eau chaude, on sèche le précipité et on le transforme en oxyde rouge en le calcinant au contact de l'air. Cette nouvelle méthode, imaginée par *Tamm* (*), et que j'ai vérifiée (**) comme bonne, permet aussi de séparer le manganèse d'avec le nickel et le zinc : ces deux derniers métaux restent complètement dans la dissolution. Mais on ne peut pas l'appliquer au cobalt, qui se précipite en partie avec le manganèse.

3. Méthodes fondées sur la manière dont se comportent à l'ébullition les dissolutions neutralisées.

a. Le peroxyde de fer d'avec les protoxydes de manganèse, de 82 nickel, de cobalt, l'oxyde de zinc et d'autres bases puissantes, suivant *Herschel* (***), *Schwartzenberg* (****) et mes propres recherches.

A la dissolution étendue on ajoute beaucoup de sel ammoniac (pour 6 partie d'oxyde, au moins 20 de sel ammoniac), puis du carbonate d'ammoniaque en petite quantité, et à la fin on en verse goutte à goutte une solution très étendue, tant que le précipité de fer se redissout, ce qui se fait rapidement d'abord, mais très lentement vers la fin. On a atteint le point convenable quand le liquide a perdu sa transparence, sans que toutefois on y puisse distinguer un précipité, et lorsque, en ne chauffant pas, la liqueur au lieu de s'éclaircir devient toujours plus trouble. On porte maintenant très lentement à l'ébullition, qu'on maintient encore quelque temps après que tout l'acide carbonique s'est dégagé. Le fer se sépare à l'état de sel basique qui se dépose promptement, si la dissolution n'est pas trop concentrée. On verse le liquide chaud sur un filtre, et on lave par décantation et filtration avec de l'eau bouillante contenant un peu de sel ammoniac. On redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et l'on précipite le fer avec l'ammoniaque. Dans le premier liquide filtré on verse de l'ammoniaque. S'il se forme quelques flocons d'hydrate de peroxyde de fer, on les sépare par filtration, on les dissout dans l'acide chlorhydrique, on précipite par l'ammoniaque et l'on débarrasse ainsi complètement ces petites quantités d'oxyde de fer des autres bases, Mais si l'ammoniaque précipitait beaucoup de peroxyde de fer, c'est que le travail serait manqué, et il faudrait recommencer à précipiter la dissolution chlorhydrique du précipité suivant le numéro (82). Pour que les résultats soient exacts, le liquide ne doit pas contenir plus de 3 à 4^{es} de peroxyde de fer par litre et doit être tout à fait exempt d'acide sulfurique, parce qu'avec ce dernier on ne peut pas atteindre le point exact de saturation.

(*) *Chem. News*, XVI, 57.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 425.

(***) *Ann. de chim. et de phys.*, XLIX, 506.

(****) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCVII, 216.

83 b. Le peroxyde de fer d'avec le protoxyde de fer. — Dans les combinaisons qui se dissolvent difficilement dans l'acide chlorhydrique, mais qui sont décomposées au-dessous de 326° par l'acide sulfurique de concentration moyenne (à la température de l'ébullition le protoxyde de fer se peroxyde et une partie de l'acide sulfurique est réduite en acide sulfureux (*de Kobell* *). *Scheerer* (**) sépare le peroxyde de fer du protoxyde en faisant la dissolution dans une atmosphère d'acide carbonique, qu'on maintient pendant toute l'opération : il étend la dissolution en y introduisant des morceaux de glace exempte d'air, il ajoute du carbonate d'ammoniaque jusqu'à neutralisation presque complète de l'acide, puis de la magnésite en poudre fine (carbonate neutre de magnésie anhydre), et non pas de la magnésie blanche, et il fait bouillir pendant 10 à 15 minutes. De cette façon tout le peroxyde de fer est précipité. On lave, comme il est dit au n° (76), avec de l'eau bouillie, additionnée d'un peu de sulfate d'ammoniaque et refroidie à l'abri du contact de l'air. *De Kobell* (***) , pour faire la dissolution, se sert d'un mélange de 1 volume d'acide sulfurique concentré, 2 volumes d'eau et 1 volume d'acide chlorhydrique concentré. On peut encore dissoudre la substance sans oxyder le protoxyde de fer en la chauffant à 210° avec de l'acide chlorhydrique, ou avoir un mélange de 4 parties d'acide sulfurique monohydraté et 1 partie d'eau, dans un tube fermé à la lampe. (*A. Mitscherlich* ****).

Avec les silicates la dissolution se fait aussi fort bien au moyen de l'acide fluorhydrique et de l'acide chlorhydrique, ou de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique étendu. Pour empêcher l'accès de l'air, on place au-dessus du bain-marie, dans lequel on chauffera la capsule en platine, un cylindre en gypse muni d'un couvercle : celui-ci porte un trou par lequel on fait arriver un courant d'acide carbonique et l'on a soin que tout le cylindre soit rempli d'acide carbonique avant de commencer à chauffer. *Werther* (*****), *J.-P. Cooke* (*****), *Wilbur* et *Whittlesey* (*****) et d'autres ont décrit des méthodes et des appareils semblables. Il faut surtout avoir soin que l'acide fluorhydrique soit exempt d'acide sulfhydrique et d'acide sulfureux.

84 c. Le peroxyde de fer d'avec l'alumine. — A la dissolution étendue, qui renferme les chlorures ou les sulfates, on ajoute un peu de carbonate de soude, si c'est nécessaire pour neutraliser un trop grand excès d'acide libre; puis avec de l'hyposulfite de soude on réduit tout le fer à l'état de protoxyde : on met ensuite une plus grande quantité d'hyposulfite de soude et l'on fait bouillir sans interruption jusqu'à ce que toute odeur d'acide sulfureux ait disparu. L'alumine se précipite d'après la réaction suivante : $Al^2O^3, 3.SO^2 + 5(NaO, S^2O^2) + 3.HO = Al^2O^3, 3HO + 3.NaO, SO^2 + 3.SO^2 + 3S$. On filtre, on lave bien le précipité et, après l'avoir chauffé au rouge, on en déduit l'alumine. Dans le liquide filtré on décompose l'acide hyposulfureux en

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, XC, 244.

(**) *Pogg. Ann.*, LXXXVI, XCI et XCIII, 418.

(***) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XC, 244.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 54.

(*****) *Journ. f. pract. Chem.*, XCI, 329.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 99.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 98.

excès en chauffant avec de l'acide chlorhydrique, on sépare le soufre par filtration, et dans la liqueur on dose le fer. (*Chancel **.)

4. *Méthode fondée sur la manière dont se comportent les acétates à la température de l'ébullition.*

Le peroxyde de fer et l'alumine d'avec le protoxyde de manganèse, l'oxyde de zinc, le protoxyde de cobalt, le protoxyde de nickel, le protoxyde de fer. — La solution suffisamment étendue des chlorures étant dans un ballon, on y ajoute d'abord du carbonate de soude ou d'ammoniaque, s'il y a beaucoup d'acide libre, jusqu'à ce que la majeure partie de celui-ci soit neutralisée: alors dans le liquide encore limpide, mais déjà fortement coloré en rouge s'il y a beaucoup de fer, on verse une solution concentrée d'acétate de soude ou d'acétate d'ammoniaque, pas en trop grande quantité (cela dépend de la quantité d'oxyde à précipiter) et l'on porte à l'ébullition, que l'on maintient quelque temps. (En faisant bouillir trop longtemps, le précipité deviendrait mucilagineux.) Si l'acétate alcalin employé avait une réaction alcaline, il faudrait le ramener à la neutralité avec de l'acide acétique. En enlevant le feu, il faut, si l'on a bien opéré, que le précipité se rassemble promptement au fond du vase et que le liquide surnageant soit tout à fait limpide. On lave aussitôt le précipité par filtration et décantation avec de l'eau bouillante additionnée d'un peu d'acétate de soude ou d'ammoniaque. Dans les analyses où l'on ne tient pas à une extrême rigueur, on peut se contenter de cette précipitation, mais si l'on veut une plus grande exactitude, il faut redissoudre le précipité lavé dans l'acide chlorhydrique pour le débarrasser de toute trace de bases fortes (**).

Si la méthode doit être appliquée à la séparation du peroxyde de fer d'avec le protoxyde, il sera bon, pour prévenir l'oxydation du protoxyde, d'ajouter une notable quantité de chlorhydrate d'ammoniaque ou de chlorure de sodium. (*Reichardt ****.)

Le précipité est de l'acétate basique de peroxyde de fer ou d'alumine: on le dissout dans l'acide chlorhydrique pour précipiter de nouveau les bases par l'ammoniaque. — Cette méthode convient plutôt pour séparer le peroxyde de fer ou le peroxyde de fer et l'alumine d'avec les autres bases, que pour séparer l'alumine seule. — C'est un bon moyen et que l'on emploie souvent.

Au lieu des acétates alcalins, on pourra avec avantage prendre les formiates correspondants (§ 81. f.).

(*) *Comptes rendus*, XLVI, 987. — Voir aussi *Werther (Journ. f. prakt. Chem., XCI, 529)*, et *Gibbs (Zeitschr. f. analyt. Chem., III, 591)*. J'ai cru devoir indiquer cette méthode souvent employée, mais je dois ajouter que je ne regarde pas comme tout à fait bonne.

(**) Le précipité d'alumine et d'oxyde de fer est souvent difficile à laver parce qu'il bouche les pores du filtre. La filtration est si lente que l'eau de lavage se refroidit et alors, si le liquide est acide, il se redissout de l'oxyde de fer. Pour éviter cet inconvénient il faut neutraliser autant que possible, sans cependant rien précipiter, avant d'ajouter l'acétate alcalin, et ajouter au liquide beaucoup d'acétate de soude (1 1/2 à 2 grammes pour 0,1 gramme de fer et d'alumine). Le lavage alors est facile. (*Jungch. Zeitschr. f. analyt. Chem., XV, 291.*)

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem., V, 64.*

5. *Méthode fondée sur la manière dont se comportent les succinates.*

86 Le peroxyde de fer (et l'alumine) d'avec l'oxyde de zinc, les protoxydes de manganèse, de cobalt et de nickel. — A la dissolution qui ne doit pas renfermer une quantité notable d'acide sulfurique et autant toutefois qu'elle est acide, ce qui est le cas le plus général, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce que la liqueur soit de couleur brun-rouge, puis de l'acétate de soude ou de l'acétate d'ammoniaque (*H. Rose*), jusqu'à ce que la teinte soit rouge foncé; on précipite avec un succinate neutre alcalin en chauffant légèrement: après refroidissement on sépare par filtration le succinate de fer du liquide qui contient tous les autres métaux. On lave d'abord le précipité avec de l'eau froide, puis avec de l'eau ammoniacale chaude, ce qui lui fait perdre la plus grande partie de son acide et le fait foncer en couleur. Après dessiccation on le chauffe au rouge, on humecte avec un peu d'acide azotique et on le calcine une seconde fois. Faite avec soin, la séparation est complète et réussit surtout quand il y a relativement beaucoup de peroxyde de fer. On peut aussi l'appliquer en présence de l'alumine, qui se précipite complètement avec le peroxyde de fer. (*E. Mitscherlich, Pagels* (*)).

6. *Méthodes fondées sur la manière dont se comportent les sulfures vis-à-vis des acides ou les dissolutions acétiques avec l'acide sulfhydrique.*

87 a. L'oxyde de zinc d'avec l'alumine et le protoxyde de manganèse. — La dissolution des acétates exempte d'acides minéraux et contenant un excès d'acide acétique est traitée par l'acide sulfhydrique, qui ne précipite que le zinc (§ 108. b.). Pour transformer facilement les oxydes en acétates, on les fait passer d'abord à l'état de sulfates et l'on précipite avec l'acétate de baryte. — On fait alors passer le courant d'acide sulfhydrique dans le liquide, sans le chauffer ni le filtrer, mais en ajoutant encore, si c'est nécessaire, de l'acide acétique. On lave avec de l'eau additionnée d'acide sulfhydrique le précipité, qui est un mélange de sulfure de zinc et de sulfate de baryte. On le chauffe avec de l'acide chlorhydrique, on filtre et dans la liqueur on dose le zinc d'après le § 108. a. — Dans le liquide séparé du sulfure de zinc on dose les autres oxydes, après la précipitation de la baryte. — *Brunner* a recommandé, pour séparer le zinc du nickel, une méthode un peu différente (**).

88 b. L'oxyde de zinc d'avec les protoxydes de nickel, cobalt et manganèse. — On ajoute à la solution chlorhydrique du carbonate de soude jusqu'à ce qu'il se forme un léger précipité permanent, puis une goutte d'acide chlorhydrique pour le redissoudre. Dans cette liqueur presque neutre, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que le précipité de sulfure de zinc, qui ne tarde pas à se former, n'augmente plus. On verse quelques gouttes d'une dissolution très étendue d'acétate de soude

(*) *Jahresber. v. Kopp u. Will*, 1858, 617.

(**) *Journ. de Dingler*, CL, 369. — *Chem. Centralbl.*, 1859, 26.

et l'on continue le courant d'acide sulfhydrique encore quelque temps. Ayant ainsi précipité tout le zinc, on laisse reposer 12 heures, on filtre, on lave avec de l'eau contenant de l'acide sulfhydrique et dans le liquide filtré l'on dose le cobalt et le nickel (*Schmit et Brunner* *). Bonne méthode. Voir *Klaye et Deus* (*). Le procédé peut servir aussi pour séparer le zinc du manganèse.

c. Le protoxyde de cobalt et le protoxyde de nickel d'avec 89
le protoxyde de manganèse et les oxydes du fer. — On précipite avec du sulfhydrate d'ammoniaque la dissolution exempte d'acide azotique, après avoir neutralisé avec de l'ammoniaque le peu d'acide qui serait libre : on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique très étendu, puis on fait passer un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à saturation, en remuant souvent le liquide. Dans ces circonstances le sulfure de manganèse et le sulfure de fer se dissolvent, tandis que le sulfure de cobalt et le sulfure de nickel, même en petite quantité, restent non dissous. — Les résultats sont très approchés, si l'on traite de nouveau de la même façon les sulfures reprécipités dans le liquide filtré par addition d'ammoniaque et de sulfhydrate d'ammoniaque. Il faut s'assurer, après avoir pesé les combinaisons de nickel et de cobalt, qu'elles ne contiennent ni fer, ni manganèse.

d. Les protoxydes de cobalt et de nickel d'avec le protoxyde 90
de manganèse. — A la solution acide on ajoute un excès de carbonate de soude, puis un fort excès d'acide acétique : le liquide redevient limpide. et en supposant qu'il renferme environ 1 gramme de nickel ou de cobalt, on l'additionne de 30 à 50 C. C. d'une solution d'acétate de soude (1 : 10), puis on fait passer à saturation un courant d'acide sulfhydrique, en maintenant à la température de 70°. La précipitation achevée, on sépare par filtration le précipité de sulfure de nickel et de sulfure de cobalt, on lave et l'on dessèche. On concentre le liquide filtré par évaporation, on y ajoute du sulfhydrate de sulfure d'ammoniaque, puis un excès d'acide acétique, ce qui produit souvent un nouveau précipité léger de sulfure de cobalt et de nickel. Pour plus de certitude on essaye encore une fois de cette façon le liquide filtré. Dans les précipités réunis on dose le cobalt et le nickel, suivant le § 110. 1. b. a. et le § 111. 1. c., et dans la liqueur filtrée, on aura le manganèse, suivant le § 109. 2.

7. Méthodes qui reposent sur l'action de l'hydrogène sur les oxydes au rouge.

a. Le peroxyde de fer d'avec l'alumine et l'oxyde de chrome. 91
Suivant *Rivol* (**). — On précipite avec de l'ammoniaque, on chauffe et l'on filtre : on chauffe le précipité au rouge, on le pèse, on le réduit en poudre, et l'on en pèse une portion dans une nacelle en porcelaine. On introduit celle-ci dans un tube de porcelaine horizontal, par une des extrémités duquel on fait arriver un courant d'hydrogène desséché avec l'acide sulfurique et le chlorure de calcium. L'autre extrémité est fermée par un bouchon à travers lequel passe un tube en verre étroit et ouvert aux deux bouts. L'air étant

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 209.

(**) *Ann. de phys. et de chim.*, XXX, 188.

chassé de l'appareil, on chauffe lentement au rouge et l'on maintient cette température tout le temps qu'il se forme de l'eau (environ une heure). On laisse refroidir dans le courant d'hydrogène; on retire la nacelle et on la pèse. La perte de poids donne le poids d'oxygène combiné au fer. — Si l'on veut maintenant doser les oxydes séparément, ce qui paraît nécessaire s'il y a peu d'oxyde de fer, on traite le mélange d'alumine, d'oxyde de chrome et de fer métallique par un mélange de 1 partie d'acide azotique et 30 ou 40 parties d'eau. Le fer se dissout, l'oxyde de chrome et l'alumine ne sont pas attaqués. On pèse ceux-ci directement et l'on précipite le premier avec l'ammoniaque après avoir fait bouillir la solution. — Les exemples que donne Rivot sont très satisfaisants. La méthode est surtout recommandable lorsqu'il y a beaucoup d'alumine et peu de fer.

b. Le peroxyde de fer d'avec l'alumine.

Après la réduction par l'hydrogène (comme en a), *Deville* fait d'abord passer un courant de gaz acide chlorhydrique, puis de nouveau de l'hydrogène. L'alumine reste, le fer se volatilise à l'état de chlorure et est dosé soit par perte, soit directement. Dans ce dernier cas, on dissout le chlorure qui se trouve dans les tubes et dans le récipient tubulé, en faisant bouillir de l'acide chlorhydrique étendu et en dirigeant les vapeurs dans le tube de porcelaine. Il faudra pour cela incliner le tube du côté du récipient. Si l'on possède un tube en platine, cela facilitera beaucoup l'opération. (*Cooke* *.)

8. Méthodes fondées sur la tendance à passer à un degré supérieur d'oxydation par l'action des agents oxydants ou de chloruration par l'action du chlore.

a. L'oxyde de chrome d'avec tous les oxydes du quatrième groupe.

α. On fond tous les oxydes avec du salpêtre et de la soude (*voy.* § 157 (59)), on fait bouillir le résidu avec de l'eau, on ajoute une quantité assez notable d'alcool aqueux et l'on chauffe quelques heures. On filtre: dans le liquide on dose le chrome suivant le § 130 et dans le résidu les bases du quatrième groupe. — Voici la théorie de ce procédé: par la fusion les oxydes de zinc, de cobalt, de nickel, de fer, de manganèse (ce dernier toutefois partiellement) se séparent, et d'autre part il se forme du manganate (peut-être aussi un peu de ferrate) et du chromate de potasse. Celui-ci et du permanganate de potasse se dissolvent par ébullition avec l'eau, tandis que le peroxyde de manganèse hydraté provenant de la formation de l'acide permanganique et les autres oxydes restent non dissous. L'addition de l'alcool, aidée de la chaleur, a pour effet de décomposer le manganate et le permanganate de potasse avec dépôt de peroxyde hydraté. En filtrant on a donc en dissolution tout le chrome à l'état de chromate alcalin, et dans le résidu tous les métaux du quatrième groupe. — S'il y avait de l'alumine, elle se trouverait partie avec les oxydes du quatrième groupe, partie dans le liquide filtré à l'état d'aluminate de potasse. Dans ce cas il faudrait traiter la liqueur suivant (59).

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, 226.

Si l'on avait entre les mains du *fer chromé*, combinaison naturelle d'oxyde de chrome et de protoxyde de fer, le procédé précédent ne suffirait pas pour opérer la désagrégation complète, et l'on choisirait dans ce cas une des méthodes données dans les applications à propos du fer chromé.

β. Dans la dissolution chaude, presque neutralisée et additionnée d'acé- 94
tate de soude, on transforme l'oxyde de chrome en acide chromique par un courant de chlore (61). S'il y a du peroxyde de fer et de l'alumine, ils se précipitent à la température d'ébullition par l'action de l'acétate de soude, tandis que l'acide chromique et l'oxyde de zinc qui pourraient se trouver avec lui restent dans la liqueur. S'il y avait du manganèse, du nickel et du cobalt, la méthode n'est plus aussi simple, parce qu'alors le manganèse se précipite à l'état d'hydrate de peroxyde avec une partie du cobalt, presque tout le nickel et même aussi du zinc, tandis qu'il reste dans la dissolution l'acide chromique avec la plus grande partie du zinc et le reste du cobalt et du nickel. (*W. Gibbs.*)

b. Le protoxyde de cobalt d'avec le protoxyde de nickel.

α. Suivant *H. Rose* (*). — Dans un ballon assez grand, on étend la solu- 95
tion chlorhydrique avec une quantité d'eau telle, que pour 2 grammes des oxydes il y ait environ 1 litre d'eau : on fait passer un courant de chlore jusqu'à saturation et jusqu'à ce que la partie vide du ballon en soit remplie. On ajoute alors un excès de carbonate de baryte ou de chaux délayé dans de l'eau, on laisse reposer à froid pendant 5 à 6 heures, en agitant souvent, on sépare par filtration l'hydrate de peroxyde de cobalt précipité d'avec le liquide qui renferme le nickel. — Au lieu de chlore, *Henry* prend du brome. *Denham Smith* se sert d'une dissolution étendue de chlorure de chaux, que l'on décompose complètement par une addition d'acide sulfurique, de façon qu'il ne reste plus d'hypochlorite.

D'après les essais de *Fr. Gauhe* (**), la méthode de *Rose* ne serait pas exacte, parce que si l'on fait agir trop peu de temps les carbonates alcalino-terreux, la précipitation du cobalt sera incomplète : tandis que si l'action est trop prolongée il se précipitera du nickel avec le cobalt. Elle ne peut donc être bonne qu'en restant dans des limites difficiles à apprécier, et elle ne peut pas convenir pour des analyses rigoureuses.

β. La méthode de *Gibbs*, développée par *H. Rose* (***) (faire bouillir les sulfates avec du peroxyde de plomb) ne donne que des résultats approchés. Voir *Gauhe* (*loc. cit.*).

9. Méthode fondée sur les propriétés des azotites.

Le protoxyde de cobalt d'avec le protoxyde de nickel et aussi 96
le protoxyde de manganèse et l'oxyde de zinc. — La séparation du cobalt à l'état d'azotite double de cobalt et de potasse, qui fut employée d'abord par *Fischer* (****) et plus tard par *A. Stromeyer* (*****), par *Gentli* et

(*) *Pogg. Ann.*, LXXI, 515. — *Handb. d. analyt. Chem.*, 6^e éd., II, 145.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 84.

(***) *Pogg. Ann.*, CX, 415.

(****) *Pogg. Ann.*, LXXII, 477.

(*****) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CX71.

Gibbs (*), par *H. Rose* (**), par *F. Gauhe* (***) et par moi, donne des résultats tout à fait satisfaisants, qu'il s'agisse de séparer de grandes quantités de cobalt de peu de nickel ou peu de cobalt de beaucoup de nickel; le procédé est surtout bon dans ce dernier cas. Il faut cependant, pour bien réussir, qu'il n'y ait ni baryte, ni chaux, ni strontiane, sans quoi il y aurait aussi du nickel précipité sous forme d'azotite triple de nickel, de potasse et de baryte, etc. (*Künzel*, *O.-L. Ernmann* ****). La meilleure manière d'opérer est la suivante. On commence par concentrer fortement la dissolution des oxydes, d'où l'on aura d'abord enlevé le fer, s'il y en a, puis on neutralise avec de l'hydrate de potasse presque tout l'excès d'acide libre, s'il est considérable. On verserait de l'acide acétique pour redissoudre le précipité floconneux qu'un excès de potasse aurait pu produire et pour rendre le liquide un peu acide. On ajoute alors une suffisante quantité d'une dissolution concentrée d'azotite de potasse, neutralisée préalablement avec de l'acide acétique et débarrassée par filtration des flocons de silice et d'alumine qui pourraient s'y être formés. On laisse reposer 24 heures dans un lieu chaud : on prend avec une pipette un essai du liquide clair, qu'on additionne de nouveau d'azotite de potasse, et l'on attend assez longtemps pour voir s'il se forme encore un précipité. Si cela n'arrive pas, c'est que la précipitation est complète; dans le cas contraire, on reverse l'essai dans la dissolution principale, on ajoute à celle-ci une nouvelle quantité d'azotite de potasse et on l'essaye de même après un long repos. Ce n'est qu'ainsi qu'on peut être assuré que tout le cobalt est précipité. On filtre enfin et l'on traite le précipité suivant le § 111. 1. d. — On fait bouillir le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique en excès, on précipite avec la lessive de potasse, on redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, on précipite le nickel à l'état de sulfure, d'après la page 224. γ., et l'on transforme le sulfure en protoxyde de nickel ou en nickel métallique. Il n'y a que ce moyen de le retirer pur d'un liquide renfermant beaucoup de sels alcalins et aussi de l'alumine et de la silice.

10. Méthodes fondées sur l'action du cyanure de potassium.

97 a. L'alumine d'avec l'oxyde de zinc et les protoxydes de cobalt et de nickel. — On ajoute à la dissolution du carbonate de soude, puis une suffisante quantité de cyanure de potassium, et on laisse digérer à froid jusqu'à ce que les carbonates de zinc, de nickel et de cobalt soient de nouveau dissous. On sépare l'alumine par filtration et on la lave. Comme elle est toujours alcaline, il faut de nouveau la dissoudre dans l'acide chlorhydrique et la précipiter avec l'ammoniaque (*Fresenius* et *Haidlen* *****).

b. Le protoxyde de cobalt d'avec le protoxyde de nickel.

98 *F. Gauhe* (*****) a étudié dans mon laboratoire le procédé de *Liebig* (*****) qui consiste à transformer le cobalt en cobaltocyanure de potassium et le nic-

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CIV, 509.

(**) *Pogg. Ann.*, CX, 412.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 74.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 161.

(*****) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XLIII, 129.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 75.

(*****') *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXV, 214. — LXXXVII, 123.

kel en cyanure double de nickel et de potassium. On a reconnu que par l'ébullition de la liqueur, renfermant le cyanure de potassium et de l'acide cyanhydrique libre (première méthode de *Liebig*), le cyanure double de cobalt et de potassium formé d'abord ne se changeait pas complètement en cobaltocyanure, mais que la transformation était facile et complète par l'action du chlore (seconde méthode de *Liebig*). On peut donc dès lors faire une bonne séparation, et l'on emploiera ce moyen surtout quand il y aura à séparer peu de nickel de beaucoup de cobalt. Voici comment on opère : par évaporation ou par addition d'un peu de lessive de potasse, on débarrasse de la plus grande partie de l'acide libre la dissolution chlorhydrique du cobalt et du nickel, on ajoute du cyanure de potassium pur jusqu'à ce que le précipité soit redissous, puis un peu plus de cyanure de potassium, on étend d'eau et — soit après avoir fait bouillir assez longtemps, soit de suite — on fait passer dans le liquide un courant de chlore, en ajoutant souvent de la potasse ou de la soude, de façon qu'à la fin il y ait encore une forte réaction alcaline. — Au lieu de chlore on peut prendre du brome, ce qui rend l'opération bien plus facile. — Au bout d'une heure tout le nickel est précipité à l'état d'oxyde hydraté noir. On prend un peu de liqueur et l'on essaye avec du chlore ou du brome si la précipitation est complète, on filtre et on lave le précipité avec de l'eau bouillante. Comme il retient toujours des alcalis, il faut le redissoudre dans l'acide chlorhydrique et doser le nickel suivant le § 110. 1. a. ou le § 110. 2.

Quant au cobalt, le plus simple est de le déterminer par différence, en cherchant d'abord le poids total du cobalt et du nickel et en retranchant ce dernier. Si l'on voulait le mesurer directement, comme il y a dans la dissolution une grande quantité de sels, le mieux serait d'évaporer à siccité avec un excès d'acide chlorhydrique, reprendre le résidu par peu d'eau, et chauffer la solution avec un excès d'acide sulfurique pur dans une grande capsule en platine, jusqu'à ce que l'on ait chassé la plus grande partie de l'acide sulfurique. On traite alors par l'eau la masse rouge-rosé, formée en grande partie par des sulfates acides alcalins, et l'on y dose le cobalt suivant le § 111. 1. c.

Fleck (*) a décrit une autre méthode par le cyanure de potassium, qui n'est pas meilleure. Elle repose sur ce fait que si le monosulfure de cobalt se dissout facilement dans le cyanure de potassium, tout comme le sulfure de nickel, il n'en est plus de même du sulfure de cobalt qui se dépose après addition de sulphydrate d'ammoniaque dans une solution de cobalt, à laquelle on a d'abord ajouté un excès d'ammoniaque et qu'on a abandonnée à l'action de l'air jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de changement de couleur.

c. Le protoxyde de cobalt d'avec l'oxyde de zinc. — Dans la dissolution des deux oxydes contenant un peu d'acide chlorhydrique libre, on verse assez de cyanure de potassium ordinaire (préparé d'après la méthode de *Liebig*) pour redissoudre le précipité de cyanure de cobalt et de cyanure de zinc qui se forme d'abord ; on en ajoute encore un peu plus ; on fait bouillir quelques instants et l'on verse de temps en temps une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique, mais de façon toutefois à ne pas rendre la

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, XCII, 505 — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 392.

dissolution acide. Après refroidissement on ajoute un peu de chlore ou de brome et on laisse digérer pour achever la transformation du cobalt en cobalticyanure de potassium. — On mélange ensuite la solution avec de l'acide chlorhydrique dans un ballon dont le col est incliné, et l'on fait bouillir jusqu'à ce que le cobalticyanure de zinc, qui s'était d'abord précipité, soit redissous et que tout l'acide cyanhydrique soit expulsé. On verse maintenant un excès de lessive de potasse ou de soude ; on fait bouillir jusqu'à ce qu'on ait une liqueur claire et limpide (dans laquelle on peut admettre que le cobalt est à l'état de cobalticyanure de potassium, et tout le zinc à l'état de zincate alcalin), et l'on y précipite le zinc par l'acide sulfhydrique (§ 108). Avec le liquide filtré on opère suivant (98) pour doser le cobalt. — La séparation des deux métaux est complète et facile à faire (*Frensenius et Haidlen*).

100

d. Le protoxyde de nickel d'avec l'oxyde de zinc. — On mélange la dissolution concentrée avec un excès de lessive de potasse pure et concentrée, puis on ajoute de l'acide prussique en solution aqueuse jusqu'à ce que le précipité soit redissous : on verse du monosulfure de potassium (et non pas du sulfhydrate d'ammoniaque), on laisse digérer à chaud et déposer le sulfure de zinc, on filtre, on lave le sulfure de zinc avec une dissolution étendue de sulfure de potassium, on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et l'on précipite le zinc avec le carbonate de soude suivant le § 108. 4. a. Dans la liqueur filtrée on dose le nickel en la chauffant longtemps avec de l'acide chlorhydrique fumant et de l'acide azotique, ou au lieu de ce dernier avec du chlorate de potasse : on évapore et enfin on précipite avec la lessive de potasse (*Wöhler* *).

Klay et Deus (**), qui ont essayé la méthode dans mon laboratoire, ont vu qu'au lieu de lessive de potasse et d'acide cyanhydrique on pouvait prendre du cyanure de potassium, mais tout à fait pur et récemment dissous : si la dissolution de cyanure de potassium renferme du carbonate ou du formiate d'ammoniaque, ou aussi du cyanate de potasse, comme cela arrive même au bout de peu de temps, la précipitation du zinc à l'état de sulfure est très contrariée. — Si on lave le sulfure de zinc à la fin complètement avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique, on peut le doser aussi suivant le § 108. 2.

101

e. Cobalt et nickel d'avec le manganèse et le zinc, suivant *W. Gibbs* (***) . — Dans la dissolution des chlorures on ajoute de l'acétate de soude et l'on y fait passer un courant de gaz acide cyanhydrique. Le cyanure de zinc se précipite aussitôt plus ou moins complètement sous forme de poudre blanche. On ajoute alors du sulfure de sodium, qui transforme tout le zinc et tout le manganèse en sulfures, tandis que le cobalt et le nickel restent dissous à l'état de cyanure double : on les sépare comme au n° (98). — Cette méthode a un grand inconvénient, c'est l'emploi de l'acide prussique gazeux.

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXXIX, 376.(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 191.(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 352.

11. Méthodes fondées sur la volatilisation du zinc.

a. Le protoxyde de cobalt et celui de nickel d'avec l'oxyde de zinc. — *Berzelius* (*) indique la méthode suivante pour séparer complètement le cobalt et le nickel d'avec le zinc. On précipite la dissolution avec un excès de lessive de potasse, on fait bouillir, on sépare par filtration les hydrates des protoxydes de nickel et de cobalt entraînant beaucoup d'oxyde de zinc d'avec la dissolution d'oxyde de zinc dans l'alcali caustique, on lave complètement avec de l'eau bouillante et on dose le zinc dans le liquide filtré (§ 108). — On dessèche le précipité, on le chauffe au rouge et on le pèse : on le mélange dans un creuset en porcelaine avec du sucre pur (obtenu par cristallisation dans l'alcool), on chauffe lentement jusqu'à carbonisation complète du sucre : on place alors le creuset en porcelaine, muni de son couvercle, dans un bain de magnésie contenu dans un creuset plus grand en argile et également couvert, et l'on chauffe dans un fourneau à vent pendant au moins 1 heure à la plus haute température qu'on puisse obtenir. Dans ces conditions les métaux sont réduits : le nickel et le cobalt retenant du charbon restent dans le creuset, tandis que tout le zinc disparaît en vapeurs ; on traite le résidu par l'acide azotique, on précipite les oxydes par la potasse et on les pèse. La différence entre ce dernier poids et celui obtenu auparavant fait connaître la quantité d'oxyde de zinc, qui s'était précipité tout d'abord avec les deux oxydes. — *Klaye* et *Deus* ont obtenu par ce moyen de bons résultats. Ils recommandent de remplacer par du charbon de sucre le sucre qui se boursoufle trop. En essayant de remplacer par la calcination sur le chalumeau à gaz le procédé de calcination indiqué par *Berzelius*, on n'a rien eu de bon.

b. Le zinc d'avec le fer dans les alliages. — Suivant *Bobierre*, on peut faire facilement et exactement cette analyse en chauffant l'alliage au rouge dans un courant d'hydrogène.

12. Méthodes fondées sur le dosage volumétrique de l'un des corps et le dosage de l'autre par différence.

a. Le protoxyde de fer d'avec l'alumine. — On les précipite tous deux avec l'ammoniaque (§ 105. a. et § 113. 1.). On redissout tout le précipité pesé ou seulement une partie en faisant digérer avec de l'acide chlorhydrique concentré, ou bien en faisant fondre avec du bisulfate de potasse et en traitant par de l'eau additionnée d'acide sulfurique, puis on dose le fer volumétriquement suivant le § 113. 3. a. ou b. On obtient l'alumine par différence (**). Ce procédé est commode et applicable surtout quand il y a relativement peu de peroxyde de fer. Si l'on avait à sa disposition beaucoup de substance, il serait naturellement plus commode de partager la dissolution en deux parties en volume ou en poids, de doser dans l'une le peroxyde de fer plus l'alumine, et dans l'autre le fer. — Au lieu de doser volumétriquement le fer, on peut aussi le précipiter par le sulfhydrate d'ammoniaque, après addition d'acide tartrique et d'ammoniaque (77).

(*) *Berzelius' Jahresber.*, XXI, 144.

(**) Si en redissolvant le précipité il restait de la silice, il faudrait tenir compte de son poids.

b. Le peroxyde de fer d'avec le protoxyde de fer (ou l'oxyde de zinc, ou le protoxyde de nickel).

105 α. Dans une portion on dose tout le fer, soit volumétriquement, soit en poids, à l'état de peroxyde. On dissout un second essai en chauffant avec de l'acide sulfurique dans un ballon, à travers lequel on fait passer un courant d'acide carbonique pour expulser tout l'air, on étend d'eau et l'on dose le protoxyde de fer avec les liqueurs titrées (§ 112. 2. a.). On obtient le peroxyde de fer par différence. — Ou bien on dissout de la même façon la combinaison dans de l'acide chlorhydrique et l'on dose le perchlorure de fer avec le protochlorure d'étain suivant le § 113. 3. b. Dans ce cas c'est le protoxyde qu'on a par différence. Si l'on veut doser le protochlorure de fer dans une dissolution chlorhydrique, on choisira de préférence la méthode de Penny (p. 257. b.). — Ces procédés simples et commodes devront remplacer les anciennes méthodes compliquées. Si le composé dans lequel on doit doser les deux oxydes est difficile à attaquer par les acides, on le chauffe à 210° dans un tube fermé à la lampe, avec 4 p. d'acide sulfurique monohydraté et 1 p. d'eau, ou aussi avec de l'acide chlorhydrique (*Mitscherlich* (voir p. 592). Si ce moyen ne suffit pas, on le fond avec du borax (1 p. du minéral et 5 à 6 p. de verre de borax) dans une petite cornue en verre, que l'on fait communiquer avec un flacon plein d'azote (obtenu en y brûlant du phosphore), parce que l'atmosphère d'acide carbonique serait peu convenable. On dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique bouillant et au milieu d'une atmosphère d'acide carbonique la masse pulvérisée avec le verre de la cornue (*Hermann. De Kobell*); — ou bien, ce qui en général est plus simple, on dissout la combinaison dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique, en évitant l'accès de l'air (85).

106 Le fer peut aussi se doser volumétriquement sans difficulté en présence de l'oxyde de zinc, du protoxyde de nickel, etc. Souvent il vaut mieux, dans une partie de la solution, doser le fer plus l'oxyde de zinc ou le protoxyde de nickel; dans une autre le fer seul, et déduire l'autre métal par différence. Cependant il ne faudra opérer ainsi que lorsque le fer sera en proportion relativement faible.

107 β. Le peroxyde de fer d'avec le protoxyde, suivant *Bunsen*. — On remplit le petit ballon *d* (*fig. 85*, p. 322) aux deux tiers avec de l'acide chlorhydrique fumant et l'on expulse l'air avec de l'acide carbonique produit en mettant dans l'acide quelques fragments de carbonate de soude. On jette rapidement dans le petit ballon la substance pesée dans un petit tube étroit et court, fermé par un bouchon, puis un léger excès de bichromate de potasse pesé, qui se trouve aussi dans un petit tube de verre; on adapte le tube à dégagement, et l'on opère tout à fait, pour le reste, comme il est dit au § 130. e. β. On obtient naturellement moins d'iode libre que s'il n'y avait pas de protoxyde de fer, car une partie du chlore est employé à transformer le protochlorure de fer en perchlorure, et pour chaque équivalent d'iode en moins que la quantité qui correspond au poids de bichromate employé, on compte 2 équivalents de protoxyde de fer.

Si dans un second essai on veut doser tout le fer, on dissout également avec de l'acide chlorhydrique dans le petit ballon; on opère la réduction

du peroxyde de fer à l'aide d'une balle en zinc pur, fixée à un fil fin de platine; et pour empêcher l'accès de l'air pendant l'ébullition, on munit le petit ballon de l'ajutage *bb'*, représenté dans la figure 107.

Aussitôt qu'on reconnaît à la couleur du liquide que la réduction est complète, on refroidit le petit ballon en le plongeant dans l'eau froide; on soulève le bouchon supérieur; on jette quelques morceaux de carbonate de soude dans l'acide; on retire la boule de zinc du tube *b*, en la lavant et recueillant le liquide dans le petit ballon; on enlève *bb'* et après avoir rapidement ajouté le bichromate de potasse pesé, on achève l'opération comme il est dit plus haut.

c. Le protoxyde de manganèse d'avec l'alumine et le peroxyde de fer, suivant *Krieger* (*). — On précipite avec du carbonate de soude; on laisse digérer quelque temps le précipité au milieu du liquide; on lave par décantation d'abord, puis sur le filtre; on dessèche, on chauffe au rouge, et dans une portion on dose le manganèse comme au n° (72). On fera attention que le précipité contient le manganèse à l'état de $Mn^{5}O_4$, et dans les analyses rigoureuses on tiendra compte de la petite quantité de manganèse qui peut passer dans le liquide filtré (109. 1. a.). — Au lieu de carbonate de soude, on peut prendre du carbonate d'ammoniaque pour précipiter les bases (65), et cela même serait préférable.

d. Le protoxyde de manganèse d'avec l'oxyde de zinc, suivant *Krieger*. — On précipite avec le carbonate de soude à l'ébullition, on lave le précipité avec de l'eau bouillante, on sèche et l'on calcine. Si la quantité de zinc est suffisante, le précipité est $ZnO + xMn^{2}O_3$. On en pèse une portion, dans laquelle on dose le manganèse comme au n° (72). — S'il n'y a pas assez de zinc, on opère suivant (72. N. B.). Il faudra, suivant le § 109. 1. a., tenir compte des petites quantités de manganèse qui peuvent passer dans la liqueur filtrée. 109

e. Le protoxyde de cobalt d'avec le protoxyde de nickel. — On dose les deux métaux suivant le § 110. 1. a. et 2. et le § 111. 1. b.; on dissout les métaux réduits dans l'acide chlorhydrique additionné d'acide azotique, on évapore plusieurs fois à siccité en ajoutant de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit chassé, et dans la solution des chlorures on dose le cobalt suivant le § 111. 3. On a le nickel par différence. — La méthode n'est applicable qu'avec de petites quantités de nickel et elle ne donne que de médiocres résultats. 110

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXXVIII, 261.

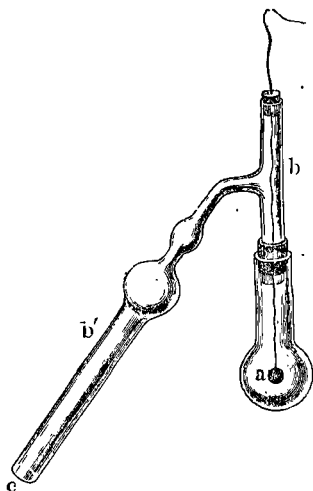


Fig. 107.

111 13. *Méthode indirecte.*

Le peroxyde de fer d'avec le protoxyde. — Parmi les nombreuses méthodes indirectes que les procédés volumétriques ont rendues inutiles, je ne citerai que la suivante. On dissout dans l'acide chlorhydrique au milieu d'un courant d'acide carbonique, on ajoute à la solution un excès de chlorure d'or et de sodium, on ferme le flacon, et on laisse déposer l'or réduit. On filtre et l'on pèse l'or d'après le § 123. Dans la dissolution ou dans une autre portion du composé on dose la totalité du fer. — 1 équivalent d'or correspond à 6 équivalents de protochlorure ou de protoxyde de fer ($6.FeCl + AuCl^3 = 3.Fe^2Cl^3 + Au$) (H. Rose).

V. *Séparation du peroxyde de fer, de l'alumine, du protoxyde de manganèse, de la chaux, de la magnésie, de la potasse, de la soude.*

§ 161.

Comme ces oxydes se rencontrent ensemble dans la plupart des silicates et encore dans beaucoup d'autres circonstances, je crois devoir consacrer un paragraphe spécial aux procédés qu'on pourra employer pour les séparer.

1. *Méthode fondée sur l'emploi du carbonate de baryte, applicable surtout quand le mélange contient peu de chaux.*

112 Avec du carbonate de baryte (*) dans la dissolution bien exempte de chlore, on précipite le fer (qui doit être à l'état de peroxyde) et l'alumine (54 et 76). Après avoir redissous le précipité dans l'acide chlorhydrique, on précipite la baryte avec l'acide sulfurique, on filtre et l'on sépare dans le liquide le fer d'avec l'alumine suivant une des méthodes indiquées au § 160, surtout d'après le n° 104, si la quantité d'alumine n'est pas trop faible.

Dans le liquide séparé par filtration du précipité formé par le carbonate de baryte, on précipite la baryte avec l'acide sulfurique, ajouté seulement en très léger excès dans le liquide additionné d'eau, d'un peu d'acide chlorhydrique et chauffé. On sépare le précipité par filtration, on le lave jusqu'à ce que l'eau de lavage ne trouble plus avec le chlorure de baryum : on concentre si cela est nécessaire, on précipite et l'on dose le manganèse à l'état de sulfure (§ 109) : on chauffe le liquide filtré additionné d'acide chlorhydrique, on sépare par filtration le soufre éliminé, on précipite la chaux avec l'oxalate d'ammoniaque, et enfin on sépare la magnésie d'avec les alcalis par l'un des procédés donnés au § 153.

2. *Méthode fondée sur l'emploi d'un acétate ou d'un formiate alcalin.*

113 On commence par éliminer par évaporation le trop grand excès d'acide

(*) Avant d'ajouter le carbonate de baryte, il est indispensable d'essayer si sa dissolution dans l'acide chlorhydrique est complètement précipitée par l'acide sulfurique, de sorte que le liquide filtré ne laisse aucun résidu quand on l'évapore dans une capsule en platine.

qu'il pourrait y avoir, on étend d'eau, on ajoute du carbonate de soude (*) jusqu'à neutralisation presque complète (ce qui ne doit pas occasionner un précipité permanent), puis de l'acétate et du formiate de soude, et l'on opère en général d'après le n° (85). Après un lavage complet, on redissout dans l'acide chlorhydrique, on précipite la dissolution avec de l'ammoniaque (45), et l'on sèche, on calcine et l'on pèse le précipité. On le dissout dans de l'acide chlorhydrique concentré, et l'on y dose volumétriquement le fer au moyen du protochlorure d'étain suivant le § 113. 3. b.; ou bien on le fait digérer avec 16 fois son poids d'un mélange de 8 parties d'acide sulfurique monohydraté et 3 parties d'eau, ou bien on le fond avec du bisulfate de potasse, on dissout dans de l'eau et l'on dose le fer suivant le § 113. 3. a.; on obtient l'alumine par différence. Si dans la dissolution du précipité il restait de la silice insoluble, il faudrait la séparer par filtration, la calciner, la peser et la retrancher de l'alumine. — Dans le liquide filtré renfermant le manganèse, les terres alcalines et les alcalis, on précipite le premier par le sulfhydrate d'ammoniaque (§ 109. 2); on chasse ensuite le sulfhydrate en excès en faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique, on sépare par filtration le soufre déposé, et l'on précipite la chaux par addition d'ammoniaque et d'oxalate d'ammoniaque; enfin, chassant les sels ammoniacaux par calcination, on dose dans la solution chlorhydrique du résidu la magnésie avec le phosphate de soude. Si l'on devait déterminer les alcalis, il faudrait séparer la magnésie, d'après le § 153. 4. — Ce procédé est commode, et remplit parfaitement le but qu'on se propose, surtout lorsqu'il y a beaucoup de peroxyde de fer et relativement peu d'alumine. Comme l'alumine n'est pas aussi complètement précipitée par les acétates ou les formiates alcalins que le peroxyde de fer, il est indispensable d'essayer si le sulfure de manganèse, une fois pesé, ne renferme pas d'alumine.

3. Méthode fondée sur l'emploi du sulfhydrate d'ammoniaque.

114

Le liquide étant dans un ballon et additionné de sel ammoniac, puis d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il commence à se faire un précipité, on y verse du sulfhydrate d'ammoniaque jaune, on remplit presque complètement le ballon avec de l'eau, on le ferme, on laisse reposer dans un lieu chaud, on sépare par filtration le précipité formé de sulfure de fer, de sulfure de manganèse et d'alumine hydratée, on le lave sans interruption avec de l'eau contenant du sulfhydrate d'ammoniaque. — Dans le liquide filtré on sépare la chaux, la magnésie et les alcalis, comme il est indiqué au n° (113). On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et l'on sépare l'alumine d'avec le fer et le manganèse suivant (77) ou 78, puis le fer du manganèse d'après (82) ou (83).

Les procédés suivants sont surtout commodes lorsqu'il n'y a pas de manganèse, ou qu'il y en a fort peu.

4. Méthodes basées sur l'emploi de l'ammoniaque.

115

a. Après avoir ajouté une proportion relativement considérable de sel am-

(*) S'il fallait doser les alcalis dans le liquide filtré, on remplacerait les sels de soude par les sels d'ammoniaque correspondants.

moniac, et en prenant toutes les précautions indiquées au n° (45), on précipite par l'ammoniaque la dissolution qui doit renfermer tout le fer à l'état de peroxyde. Le précipité renferme tout le peroxyde de fer et toute l'alumine. Il peut rester en dissolution des traces très faibles de cette dernière, si en chauffant on a chassé presque toute, mais non pas toute l'ammoniaque libre, et si la dissolution n'est pas trop concentrée et renferme du sel ammoniac en quantité suffisante. Le précipité peut renfermer un peu de chaux, de magnésie et d'oxyde salin de manganèse. Il est donc bon, après avoir lavé le précipité, de le redissoudre dans l'acide chlorhydrique et de répéter cette précipitation de la même manière. De cette façon on a un précipité bien exempt de terres alcalines et aussi de manganèse, s'il y en a peu dans la substance à analyser. Après un lavage complet, on le sèche, on le chauffe au rouge et l'on achève comme au n° (115). Si en dissolvant le précipité il restait de la silice, il faudrait la peser et la retrancher. — On concentre le liquide séparé par filtration de l'alumine et du peroxyde de fer; on y précipite et l'on y dose le manganèse suivant le § 100. 2., à l'état de sulfure, puis dans le liquide filtré on détermine les terres alcalines et les alcalis suivant le n° (115). On fait digérer avec de l'acide chlorhydrique étendu le sulfure de manganèse pesé, on fond le résidu qu'il pourrait y avoir avec du bisulfate de potasse et l'on essaye en traitant par l'eau s'il n'y aurait pas un peu d'alumine dans la dissolution.

116 b. On précipite l'alumine, le peroxyde de fer et la chaux en une seule opération à l'aide de l'ammoniaque, du carbonate et de l'oxalate d'ammoniaque, on décante et l'on filtre. On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'acide tartrique pour empêcher la précipitation du fer et de l'alumine et l'on sépare la chaux à l'état d'oxalate avec l'ammoniaque. Dans la dissolution on sépare le fer de l'alumine d'après (77). Dans le premier liquide filtré on sépare la magnésie des alcalis d'après (18). Si dans cette dernière liqueur il y avait de l'acide sulfurique, il faudrait d'abord l'éliminer avec le chlorure de baryum, puis séparer la baryte de la magnésie (29), après qu'on aurait séparé les terres alcalines des alcalis en évaporant avec de l'acide oxalique, chauffant au rouge et traitant par l'eau bouillante (*Mitscherlich, Lewinstein*) (*). — Comme l'alumine en présence de l'oxalate d'ammoniaque ne se précipite que peu à peu et quand on chauffe (*Pisani*), avant la première filtration il faut avoir soin de laisser digérer quelque temps à chaud; en outre, comme le précipité contient toujours un peu de magnésie, je conseille, après la séparation du peroxyde de fer d'avec l'alumine, d'essayer s'il n'y aurait pas de la magnésie dans le liquide séparé du fer par filtration ainsi que dans l'alumine. — En présence de quantités appréciables de manganèse, la méthode n'est pas applicable.

117 c. On précipite avec l'ammoniaque, on laisse digérer assez longtemps à chaud, jusqu'à ce que l'excès d'ammoniaque soit presque complètement chassé; on filtre, on lave avec soin, on calcine, puis on ajoute au précipité, sans le pulvériser, au moins 10 fois son poids de carbonate de soude anhydre; on couvre le creuset et pendant au moins 3/4 d'heure on chauffe au

*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXVIII, 99.

chalumeau à gaz ou par tout autre moyen convenable (la lampe à alcool à double courant d'air est insuffisante) jusqu'à ce qu'on ne remarque plus de décomposition du carbonate de soude. On fait bouillir la masse fondue avec de l'eau et un peu de potasse caustique, le mieux dans une capsule en argent, jusqu'à extraction complète, on ajoute quelques gouttes d'alcool, si la couleur verdâtre de la solution décelait la formation de manganate de soude, et on lave le précipité par décantation et filtration, d'abord avec de l'eau alcaline, puis avec de l'eau pure. On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique : on chauffe après addition de quelques gouttes d'alcool, pour réduire plus facilement le perchlorure de manganèse, et enfin avec l'acétate d'ammoniaque on sépare le peroxyde de fer des parties de manganèse, de chaux et de magnésie qui étaient contenues dans le précipité produit par l'ammoniaque : on peut doser ces corps séparément ou réunir le tout à la masse principale. On sépare l'alumine dans la solution alcaline suivant le n° 87 (Richter *).

5. Méthode fondée sur la décomposition des azotates, suivant Deville.

Cette méthode suppose que toutes les bases ne sont combinées qu'à l'acide azotique.

On opère d'abord suivant le n° (46). Les vapeurs nitreuses, qui se dégagent pendant que l'on chauffe les nitrates, ne sont pas un indice de la décomposition totale des azotates de fer et d'alumine, car ces vapeurs peuvent aussi se former par suite de la transformation de l'azotate de protoxyde de manganèse en peroxyde. On cesse de chauffer lorsqu'il ne se forme plus de ces vapeurs et que la couleur noire que prend la substance est bien uniforme. — Après le traitement par l'azotate d'ammoniaque, on a en dissolution de l'azotate de chaux, de l'azotate de magnésie et des azotates alcalins, et dans le résidu de l'alumine, du peroxyde de fer et du peroxyde de manganèse, et en présence de beaucoup de manganèse, de petites quantités de terres alcalines. (Nous avons déjà dit (71) que, dans certaines circonstances, il pouvait se dissoudre un peu de manganèse : on en trouve des traces dans la magnésie, d'avec laquelle on peut les séparer.)

Pour la séparation ultérieure, *Deville* emploie maintenant un des procédés suivants :

a. On chauffe le précipité avec de l'acide azotique moyennement concentré, jusqu'à ce que le peroxyde de manganèse reste avec sa couleur noire bien nette, tandis que le peroxyde de fer et l'alumine se dissolvent. On calcine le premier et l'on pèse l'oxyde salin qui reste. On évapore la dissolution dans un creuset en platine, on chauffe au rouge et l'on pèse le mélange de peroxyde de fer et d'alumine (et peut-être un peu d'oxyde salin de manganèse). On en traite une portion d'après le n° (92) et l'on a ainsi le poids d'alumine. S'il y avait du manganèse, on ne pourrait pas déduire le fer par différence. *Deville* alors évapore la dissolution des chlorures avec de l'acide sulfurique, il chauffe légèrement au rouge et en reprenant par l'eau le

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXIV, 378.

résidu formé de peroxyde de fer et de sulfate de protoxyde de manganèse, il en retire ce dernier. (Si l'on avait chauffé trop fort, on aurait pu décomposer une partie du sulfate de manganèse; dans ce cas on humecte le résidu avec un mélange d'acide oxalique et d'acide azotique, on ajoute un peu d'acide sulfurique et l'on recommence l'opération.)

b. Dans le liquide filtré on précipite d'abord la chaux par l'oxalate d'ammoniaque et l'on sépare la magnésie d'avec les alcalis d'après le § 153. 4.

Cette méthode est surtout convenable en l'absence du manganèse.

6. *Méthode formée par la combinaison des méthodes 4 et 5.*

- 149 On précipite avec l'ammoniaque (45), on décante, on filtre, on lave, on retire du filtre autant qu'on peut du précipité encore à moitié humide, on dissout le reste dans l'acide azotique, on reçoit le liquide dans la capsule où se trouve la majeure partie du précipité, de sorte que tout se dissout : on opère suivant (118) et l'on mélange avec le premier liquide filtré le liquide qu'on a séparé du peroxyde de fer et de l'alumine et qui contient encore de petites quantités de magnésie. — On emploiera volontiers cette méthode en l'absence du manganèse et l'on pourra, le plus souvent, doser l'alumine en prenant d'abord le poids total de l'alumine et du peroxyde de fer et en déterminant la quantité de fer par les liqueurs titrées; voir (104).

APPENDICE AU QUATRIÈME GROUPE, AUX §§ 158, 159, 160.

Séparation de l'oxyde d'urane d'avec les autres oxydes des groupes I à IV.

- 120 Nous avons déjà dit, au § 114, que l'oxyde d'urane n'est pas séparé complètement des alcalis par l'ammoniaque, parce que le précipité d'oxyde d'urane ammoniacal retient facilement des alcalis fixes. On le dissout donc dans l'acide chlorhydrique, on évapore la dissolution dans un creuset de platine, on chauffe légèrement au rouge le résidu dans un courant d'hydrogène (p. 213, fig. 79), on enlève les chlorures alcalins avec de l'eau et l'on chauffe de nouveau au rouge dans un courant d'hydrogène le protoxyde d'urane, qu'on pèsera tel quel; ou bien on le chauffe à l'air, ce qui le transforme en oxyde salin. — Au lieu de dissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique et de traiter la solution comme il est dit, on peut aussi chauffer avec du sel ammoniac, mais avec précaution, lentement et pas trop fort (en élevant rapidement la température et en la portant au rouge vif, il se dégagerait du chlorure d'uranium); on traite ensuite le résidu par l'eau (*H. Rose*).

On peut aussi, comme *H. Rose* l'a déjà indiqué, séparer complètement l'urane d'avec les alcalis par le sulfhydrate d'ammoniaque. *Remelé* (*), qui a étudié à fond la réaction, recommande d'opérer comme il suit. A la solution neutre ou faiblement acide on ajoute un excès de sulfhydrate d'ammo-

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 379.

niaque jaune, qui produit un précipité d'oxysulfure d'urane, et l'on chauffe aussitôt, pendant environ une heure, à une température voisine de l'ébullition, ce qui change complètement l'oxysulfure en un mélange de protoxyde d'urane et de soufre. Le liquide dans lequel est suspendu le précipité, qui au début avait une couleur foncée à cause de l'urane dissous, paraît alors jaune et limpide. On sépare par filtration le précipité qui renferme tout l'urane : on opère d'abord par décantation et à la fin on lave sur le filtre avec de l'eau froide ou chaude. On fera bien d'ajouter à l'eau un peu de sulfhydrate d'ammoniaque ou de chlorhydrate d'ammoniaque, parce que, en prenant de l'eau pure, elle passe facilement trouble au commencement. Le précipité, après dessiccation, est d'abord grillé et ensuite, pour la pesée, transformé en oxyde salin par chauffage au rouge au contact de l'air ou en protoxyde par chauffage au rouge dans un courant d'hydrogène (§ 114).

Fr. Stolba (*) sépare l'oxyde d'urane d'avec les alcalis par l'acide hydrofluosilicique avec addition d'esprit-de-vin. On ajoute à l'oxyde d'urane alcalin une quantité suffisante pour le dissoudre de solution aqueuse d'acide hydrofluosilicique de 3 à 4 pour 100 de HF, SiF_2 , et l'on chauffe un peu. Quand la poudre jaune a disparu, on laisse refroidir, on ajoute 3 ou 4 fois le volume d'alcool à 75 ou 80 pour 100, on mélange, on laisse déposer dans un lieu obscur ou tout au moins à l'abri des rayons directs du soleil, on filtre, on lave avec de l'alcool jusqu'à ce que le liquide qui coule n'ait plus de réaction acide, et l'on dose l'alcali volumétriquement, suivant le § 97. 5. Par l'action directe de la lumière solaire, la dissolution alcoolique d'urane se trouble en laissant déposer du fluosilicure d'urane vert insoluble. — Si l'on veut aussi doser l'urane, on évapore à siccité la solution filtrée alcoolique, on chauffe le résidu avec un excès d'acide sulfurique pour chasser l'acide hydrofluosilicique, on dissout le résidu dans l'eau additionnée d'un peu d'acide azotique, et dans le liquide filtré on dose l'urane suivant le § 114. 121

La méthode peut s'employer pour analyser les sels d'urane alcalins solubles dans l'alcool. Il faut ici faire attention que la présence d'une quantité notable d'acide chlorhydrique ou azotique n'influe pas d'une façon sensible sur le résultat, tandis qu'en présence de l'acide sulfurique, la proportion d'alcali trouvé est un peu trop faible, parce qu'il se précipite en même temps un peu de sulfate alcalin.

L'oxyde d'uranium peut être séparé de la baryte par l'acide sulfurique seul, et de la strontiane et de la chaux par l'acide sulfurique avec addition d'alcool. Par l'ammoniaque la séparation est incomplète, parce que le précipité d'urane retient des quantités de terres alcalines qu'on ne saurait négliger. Toutefois dans ces précipités on peut séparer l'uranium des terres alcalines, en les chauffant au rouge faible avec du sel ammoniac dans un courant d'hydrogène et en traitant le résidu par l'eau. 122

On peut aussi séparer l'urane d'avec la strontiane et la chaux en précipitant avec le sulfhydrate d'ammoniaque, comme il est dit plus haut pour la séparation d'avec les alcalis. Pour éliminer les carbonates alcalino-terreux qui seraient précipités en même temps, on traite à froid par l'acide 125

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 71.

chlorhydrique étendu le précipité bien lavé de protoxyde d'urane et de soufre, ce qui ne dissout pas l'oxyde d'urane. — Le sulfhydrate d'ammoniaque ne convient pas pour séparer la baryte de l'urane (*Remelé* *).

124 On peut séparer la magnésie de l'urane, non seulement par le sulfhydrate d'ammoniaque en présence du sel ammoniac, mais aussi par l'ammoniaque. On chauffe à l'ébullition la dissolution additionnée d'une quantité suffisante de sel ammoniac, on sursature avec de l'ammoniaque, on continue l'ébullition jusqu'à ce que l'odeur d'ammoniaque ne soit plus qu'une faible. on filtre chaud, et avec de l'eau ammoniacale chaude on lave le précipité, qui ainsi obtenu ne contient pas de magnésie (*H. Rose*). Il sera toujours prudent d'essayer si le protoxyde d'urane, obtenu par calcination dans un courant d'hydrogène, ne cède pas encore un peu de magnésie à l'acide chlorhydrique étendu et froid.

Pour séparer l'oxyde d'urane d'avec l'alumine, le mieux est d'ajouter un excès de carbonate d'ammoniaque au liquide contenant un peu d'acide libre. L'oxyde d'urane reste tout entier en dissolution, tandis que toute l'alumine se dépose. Après avoir filtré, fait bouillir et évaporé la dissolution, on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'on ait redissous le précipité formé, on chauffe de façon à chasser tout l'acide carbonique et l'on précipite avec l'ammoniaque (§ 114).

Suivant *W. Gibbs* (**), le mieux pour séparer l'oxyde de chrome de l'urane, c'est d'ajouter un léger excès d'hydrate de soude à la liqueur, de porter à l'ébullition et d'ajouter de l'eau bromée, qui change rapidement l'oxyde de chrome en acide chromique. On sépare par filtration le liquide renfermant du chromate de soude du précipité rouge orangé foncé, formé d'uranate de soude et d'un peu de chromate d'urane; on le lave avec de l'eau chaude contenant un peu de soude, on le dissout dans l'acide azotique chaud, on fait bouillir quelques minutes pour chasser un peu d'acide azoteux et l'on précipite l'acide chromique suivant le § 130. I. a. β. avec l'azotate de protoxyde de mercure (le mieux à la température d'ébullition, suivant *Gibbs*). Dans le liquide filtré on a tout l'urane (avec de l'azotate de protoxyde de mercure).

125 La séparation de l'urane d'avec les métaux du quatrième groupe repose sur ce fait que le carbonate d'ammoniaque empêche la précipitation de l'urane par le sulfhydrate d'ammoniaque, mais pas du tout celle des autres métaux. Dans la solution on verse un mélange de carbonate et de sulfhydrate d'ammoniaque, on laisse déposer dans un ballon fermé et on lave le précipité avec de l'eau additionnée de carbonate et de sulfhydrate d'ammoniaque.

Après avoir chassé dans la liqueur filtrée par une douce chaleur la plus grande partie de l'excès de carbonate d'ammoniaque, on acidifie avec de l'acide chlorhydrique, on chauffe, on sépare par filtration le soufre mis en liberté et l'on précipite l'urane soit par le sulfhydrate d'ammoniaque (voir plus haut la séparation de l'urane d'avec les alcalis), soit par l'ammo-

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 585.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 510.

niaque après avoir chauffé avec de l'acide azotique (*H. Rose* *, *Remels* **). Comme dans la précipitation par le carbonate d'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque il passe toujours un peu de nickel dans le liquide filtré, la méthode convient moins bien en présence du nickel.

On peut séparer l'oxyde d'urane du peroxyde de fer (***) au moyen d'un excès de carbonate d'ammoniaque. La petite quantité de peroxyde de fer qui passe dans la solution avec l'urane se précipite d'elle-même en abandonnant le liquide au repos pendant un jour. On pourrait aussi le précipiter avec un peu de sulfhydrate d'ammoniaque avant de précipiter l'urane (*Pisani* ****).

C'est avec le carbonate de baryte qu'on sépare de l'oxyde d'urane les protoxydes de nickel, de cobalt, de manganèse, l'oxyde de zinc et la magnésie. Le liquide renfermant un peu d'acide libre et dans lequel on a mis un excès de carbonate de baryte est abandonné à froid pendant 24 heures et agité fréquemment (76).

Suivant *Gibbs* et *Perkins* (****), on peut séparer l'urane d'avec le cobalt, le nickel et le zinc en ajoutant à la solution neutre ou faiblement acide des chlorures de l'acétate de soude en excès, puis quelques gouttes d'acide acétique. On fait ensuite bouillir le liquide, et pendant une demi-heure on y fait passer un courant rapide d'acide sulfhydrique. Le cobalt, le nickel et le zinc sont précipités à l'état de sulfure et l'urane reste en dissolution. — Je conseille d'essayer le liquide filtré avec un mélange de carbonate et de sulfhydrate d'ammoniaque, pour s'assurer s'il n'est pas resté quelque peu de nickel, de cobalt ou de zinc dans la dissolution. 126

CINQUIÈME GROUPE

OXYDE D'ARGENT, PROTOXYDE DE MERCURE, BIOXYDE DE MERCURE, OXYDE DE PLOMB, OXYDE DE BISMUTH, OXYDE DE CUIVRE, OXYDE DE CADMIUM.

I. Séparation des oxydes du cinquième groupe d'avec ceux des quatre premiers.

§ 162.

L'oxyde d'argent d'avec les oxydes des groupes I à IV : 127. 128.

Le bioxyde et le protoxyde de mercure d'avec les oxydes des groupes I à IV : 127. 129.

L'oxyde de plomb d'avec les oxydes des groupes I à IV : 127. 150.

» » le protoxyde de manganèse : 142.

L'oxyde de bismuth d'avec les oxydes des groupes I à IV : 127. 110.

» » le protoxyde de manganèse : 142.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 412.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 385.

(***) Voir la note 21 à la fin du volume.

(****) *Comptes rendus*, LII, 106.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 551.

L'oxyde de cuivre d'avec	les oxydes des groupes I à IV :	127. 151. 152. 153. 154. 155.
»	» l'oxyde de zinc :	156. 157.
»	» le protoxyde de manganèse :	142
»	» le peroxyde de fer :	158.
»	» le protoxyde de nickel :	159.
L'oxyde de cadmium d'avec	les oxydes des groupes I à IV :	127.
»	» l'oxyde de zinc :	141.
»	» le protoxyde de manganèse :	142.

A. Méthode générale.

Tous les oxydes du cinquième groupe d'avec ceux des quatre premiers.

Principe : *L'acide sulhydrique précipite dans une dissolution acide les métaux du cinquième groupe, mais non pas ceux des quatre premiers.*

Les points principaux auxquels il faut faire le plus attention sont les suivants :

127 α. Pour la séparation des oxydes du cinquième groupe d'avec ceux des groupes I, II et III, il suffit que la dissolution dans laquelle on fera la précipitation par l'acide sulhydrique ait la réaction acide, quelle qu'en soit la cause. Mais s'il s'agit d'opérer la séparation d'avec les oxydes du groupe du fer, il faut nécessairement que le liquide renferme un acide minéral libre, autrement il pourrait se précipiter aussi du zinc et suivant les circonstances du nickel et du cobalt.

β. Même en ajoutant au liquide de l'acide chlorhydrique, cela ne suffit pas toujours pour empêcher la précipitation du zinc. *Rivot* et *Bouquet* ont prétendu qu'il était impossible de séparer complètement le cuivre du zinc par l'hydrogène sulfuré, ce que *Calvert* a confirmé par de nouvelles recherches. Au contraire *Spirgalis* (*) et déjà auparavant *H. Rose* étaient arrivés à ce résultat que la séparation était complète en présence d'une quantité suffisante d'acide libre.

Devant cette divergence d'opinion, j'ai cru nécessaire d'étudier de nouveau la question et voici, d'après de nouvelles expériences faites dans mon laboratoire par *Grundmann*, les précautions que nous recommandons (**).

Dans la dissolution renfermant du cuivre et du zinc on verse beaucoup d'acide chlorhydrique, par exemple pour 0^{sr},4 d'oxyde de cuivre dans 250 C.C. 50 C.C. d'acide chlorhydrique de densité 1,1 : on fait passer le courant d'acide sulhydrique jusqu'à grand excès en opérant à 70°, on filtre avant que l'excès d'acide sulhydrique soit dégagé ou décomposé, on lave avec une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré, on sèche, on grille à l'air, on redissout dans l'eau régale, on évapore presque à siccité, on ajoute de l'eau et de l'acide chlorhydrique, comme plus haut, et l'on précipite de nouveau par l'acide sulhydrique. Alors le précipité ne renferme pas trace de zinc et on le traite d'après le § 119. 3.

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LVII, 181.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXIII, 241.

S'il y a du cadmium, on opère de la même façon sauf que l'on ajoute un peu moins d'acide, par exemple : pour 0^{rs},4 d'oxyde de cadmium dans 250 C.C. de liquide, on prendra seulement 10 C.C. d'acide chlorhydrique de densité 1,1. — Si la quantité de zinc est un peu notable, on dissout le sulfure de cadmium, qui se précipite le premier, dans l'acide chlorhydrique chaud, on évapore presque à siccité, on ajoute 10 C.C. d'acide chlorhydrique, environ 250 C.C. d'eau et l'on précipite de nouveau. Par cette double précipitation les résultats sont tout à fait bons.

γ. Les autres métaux du cinquième groupe se comportent comme le cadmium, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas complètement précipités par l'acide sulfhydrique lorsqu'il y a trop d'acide libre dans une solution concentrée. C'est le plomb qui exige la plus petite quantité d'acide pour rester dissous, puis viennent ensuite par ordre : le cadmium, le mercure, le bismuth, le cuivre, l'argent. Il faut donc tenir compte de cette remarque d'avoir soin d'essayer sur une portion du liquide filtré, en y ajoutant beaucoup d'acide sulfhydrique en dissolution aqueuse, si la précipitation des métaux du cinquième groupe est complète.

δ. Si l'acide chlorhydrique ne produit pas de précipité dans la dissolution, il faudra le préférer pour aciduler ; dans le cas contraire on fera usage d'acide sulfurique ou d'acide azotique : avec ce dernier il faut toujours que la liqueur soit fortement étendue.

Eliot et Storer (*) sont arrivés au même résultat que nous et ont montré de plus que si *Calvert* avait obtenu des résultats inexacts, c'est parce qu'il prenait des dissolutions trop étendues : car pour empêcher la précipitation du zinc il ne faut pas seulement qu'il y ait une certaine proportion entre le zinc et l'acide libre, mais aussi un certain degré de dilution qu'on ne saurait dépasser sans inconvénients. Je partage tout à fait l'opinion des chimistes, qui pensent qu'on pourrait opérer dans des circonstances telles qu'une seule précipitation suffirait pour opérer la séparation complète, mais il me semble préférable dans la pratique d'en faire deux : on arrivera ainsi plus sûrement au but.

ε. Pour séparer le cuivre d'avec le nickel (et le cobalt), ce qui se présente fréquemment, il n'est pas nécessaire de faire une double précipitation, ainsi que je m'en suis assuré. — Si la solution qu'il faut traiter par l'acide sulfhydrique contient assez d'acide chlorhydrique libre et pas trop d'eau, le sulfure de cuivre est tout à fait exempt de sulfure de nickel : tandis que d'autre part, si la quantité d'acide libre n'est pas trop considérable, le liquide filtré ne renferme pas trace de cuivre. Les remarques faites en β pour la séparation du cuivre et du zinc sont aussi applicables ici.

ζ. D'après les expériences de *Follenius* (**), on peut par une seule précipitation séparer complètement le cadmium d'avec le zinc, en faisant passer les métaux dans une dissolution sulfurique, renfermant 25 à 30 p. 100 d'acide sulfurique étendu de densité 1,19. On précipite à 70° avec l'hydrogène sulfuré. — On filtre sur un filtre d'asbeste pesé (page 84), on sèche dans

(*) *On the Impurities of commercial Zinc, etc. Memoirs of the American Academy of Arts, etc. New Series, VIII.*

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem*, XIII.

un courant d'air chaud, on chauffe légèrement au rouge dans un courant d'acide sulfhydrique gazeux pur (pour transformer en sulfure la petite quantité de sulfate de cadmium mélangé au précipité), on fait partir le peu de soufre qui aurait pu être mis en liberté en chauffant un peu dans un courant d'air et enfin l'on pèse.

B. Méthodes spéciales.

Chaque oxyde du cinquième groupe à séparer de chaque oxyde ou de tous les oxydes des quatre premiers groupes.

128. 1. On séparera très facilement et très exactement l'argent des oxydes des quatre premiers groupes à l'aide de l'acide chlorhydrique. On aura soin seulement de ne pas verser un trop grand excès d'acide chlorhydrique et d'avoir une dissolution suffisamment étendue; autrement il resterait de l'argent non précipité. On n'oubliera pas non plus d'ajouter de l'acide azotique, sans quoi le chlorure d'argent ne se déposerait pas bien. On traite ce chlorure d'argent précipité suivant le § 115. 1. a.

129. 2. Pour séparer le mercure des métaux des quatre premiers groupes, on chauffe au rouge la combinaison : le mercure ou ses composés se volatilisent, tandis que les autres substances fixes restent. Ce procédé peut s'appliquer très bien soit aux amalgames, soit aux combinaisons d'oxydes, de chlorures ou de sulfures. S'il faut doser le mercure par la perte de poids, on fait la calcination dans un creuset, ou dans un tube à boule, ou bien encore dans une petite nacelle en porcelaine que l'on introduit dans un tube plus large : il est en outre fort commode d'opérer dans un courant d'hydrogène (voir § 118, 1. a. et aussi l'essai des minerais de mercure dans le chapitre des spécialités).

On peut encore séparer très bien le mercure des métaux des quatre premiers groupes en le précipitant à l'état de protochlorure au moyen de l'acide phosphoreux (§ 118. 2.). — S'il était à l'état de protoxyde, on pourrait tout simplement précipiter directement la liqueur avec l'acide chlorhydrique (§ 117, 1.).

150. 5. On séparera très bien l'oxyde de plomb des bases dont les sulfates sont solubles en précipitant au moyen de l'acide sulfurique. Les résultats sont tout à fait exacts, si l'on suit bien les règles indiquées au § 116. 3.

Si l'on a ensemble du plomb et de la baryte à l'état de sulfates, on fait digérer le précipité avec une dissolution de sesquicarbonat d'ammoniaque ordinaire et sans chauffer. Le sel de plomb seul est décomposé. On lave d'abord avec une dissolution de carbonat d'ammoniaque, puis avec de l'eau, et l'on sépare le carbonat de plomb du sulfate de baryte au moyen de l'acide acétique ou de l'acide azotique étendu (*H. Rose* *). — On arrive au même résultat en faisant digérer les sels insolubles bien lavés dans une dissolution concentrée d'hyposulfite de soude et à la température de 15 à 20° (mais pas davantage). Le sulfate de baryte reste insoluble tandis que le sulfate de plomb se dissout. Dans le liquide filtré on dose le plomb (suivant le

(*) *Journ. f. prakt.*, LXVI, 166.

§ 116. 2.) à l'état de sulfure. *J. Læwe* (*). La méthode employée par *Rivot*, *Beudant* et *Daguin*, consistant à séparer le plomb au moyen d'un courant de chlore gazeux dans la dissolution chaude et additionnée d'acétate de soude, ne doit, suivant *H. Rose* (**), être appliquée qu'avec beaucoup de prudence, car avec le peroxyde de plomb il se précipite souvent d'autres métaux, même de ceux qui ne sont pas peroxydés par l'action du chlore, tel que l'oxyde de zinc.

4. L'oxyde de cuivre d'avec tous les oxydes métalliques des groupes I à IV.

a. S'il est nécessaire, on évapore la dissolution avec de l'acide sulfurique pour la débarrasser le plus possible d'acide chlorhydrique et d'acide azotique. La liqueur étant ensuite suffisamment étendue, on la porte à l'ébullition et l'on y ajoute une solution d'*hyposulfite de soude* (***) tant qu'il se forme un précipité noir. Quand, celui-ci se déposant, le liquide surnageant ne renferme plus que du soufre en suspension, tout le cuivre est précipité. Le précipité est le sulfure Cu^2S , qui se laisse très bien laver sans s'oxyder. On le transforme en sulfure anhydre en le chauffant au rouge dans un courant d'hydrogène (§ 119. 3.). — Les autres bases sont dans le liquide filtré et les eaux de lavage. On évapore après addition d'acide azotique, on filtre et dans ce liquide on dose les autres oxydes (****). Bons résultats. La méthode exige une certaine habitude, parce qu'il n'est pas aussi facile de reconnaître la fin de la précipitation du cuivre que par l'emploi de l'hydrogène sulfuré.

Si le liquide à précipiter renferme de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique, et si l'on ne veut pas les éliminer avant l'addition de l'hyposulfite de soude, il faut employer beaucoup plus du réactif précipitant, parce que : en présence de l'acide chlorhydrique, le protochlorure de cuivre qui se forme n'est décomposé que par un grand excès d'hyposulfite de soude; en présence de l'acide azotique, le précipitant n'agit sur le sel de cuivre que lorsque tout l'acide azotique a été décomposé.

b. On précipite le cuivre à l'état de *sulfocyanure*, suivant le § 119. 3. b. et aussi § 119. 4. e., et les autres métaux restent en dissolution (*Rivot*). S'il y a des alcalis qu'on désire doser dans le liquide filtré, il faut employer du sulfocyanhydrate d'ammoniaque au lieu de sulfocyanure de potassium pour opérer la précipitation. Ce procédé convient surtout pour séparer le cuivre du zinc. Ce dernier peut être immédiatement précipité dans la liqueur filtrée au moyen du carbonate de soude. — On peut encore opérer de même

(*) *Journ. f. practk. Chem.*, LXXVII, 75.

(**) *Ann. Pogg.*, CX, 417.

(***) Le sel du commerce n'est généralement pas assez pur : il faut alors à sa dissolution ajouter un peu de carbonate de soude et filtrer.

(****) L'emploi de l'hyposulfite pour précipiter certains métaux à l'état de sulfures a été indiqué déjà, en 1812, par *C. Himly* (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XLIII, 150), et cette remarque resta longtemps inaperçue. Plus tard, *Vohl* (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCVI, 237) et *Sater* (*Chem. Gaz.* 1853. 369) reprirent cette question. Mais c'est *Flojot* (*Mém. des Mines.* 1853, 641) qui le premier a appliqué cette réaction aux analyses quantitatives, et les résultats qu'il a obtenus ne laissent rien à désirer.

pour séparer le cuivre d'avec le fer (*H. Rose* *); il n'est pas nécessaire ici de réduire complètement le peroxyde de fer au moyen de l'acide sulfureux, car la séparation réussit aussi bien, quand même la dissolution se colore en rouge de sang, par addition du sulfo-cyanure de potassium.

153 c. Il y a encore une autre méthode, recommandée surtout par *Flajolot* (**); elle consiste à précipiter le cuivre avec une dissolution aqueuse d'iode dans l'acide sulfureux, après avoir éliminé la plus grande partie de l'acide libre, et avoir ajouté de l'acide sulfureux. Mais, suivant *H. Rose* (***), les résultats sont inexacts, parce qu'il reste une quantité appréciable de cuivre dans la liqueur contenant un excès d'acide sulfureux. On peut, il est vrai, obvier à cet inconvénient en versant dans la solution chlorhydrique, ne contenant que peu d'acide en excès, du protochlorure d'étain en excès, du chlorhydrate d'ammoniaque, puis de l'iode de potassium jusqu'à ce que ce dernier commence juste à dominer (*E. Fleischer* ****). Mais comme il faut dans ce cas, avant de pouvoir doser les bases des groupes I à IV, éliminer dans la liqueur filtrée l'excès de protochlorure d'étain et le bichlorure formé, la méthode n'offre aucun avantage.

154 d. Si la dissolution n'est pas trop étendue, si les bases sont à l'état de sulfates et qu'il n'y ait ni acide chlorhydrique ni acide azotique, on peut aussi précipiter complètement le cuivre avec un *hypophosphite alcalin*. Vers environ 70° il se dépose un hydrure de cuivre, qui chauffé davantage se décompose en cuivre et en hydrogène. Il vaut mieux ne pas chauffer au delà de 90°. La précipitation est complète, quand une goutte de liquide ne brunît plus par l'hydrogène sulfuré. On lave le cuivre spongieux par décantation et on le dessèche dans un courant d'hydrogène. — La séparation est complète (*W. Gibbs* et *A. Chauvenet* *****). La méthode convient surtout pour séparer le cuivre des métaux du groupe IV, que l'on pourra ensuite précipiter dans le liquide filtré avec le sulfhydrate d'ammoniaque.

155 e. On peut précipiter le cuivre avec le courant d'une pile dans une solution exempte d'acide chlorhydrique, contenant un peu d'acide azotique libre (20 C. C. d'acide de densité 1,2 dans 200 C. C. de liquide) et dans laquelle il peut aussi y avoir de l'acide sulfurique. On fait déposer le cuivre sur un objet en platine formant le pôle négatif (le mieux est de prendre un cône en platine). On a soin que la précipitation soit complète en donnant une force suffisante au courant, le faisant agir pendant un temps convenable et en enlevant le cône hors du liquide sans interrompre le courant. En opérant bien, on sépare ainsi complètement le cuivre des métaux des groupes I, II, III et IV. Tous les métaux de ces groupes restent en dissolution, à l'exception du manganèse, qui se dépose au pôle positif à l'état de peroxyde. Cependant la méthode exige une certaine habitude, et la réalisation de certaines conditions qu'on ne peut connaître que par de nombreux essais préalables; elle est bonne surtout pour les usines métallurgiques et les fabriques dans lesquelles on a toujours des batteries constantes

(*) *Pogg. Ann.*, CX, 424.

(**) *Ann. des Mines*, 1855, 641.

(***) *Pogg. Ann.*, CX, 425.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 256.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 256.

en activité. Ce procédé électrolytique a été indiqué pour la première fois par *Gibbs* (*), autant qu'il me semble, et plus tard il a été perfectionné surtout par *Luckov* (**). *Lecoq de Boisbaudran*, *Ullgren* (***) et *Merrick* (****) ont aussi publié des travaux sur ce sujet. Enfin il a été décrit très exactement et dans tous ses détails par les soins de la direction des établissements métallurgiques de Mansfeld (*****), qui a donné la préférence à la méthode de *Luckov* et l'a adoptée. Voir le chapitre des Spécialités : minerais de cuivre, etc.

5. L'oxyde de cuivre d'avec l'oxyde de zinc.

a. *Bobierre* (*****) a employé avec succès le procédé suivant pour l'analyse 156 d'un grand nombre d'alliages de cuivre et de zinc. On chauffe pendant au plus $\frac{3}{4}$ d'heure au rouge l'alliage placé dans une petite nacelle en porcelaine, introduite dans un tube de porcelaine à travers lequel on fait passer un rapide courant d'hydrogène. Le zinc part en vapeurs, le cuivre reste. — Si l'alliage cuivre-zinc renferme un peu de plomb (moins de 2 à 3 pour 100), celui-ci se volatilise complètement avec le zinc et se dépose dans le tube de porcelaine en avant de la petite nacelle. Si l'alliage contient plus de plomb, il se volatilise en partie, et le reste se trouve dans le cuivre (*Burstyn* *****).

b. La méthode indiquée plus loin (159), proposée par *A. W. Hofmann* 137 pour séparer le cuivre du cadmium, convient aussi pour séparer le cuivre d'avec le zinc (faire bouillir les sulfures précipités avec de l'acide sulfurique étendu, qui dissout le sulfure de zinc et laisse le sulfure de cuivre). (*G. C. Wittstein* *****).

6. L'oxyde de cuivre d'avec le peroxyde de fer. — Le plus ancien procédé, qu'on emploie pour séparer ces deux oxydes, consiste à les précipiter avec de l'ammoniaque, et à séparer par filtration le peroxyde de fer d'avec la solution ammoniacale de cuivre. Mais si l'on veut par ce moyen obtenir des résultats exacts, il faut suivant la quantité de cuivre recommencer la précipitation deux et même trois fois, en général la recommencer jusqu'à ce que le liquide filtré ne soit plus coloré en bleu d'une façon sensible, autrement le peroxyde de fer retient toujours de l'oxyde de cuivre. 158

7. L'oxyde de cuivre d'avec le protoxyde de nickel. — Si l'on a 159 une dissolution azotique, on l'additionne d'acide chlorhydrique et on l'évapore à siccité; on dissout les chlorures dans l'eau, on ajoute un poids de crème de tartre pure double de celui présumé des métaux; on chauffe un peu pour favoriser la dissolution, et l'on verse peu à peu une dissolution d'hydrate de potasse dans de l'alcool jusqu'à ce que le précipité d'oxydes hydratés d'abord formé se redissolve. Après refroidissement on ajoute une

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 354.

(**) *Dingler's polyt. Journ.*, CLXXVII, 296, et *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, 25.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 235.

(****) *Americ. Chem.*, II, 156.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 1.

(*****) *Compt. rend.*, XXXVI, 224.

(******) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 175.

(******) *Vierteljahrsschr. f. pract. Pharm.*, XVII, 461. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 202.

dissolution de sucre de raisin pur, et l'on fait bouillir une ou deux minutes. Le cuivre se dépose à l'état de protoxyde. Après s'être assuré que la précipitation est complète en ajoutant une goutte de la solution de sucre au liquide clair, on filtre et l'on dose le cuivre, soit en le calcinant, en traitant par l'acide azotique et calcinant de nouveau pour le ramener à l'état de bioxyde, soit en le transformant en sulfure (§ 110. 3. c.), soit enfin par un procédé volumétrique avec des liqueurs titrées (§ 110. 4. e.). On évapore à siccité le liquide qui renferme le nickel, on calcine le résidu au rouge, on enlève le carbonate de potasse par des lavages, on calcine une seconde fois, on dissout dans l'eau régale et l'on précipite le nickel avec la lessive de potasse suivant le § 110. 1, a (*Dewilde* *). Il faut filtrer et laver rapidement le protoxyde de cuivre, sans quoi une partie se redissout : la méthode est ennuyeuse et n'offre pas plus de rigueur que la séparation par l'acide sulfhydrique.

140 8. Le bismuth d'avec les métaux des quatre premiers groupes excepté le peroxyde de fer. — On précipite le bismuth, d'après le § 120. 4., à l'état de chlorure basique, et on le dose sous la forme métallique. Toutes les autres bases restent en dissolution. Les résultats sont très exacts (*H. Rose* **).

141 9. L'oxyde de cadmium d'avec l'oxyde de zinc. — On fait une dissolution chlorhydrique ou azotique aussi neutre que possible, on y ajoute une suffisante quantité d'acide tartrique, puis de lessive de potasse ou de soude, jusqu'à ce que la liqueur limpide ait une réaction nettement alcaline. On étend avec de l'eau en quantité pas trop faible, et l'on fait bouillir 1 heure 1/2 à 2 heures. On précipite ainsi tout le cadmium à l'état d'oxyde hydraté exempt d'alcalis (qu'on dose suivant le § 121.), tandis que le zinc reste complètement dissous (et on le détermine suivant le § 108. 1. b.) (*Aubel* et *Ramdohr* ***). Les exemples cités sont très satisfaisants. Comme la séparation n'est rigoureuse que lorsqu'on opère dans de bonnes proportions, je donnerai les quantités relatives de substances avec lesquelles *Aubel* et *Ramdohr* ont obtenu de bons résultats. On fit dissoudre environ 1 gramme de ZnO et 1 gramme de CdO dans l'acide chlorhydrique, on ajouta 50 grammes d'une dissolution de crème de tartre (qui en 1 gramme contenait 25 centigrammes d'acide tartrique), 50 grammes d'une lessive de soude de densité 1,16 et 120 grammes d'eau : on fit bouillir 2 heures (il ne faut en aucun cas chauffer dans un vase en verre : il vaut mieux prendre une capsule en platine ou en argent).

142 10. Le protoxyde de manganèse d'avec les oxydes de plomb, de bismuth, de cadmium et de cuivre. — Si l'on a une dissolution contenant du protoxyde de manganèse et l'une des autres bases, on précipite la liqueur chaude avec du carbonate de soude, on lave le précipité avec de l'eau bouillante, d'abord par décantation, puis sur le filtre ; on sèche, on chauffe au rouge pendant quelque temps, on pèse, et dans une portion du résidu on dose le manganèse volumétriquement (72). S'il y a une quantité

(*) *Chem. News*, 1865, VII, 49.

(**) *Pogg. Ann.*, CX, 429.

(***) *Ann. d. Chem. u. Pharm*, CIII, 55.

suffisante d'oxyde de plomb, de bismuth, de cadmium ou de cuivre, le résidu a pour composition $Mn^2O^3 + x.MnO$ ou $Mn^2O^3 + x.BiO^3$ (Krieger *). Il ne faut pas oublier, en ajoutant au liquide filtré un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, d'essayer si le carbonate de soude a bien précipité tous les oxydes. — Lorsqu'on précipite l'oxyde de cuivre par les carbonates alcalins, la liqueur doit être étendue de façon à ne contenir qu'environ 1 gramme de cuivre par litre : le carbonate alcalin sera ajouté en léger excès et l'on fera bouillir le tout environ une demi-heure, de façon que le carbonate basique vert bleuâtre devienne foncé, grenu et par là plus facile à laver. (W. Gibbs et E. R. Taylor **.)

II. Séparation des oxydes du cinquième groupe entre eux.

§ 163.

L'oxyde d'argent d'avec	l'oxyde de cuivre :	143. 148. 150. 164. 165.
»	l'oxyde de cadmium :	143. 148. 150.
»	l'oxyde de bismuth :	143. 147. 150. 161.
»	le bioxyde de mercure :	143. 148. 150. 158. 160.
»	l'oxyde de plomb :	143. 146. 147. 150. 153. 161. 163.
Le bioxyde de mercure d'avec	l'oxyde d'argent :	143. 148. 150. 158. 160.
»	le protoxyde de mercure :	144.
»	l'oxyde de plomb :	145. 146. 147. 150. 159. 160.
»	» de bismuth :	145. 147. 150. 151. 158.
»	» de cuivre :	145. 149. 150. 158. 160.
»	» de cadmium :	145. 150. 158.
Le protoxyde de mercure d'avec	le bioxyde de mercure :	144.
»	l'oxyde de cuivre :	144.
»	» de cadmium :	144.
»	» de plomb :	144. 146.
(Voir en outre la séparation du bioxyde de mercure d'avec les autres métaux.)		
L'oxyde de plomb d'avec	l'oxyde d'argent :	143. 147. 150. 153. 164. 165.
»	le protoxyde de mercure :	144. 146.
»	le bioxyde de mercure :	145. 146. 147. 150. 158. 160.
»	l'oxyde de cuivre :	146. 147. 150. 152.
»	» de bismuth :	146. 147. 152. 161. 162.
»	» de cadmium :	146. 147. 150.
L'oxyde de bismuth d'avec	l'oxyde d'argent :	143. 147. 150. 161.
»	» de plomb :	146. 147. 152. 161. 162.
»	» de cuivre :	147. 150. 151. 153. 161.
»	» de cadmium :	147. 150. 151. 152. 157.
»	le bioxyde de mercure :	145. 147. 150. 151. 158.
L'oxyde de cuivre d'avec	l'oxyde d'argent :	145. 148. 150. 164. 165.
»	» de plomb :	146. 147. 150. 152.
»	» de bismuth :	147. 150. 151. 153. 161.
»	le bioxyde de mercure :	145. 149. 150. 158. 160.
»	le protoxyde de mercure :	144.
»	l'oxyde de cadmium :	149. 150. 152. 154. 156. 159.
»	le protoxyde de cuivre :	163. 165.
L'oxyde de cadmium d'avec	l'oxyde d'argent :	145. 148. 150.
»	» de plomb :	146. 147. 150.
»	» de bismuth :	147. 150. 151. 152. 157.
»	» de cuivre :	149. 150. 152. 154. 156. 159.
»	le bioxyde de mercure :	145. 150. 158.
»	le protoxyde de mercure :	144.

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXXVII, 264.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 258.

(***) Voir la note 22 à la fin du volume.

1. Méthodes fondées sur l'insolubilité de certains chlorures dans l'eau ou dans l'alcool.

145 a. L'oxyde d'argent d'avec les oxydes de cuivre, de cadmium, de bismuth, le bioxyde de mercure, l'oxyde de plomb.

α. Pour séparer l'oxyde d'argent d'avec les oxydes de cuivre, de cadmium et de bismuth, à la dissolution azotique renfermant un excès d'acide, on ajoute de l'acide chlorhydrique tant qu'il se forme un précipité, et l'on sépare le chlorure d'argent du liquide qui contient les autres oxydes, d'après le § 115. 1. a. — En présence du bismuth, on chauffe encore le chlorure d'argent avec de l'acide azotique, après avoir enlevé le liquide surnageant, puis on le lave avec de l'acide azotique étendu et enfin avec de l'eau.

β. Si l'on veut séparer par l'acide chlorhydrique le bioxyde de mercure d'avec l'oxyde d'argent, il y a certaines précautions à prendre, parce que le chlorure d'argent se dissout dans une solution d'azotate de bioxyde de mercure (*Wackenroder, Liebig **, *Debray ***). Bien que cette dissolution abandonne le chlorure d'argent par l'addition de la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour obtenir du bichlorure de mercure, ou aussi par une addition d'acétate de soude, on ne saurait cependant admettre que de cette façon tout l'argent est précipité. — D'après cela, dans la dissolution azotique, qui ne doit pas contenir de protoxyde de mercure et doit être suffisamment étendue et acidulée par l'acide azotique, on verse de l'acide chlorhydrique tant qu'il se forme un précipité. Après dépôt, on filtre le liquide clair, on chauffe le précipité avec un peu d'acide azotique, pour le débarrasser du peu de sel basique de mercure qu'il aurait pu entraîner, on ajoute de l'eau, puis quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et l'on sépare le chlorure d'argent par filtration. Dans la liqueur on dose le mercure à l'état de sulfure (§ 118. 3); et enfin on s'assure que celui-ci ne contient pas d'argent, en le chauffant au rouge dans un courant d'hydrogène, ce qui donnerait l'argent métallique comme résidu.

γ. Pour la séparation de l'argent d'avec le plomb, on ajoute de l'acétate de soude avant d'opérer la précipitation. La liqueur sera chaude et l'acide chlorhydrique assez étendu. On ne verse pas plus de ce dernier qu'il n'en faut. De cette façon la séparation est facile, le chlorure de plomb se dissolvant dans l'acétate (*Anthou*). — On lave le chlorure d'argent avec de l'eau chaude. — Dans le liquide filtré on précipite le plomb avec l'acide sulfhydrique. — Si l'on veut éviter l'influence parfois fâcheuse de l'acétate de soude, il faut donner beaucoup de soin au lavage du chlorure d'argent. Il est bon, après avoir pesé le chlorure d'argent, de le réduire dans un courant d'hydrogène au rouge faible et de voir si l'argent obtenu renferme du plomb. — Quant au dosage de faibles quantités d'argent en présence de beaucoup de plomb, voir au chapitre des Spécialités « l'analyse du plomb pauvre ».

δ. Pour doser l'argent dans les alliages, on fait usage, dans les ateliers de monnaies, de la méthode volumétrique (§ 115. 5.). S'il y avait du bioxyde de mercure, on ajouterait au liquide de l'acétate de soude avant

(*) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXI, 428.

(**) *Compt. rend.*, LXX, 849.

de verser la dissolution de sel marin. — A l'hôtel de la monnaie des Indes britanniques on précipite l'argent en chlorure, que l'on pèse (*).

b. Le protoxyde de mercure d'avec le bioxyde de mercure, les oxydes de cuivre, de cadmium et de plomb. — Dans la solution froide et fortement étendue on verse de l'acide chlorhydrique tant qu'il se forme un précipité (protochlorure de mercure) : on laisse celui-ci se déposer, on le recueille sur un filtre pesé, on le sèche à 100° et l'on pèse. Tous les autres oxydes sont dans le liquide. — S'il fallait opérer sur un corps solide insoluble dans l'eau, on le traiterait directement à froid par l'acide chlorhydrique étendu, ou bien on le dissoudrait dans de l'acide azotique faible et l'on précipiterait après avoir fortement étendu d'eau. — Il faut toujours faire bien attention de ne pas transformer le protoxyde de mercure en bioxyde par l'acte de la dissolution. — S'il y a du plomb, il faut laver le protochlorure de mercure avec de l'eau à 60 ou 70°, jusqu'à ce que le liquide qui passe ne soit ni précipité, ni même coloré par l'acide sulfhydrique. Pour plus de sécurité on s'assure enfin que le protochlorure de mercure pesé, convenablement chauffé avec du soufre dans un courant d'hydrogène, ne laisse pas de résidu de sulfure de plomb.

144

c. Le bioxyde et le protoxyde de mercure d'avec les oxydes de cuivre et de cadmium, moins bien d'avec l'oxyde de plomb et de bismuth. — Si le mercure est à l'état de bioxyde ou à l'état de protoxyde, on le précipite suivant le § 118. 2. sous forme de protochlorure, en employant l'acide chlorhydrique et l'acide phosphoreux. On lave le précipité, surtout en présence du bismuth, d'abord avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus précipitée ni même colorée par l'hydrogène sulfuré (*H. Rose* **). S'il y a du plomb, il faut tenir compte de ce qui est dit plus haut (144).

145

d. Il ne faut pas employer le procédé de séparation du plomb d'avec le mercure, le cuivre et le bismuth, qui consiste à concentrer la dissolution azotique, à ajouter de l'acide chlorhydrique et de l'alcool et à laver le chlorure de plomb avec de l'alcool. La méthode (146) est bien plus exacte.

2. Méthodes fondées sur l'insolubilité du sulfate de plomb.

L'oxyde de plomb d'avec tous les autres oxydes du cinquième groupe.—On ajoute de l'acide sulfurique pur en excès, pas trop faible, à la dissolution azotique, on évapore jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à se volatiliser : on laisse refroidir, on ajoute de l'eau (dans laquelle se dissolvent très bien les sulfates de mercure et de bismuth, s'il y a assez d'acide sulfurique libre) et, avec un filtre *sans plis*, on sépare le sulfate de plomb insoluble de la liqueur qui contient tous les autres oxydes. Si l'on craignait que le résidu de l'évaporation ne contienne plus assez d'acide sulfurique libre, on ajouterait un peu de cet acide étendu avant de reprendre par l'eau. On lave le précipité avec de l'eau additionnée d'acide sulfurique, on la chasse ensuite avec de l'alcool, on sèche et l'on pèse (§ 116. 3.). Dans le liquide filtré on précipite les autres oxydes par l'acide sulfhydrique. S'il y

146

(*) *Chem. centralbl.* 1872. 202.

(**) *Pogg. Ann.*, CX, 534.

avait de l'argent en certaine quantité, on ne pourrait pas appliquer cette méthode, à cause de la difficulté avec laquelle le sulfate d'argent se dissout. — Dans ce cas on peut, comme l'ont fait *Eliot* et *Storer* (*), précipiter la majeure partie de l'argent avec du sel ammoniac dans la dissolution chaude additionnée d'azotate d'ammoniaque, évaporer le liquide filtré, chasser les sels ammoniacaux par calcination, et dans le résidu séparer du plomb, au moyen de l'acide sulfurique, la petite quantité d'argent qui a pu se dissoudre. — Pour séparer le plomb du bismuth, la meilleure manière d'opérer est la suivante, d'après *H. Rose* (**). Si les deux oxydes sont dissous à la faveur de l'acide azotique, ce qui arrive le plus souvent, on réduit par évaporation à un faible volume et l'on ajoute assez d'acide chlorhydrique pour dissoudre tout l'oxyde de bismuth ; en même temps l'oxyde de plomb se dépose en partie à l'état de chlorure. Si un essai du liquide clair décanté se trouble par l'addition d'une goutte d'eau, il faut ajouter encore de l'acide chlorhydrique, de façon qu'il ne se forme de trouble permanent que par l'addition de plusieurs gouttes d'eau. On reverse les liqueurs troubles dans la masse et on lave les vases avec de l'alcool. On ajoute maintenant de l'acide sulfurique étendu, on abandonne quelque temps en agitant, on ajoute de l'alcool de densité 0,8 : on remue bien, on laisse déposer, on filtre, on lave le sulfate de plomb d'abord avec de l'alcool additionné d'un peu d'acide chlorhydrique, puis avec de l'alcool pur et on le dose d'après le § 116. 5. On ajoute au liquide filtré une grande quantité d'eau et l'on opère suivant le § 120. 4. avec le chlorure basique de bismuth.

3. Méthodes basées sur l'action du cyanure de potassium sur les oxydes et les sulfures (d'après *Fresenius* et *Haidlen* ***).

147 a. L'oxyde de plomb et celui de bismuth d'avec tous les autres oxydes du cinquième groupe. — On ajoute à la dissolution étendue du carbonate de soude en léger excès, on verse du cyanure de potassium (exempt de sulfure), on chauffe un peu pendant quelque temps, on filtre et on lave. Sur le filtre restent du carbonate de plomb et du carbonate de bismuth retenant de l'alcali : dans la liqueur sont les autres métaux à l'état de cyanures unis au cyanure de potassium. On les sépare les uns des autres comme il suit. Dans les analyses tout à fait exactes, il ne faut pas oublier que dans le liquide filtré il y a généralement des traces de bismuth, que l'on peut précipiter par le sulfhydrate d'ammoniaque.

148 b. L'oxyde d'argent d'avec le bioxyde de mercure, l'oxyde de cuivre et celui de cadmium. — Si la solution renferme beaucoup d'acide libre, on le neutralise presque complètement avec de la soude, puis on verse du cyanure de potassium jusqu'à ce qu'on ait redissous le précipité formé. De cette façon les métaux sont dissous à l'état de cyanures unis au cyanure de potassium. On ajoute ensuite de l'acide azotique étendu en léger excès. Les cyanures doubles sont décomposés : le cyanure d'argent insoluble se précipite d'une façon permanente, le cyanure de mercure reste dissous, et les cyanures de cuivre et de cadmium se redissolvent dans

(*) *Proceedings of the American Academy of the Arts and Sciences*, 1860, sept. XI, 52.

(**) *Pogg. Ann.*, CX, 452.

(***) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XLIII, 129.

l'excès d'acide azotique. On traite le cyanure d'argent suivant le § 115. 5. Si le liquide filtré ne contient que du mercure et du cadmium, on traite immédiatement par l'acide sulhydrique, qui précipite complètement les métaux à l'état de sulfures; mais s'il y a du cuivre, on évapore d'abord le liquide avec de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'on ne sente plus l'acide prussique, puis on précipite par l'acide sulhydrique (§ 119. 3.).

c. L'oxyde de cuivre d'avec le bioxyde de mercure et l'oxyde 149
de cadmium. — On ajoute à la dissolution, comme en b., du cyanure de potassium jusqu'à ce qu'on ait redissous le précipité formé, on en verse ensuite un peu plus, puis une dissolution aqueuse d'acide sulhydrique ou du sulhydrate d'ammoniaque tant qu'il se forme un précipité. Par là on précipite complètement le sulfure de cadmium et le bisulfure de mercure, tandis que le cuivre reste dans la liqueur à l'état de sulfure de cuivre dissous dans le cyanure de potassium. On laisse déposer, on décante plusieurs fois : pour plus de sûreté on traite encore le précipité par un peu de cyanure de potassium, on chauffe légèrement, on filtre et on lave les sulfures. — Pour doser le cuivre dans la liqueur filtrée, on l'évapore avec addition d'acide azotique et d'acide sulfurique, jusqu'à ce que l'odeur d'acide prussique ait complètement disparu et l'on précipite avec l'hydrogène sulfuré (§ 119. 3.).

d. Tous les métaux du cinquième groupe les uns d'avec les 150
autres. — On ajoute à la solution étendue du carbonate de soude, puis du cyanure de potassium en excès, on laisse digérer quelque temps à une douce chaleur et l'on filtre. Sur le filtre il reste du carbonate de plomb et du carbonate de bismuth (retenant de l'alcali), qu'on séparera plus tard. — On ajoute au liquide filtré de l'acide azotique en excès, on chauffe un peu, jusqu'à ce que le cyanure de cuivre, qui s'était déposé au commencement avec le cyanure d'argent, soit de nouveau dissous : on sépare par filtration le cyanure d'argent qui reste non dissous et on le traite comme au § 115. 5. — Au nouveau liquide filtré on ajoute encore du carbonate de soude jusqu'à neutralité, puis du cyanure de potassium, et l'on fait passer un courant d'acide sulhydrique. On y verse encore un peu de cyanure de potassium (pour redissoudre le peu de sulfure de cuivre qui aurait pu être précipité) et l'on sépare par filtration le précipité formé de mercure et de sulfure de cadmium d'avec la liqueur qui renferme tout le cuivre. On dose celui-ci comme il est dit en c. et l'on sépare les premiers suivant (145) ou (158).

4. Méthodes fondées sur la formation et la précipitation de sels basiques insolubles.

a. L'oxyde de bismuth d'avec les oxydes de cuivre et de cadmium, le bioxyde de mercure (et aussi ceux des quatre premiers groupes, excepté le peroxyde de fer). — On précipite le bismuth sous forme de chlorure basique suivant le § 120. 4., et dans le liquide filtré on précipite le cuivre, etc., par l'acide sulhydrique. Les résultats sont assez bons (H. Rose *).

(*) Pogg. Ann., CX, 450.

152 b. L'oxyde de bismuth d'avec les oxydes de plomb et de cadmium. — On sépare le bismuth d'après le § 120. 1. c. à l'état d'azotate basique de bismuth, et dans le liquide filtré on précipite le plomb et le cadmium avec l'acide sulfhydrique. Résultats tout à fait bons. (*J. Lœve **.)

c. L'oxyde de bismuth et l'oxyde de cuivre d'avec les oxydes de plomb et de cadmium. — On sépare le bismuth suivant le § 120. 1. c. sous forme d'azotate basique; on chauffe ensuite la capsule au bain-marie jusqu'à ce que l'azotate neutre de cuivre soit transformé complètement en sel basique vert bleuâtre et que par addition d'eau il ne se forme plus de dissolution bleue. On laisse refroidir, on traite par une dissolution aqueuse d'azotate d'ammoniaque (1 : 500), on filtre, on lave avec la même dissolution : dans la liqueur on sépare le plomb du cadmium, et dans le résidu le cuivre du bismuth. Résultats très satisfaisants (*J. Lœve **).

5. Méthodes fondées sur la solubilité de certains oxydes dans l'ammoniaque ou dans le carbonate d'ammoniaque.

153 a. L'oxyde de cuivre d'avec l'oxyde de bismuth.

α. On verse un excès de carbonate d'ammoniaque dans la solution (azotique) et l'on chauffe un peu. Le bismuth se dépose à l'état de carbonate tandis que le carbonate de cuivre est redissous par l'excès de carbonate d'ammoniaque. Toutefois comme le premier précipité entraîne toujours un peu de cuivre, il est nécessaire, après le lavage, de le redissoudre dans l'acide azotique et de précipiter de nouveau avec le carbonate d'ammoniaque. Il faut quelquefois recommencer cette opération une troisième fois, et laver à l'eau additionnée de carbonate d'ammoniaque. Dans le liquide filtré on dose le cuivre à l'état de sulfure, après avoir chassé le carbonate d'ammoniaque par la chaleur et avoir acidulé convenablement avec l'acide chlorhydrique (§ 119. 3.). On obtient de cette façon de l'oxyde de bismuth tout à fait exempt de cuivre, mais dans la dissolution de cuivre il passe un peu d'oxyde de bismuth; c'est pourquoi ce procédé ne donne pas des résultats aussi exacts que celui du n° (151) (*H. Rose ***).

β. On ajoute à la dissolution un peu de sel ammoniac et on la verse, goutte à goutte, dans de l'ammoniaque étendue. Le bismuth se précipite à l'état de sel basique, tandis que le cuivre reste dissous sous forme de sel double ammoniacal (*Berzelius*). Le précipité de bismuth est lavé avec de l'ammoniaque étendue, dissous dans l'acide azotique étendu et dosé d'après le § 120. — On détermine le cuivre dans la liqueur ammoniacale. — Dans ce procédé il sera bon aussi de faire deux précipitations, comme en α.

154 b. L'oxyde de cuivre d'avec l'oxyde de cadmium. — On verse un excès de carbonate d'ammoniaque. Le carbonate de cadmium se précipite, tandis que l'oxyde de cuivre reste dissous avec un peu d'oxyde de cadmium. En abandonnant à l'air, l'oxyde de cadmium encore dissous se dépose, tandis que l'oxyde de cuivre reste toujours dissous (*Stromeyer*). On traite cette dernière dissolution suivant (153). Ce procédé de séparation est plus commode mais moins exact que celui du n° (149) ou (159).

(*) *Journ. f. pract. Chem.*, LXXIV, 343.

(**) *Pogg. Ann.* CX, 450.

c. Le chlorure de plomb et le chlorure d'argent peuvent être 155
séparés à l'aide de l'ammoniaque qui dissout le dernier et laisse le premier
à l'état de chlorure basique. Il ne faut pas oublier que le chlorure d'argent
doit être récemment précipité et à l'abri de l'action directe de la lumière.
On précipite le chlorure d'argent de la solution ammoniacale avec de l'acide
azotique. Il faut essayer avec l'acide sulfhydrique si, dans le liquide
séparé du chlorure d'argent par filtration, il n'y aurait pas des quantités
appréciables de chlorure d'argent resté en dissolution à la faveur des sels
ammoniacaux.

6. *Méthode fondée sur la précipitation du cuivre à l'état de sulfo-
cyanure.*

L'oxyde de cuivre d'avec l'oxyde de cadmium (et, voir (152), 156
d'avec les oxydes des groupes I à IV). — On précipite le cuivre suivant
le § 119. 3. b., à l'état de sulfocyanure (*Rivot*) et dans le liquide filtré le
cadmium à l'état de sulfure. Bons résultats (*H. Rose*). — Le palladium peut
aussi se séparer facilement du cuivre par ce moyen (*Wæhler* *).

7. *Méthode fondée sur les propriétés des chromates.*

Le bismuth d'avec le cadmium. — On précipite le bismuth d'après 157
le § 120. 2. Le liquide filtré contient tout le cadmium. On concentre par
évaporation et l'on précipite le cadmium par une addition convenable de
carbonate de soude, suivant le § 121. 1. a. (*J. Læwe* **, *W. Pearson* ***).
Les exemples cités sont satisfaisants.

8. *Méthode fondée sur l'action des acides sur les sulfures.*

a. Le bioxyde de mercure d'avec l'argent, le bismuth, le cui- 158
vre, le cadmium et moins bien le plomb. — On traite le précipité des
sulfures parfaitement lavé par de l'acide azotique tout à fait pur, de con-
centration moyenne et en chauffant à l'ébullition. Tous les sulfures se dis-
solvant, sauf celui de mercure. Pour que l'opération réussisse, il faut que
le sulfure de mercure soit bien pur, c'est-à-dire, que ce ne soit pas du
bisulfure mélangé avec du mercure métallique très divisé (comme cela
arrive quand on traite par l'hydrogène sulfuré des solutions de sels de pro-
toxyde de mercure); il faut en outre qu'il n'y ait pas du tout de chlore.
G. de Rath (****) a appliqué avec succès, à la séparation du mercure et du
bismuth, cette méthode généralement employée dans l'analyse qualitative.

b. L'oxyde de cuivre d'avec l'oxyde de cadmium. — On fait 159
bouillir avec de l'acide sulfurique étendu (1 partie d'acide concentré et
5 parties d'eau) les sulfures précipités et bien lavés, et l'on filtre au bout de
quelque temps pour séparer le sulfure de cuivre non dissous, qu'on dosera
suivant le § 119. 3., d'avec la liqueur qui contient tout le cadmium
(*A. W. Hofmann* *****).

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXL, 149, et *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 405.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXVII, 469.

(***) *Philos. Mag.*, XI, 204. — *Journ. f. prakt. Chem.*, LXVIII, 255.

(****) *Pogg. Ann.*, XCVI, 322.

(*****) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXV, 286.

9. Méthodes fondées sur la volatilisation de certains métaux, oxydes, chlorures ou sulfures.

160 a. Le mercure d'avec l'argent, le plomb, le cuivre (en général d'avec les métaux dont les chlorures ne sont pas volatils). On précipite par l'acide sulfhydrique, on rassemble le précipité des sulfures sur un filtre pesé, on sèche à 100°, on pèse et l'on mélange bien intimement. On met une portion de la matière dans la boule D (fig. 108), on y fait passer un courant lent de chlore gazeux et l'on chauffe la boule d'abord lentement, puis peu à peu jusqu'au rouge faible. Pendant l'opération on fait communiquer G avec un ballon contenant de la chaux hydratée humide. — D'abord il distille du chlorure de soufre, qui se décompose dans l'eau des tubes E et F : puis bientôt le bichlorure de mercure formé se volatilise. On le recueille partie dans le récipient E, partie dans la portion postérieure du tube O. On coupe celle-ci, on en chasse le sublimé avec de l'eau dans le récipient E, où l'on verse aussi l'eau du tube F. On ajoute à la solution un excès d'ammoniaque, on chauffe doucement, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'azote, on acidule avec de l'acide chlorhydrique et l'on dose le mercure d'après le § 118. 3., dans la liqueur, qui ne doit plus avoir l'odeur du chlore et qu'on aura débarrassée par filtration du peu de soufre qu'elle pourrait encore tenir en suspension. Si le résidu du tube D n'est formé que de chlorure d'argent ou de chlorure de plomb, on peut le peser directement ; mais s'il contient plusieurs métaux, on réduit les chlorures en les chauffant au rouge dans un courant d'hydrogène et l'on dissout les métaux dans l'acide azotique pour opérer leur séparation ultérieure. — On fera bien attention que s'il y avait du plomb, il ne faudrait chauffer que modérément les sulfures dans le courant de chlore et les chlorures dans le courant d'hydrogène, sans quoi il se volatiliserait facilement du chlorure de plomb.

Si l'on ne veut pas peser directement le mercure, mais le doser par différence, on peut simplifier beaucoup l'appareil. Mais alors il faut mettre grand soin à dessécher les sulfures à 100°. On ne saurait donc conseiller cette méthode que s'il y avait beaucoup de mercure avec seulement un peu d'un autre métal. On pèse le précipité toutes les demi-heures et l'on regarde le poids le plus faible comme le plus exact. On calcine alors une partie aliquote du précipité dans un creuset à couvercle percé, au milieu d'un courant d'hydrogène, ou bien dans une nacelle en porcelaine renfermée dans un tube. La méthode n'est applicable que lorsqu'il n'y a qu'un seul métal avec le mercure. On calcule, d'après le résidu du creuset ou de la nacelle, ce qu'on aurait obtenu en opérant sur tout le précipité, on calcule ensuite le résidu en sulfure tel qu'il était dans le précipité séché à 100° et par différence on a le sulfure de mercure. — Par la calcination dans l'hydrogène, le sulfure d'argent donne de l'argent métallique, le bisulfure de cuivre se change en protosulfure. En présence du plomb on ne peut pas appliquer la dernière méthode, parce que dans le courant d'hydrogène le sulfure de plomb diminue trop facilement de poids (§ 83. f.).

Dans les alliages ou les mélanges d'oxydes, on peut très fréquemment et très simplement doser le mercure par la perte de poids produite par la calcination, surtout dans un courant d'hydrogène.

b. L'oxyde de bismuth d'avec les oxydes d'argent, de plomb 161

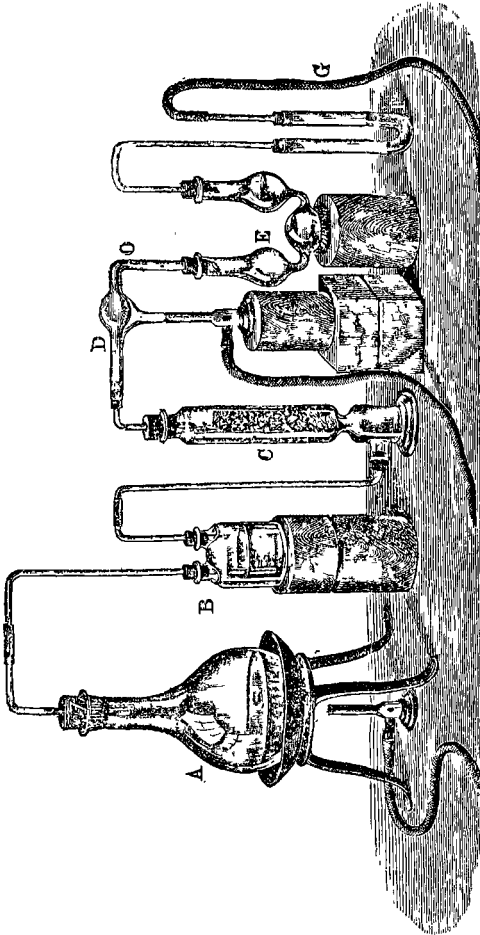


Fig. 108.

et de cuivre. — La séparation se fait exactement de la même façon que celle du mercure d'avec les mêmes métaux (160). — La méthode est surtout commode quand il s'agit d'un alliage. On a soin toutefois de ne pas trop élever la température (parce qu'il se volatiliserait du chlorure de

plomb), mais de la maintenir suffisamment longtemps (sans quoi du bismuth resterait dans le résidu). Comme température la plus convenable, *Aug. Vogel* (*) indique de 360° à 370°. Dans les tubes E et F (*fig.* 108) on met de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique et l'on y dose le bismuth suivant le § 120.

10. *Précipitation à l'état de métal ou d'oxyde inférieur d'un métal par un autre.*

162 L'oxyde de plomb d'avec l'oxyde de bismuth. — On précipite la dissolution avec du carbonate d'ammoniaque (§ 116. 1. a. et § 120. 1. a.) et l'on dissout dans l'acide acétique les carbonates lavés ; dans la dissolution enfermée dans un flacon qu'on peut boucher, on place une baguette pesée de plomb pur, on remplit presque complètement d'eau de façon que le plomb soit tout entier immergé, on ferme le flacon et on l'abandonne pendant 12 heures en agitant de temps en temps. On ramasse sur un filtre le bismuth précipité et séparé du plomb avec la fiole à jet : après lavage on le dissout dans l'acide azotique, on évapore la dissolution et l'on dose le bismuth suivant le § 120. Dans le liquide filtré on trouve la quantité de plomb suivant le § 116. En pesant de nouveau la baguette de plomb séchée, on trouve la portion de celle-ci qui a passé dans la solution (*Ullgren* **).

Patera (***) recommande de précipiter dans une solution azotique étendue et conseille de laver d'abord le bismuth avec de l'eau, puis avec de l'alcool, de le rassembler sur un petit filtre, de le sécher et de le peser. — Si l'on craignait l'oxydation du bismuth très divisé, il faudrait le fondre avec du cyanure de potassium (§ 120. 4.).

165 b. Le protoxyde de cuivre d'avec le bioxyde. — On peut parfaitement doser le protoxyde de cuivre en présence du bioxyde avec une solution d'azotate d'argent. *H. Rose* (****) a étudié le premier l'action de cette dissolution sur le protoxyde de cuivre. Suivant *Hampe* (*****), qui a examiné cette réaction avec soin, elle a lieu, pour une dilution convenable et en chauffant à une douce chaleur, suivant l'équation : $3.\text{Cu}_2\text{O} + 5(\text{AgO}, \text{AzO}_3) + x.\text{H}_2\text{O} = (4\text{CuO}, \text{AzO}_3 + 3.\text{H}_2\text{O}) + 2(\text{CuO}, \text{AzO}_3) + 5\text{Ag} + (x-5)\text{H}_2\text{O}$. On met le mélange bien finement pulvérisé des deux oxydes dans environ 200 fois son poids d'eau et une quantité plus que suffisante d'azotate d'argent tout à fait pur et neutre. On chauffe à 40°, on laisse reposer trois jours, on filtre, on lave, et dans le précipité dissous dans l'acide azotique on mesure la quantité d'argent à l'état de chlorure. Pour 3 équivalents d'argent trouvés, il y avait dans le mélange 6 équivalents de cuivre à l'état de protoxyde. Si maintenant dans une seconde portion de la substance on dose la totalité du cuivre, on aura par différence ce qui s'y trouve sous forme de bioxyde.

11. *Séparation de l'argent par la coupellation.*

164 Pour séparer dans les alliages l'argent d'avec le cuivre, le plomb.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 61.

(**) *Berzelius' Jahresber.*, XXI, 148.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 226.

(****) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXI, 412.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 207.

etc., on se servait autrefois de la méthode dite par *coupeflation*. On fond l'alliage avec assez de plomb pur, pour qu'à 1 p. d'argent correspondent 16 à 20 p. de plomb, et l'on chauffe dans une petite coupelle en poudre d'os, placée dans le moufle du fourneau. Le plomb et le cuivre s'oxydent, leurs oxydes pénètrent dans les pores de la coupelle, tandis que l'argent pur reste non oxydé. Une partie en poids de la masse d'une coupelle absorbe environ l'oxyde qui provient de deux parties de plomb : on calculera d'après cela la quantité de la matière à essayer sur laquelle il faudra opérer. Je n'ai indiqué ici cette méthode, qu'on applique rarement dans les laboratoires, que parce qu'elle est une des meilleures pour doser de petites quantités d'argent dans les alliages (voir *Malaguti* et *Durocher* * et *Hampe* **). Quant à la manière de conduire l'opération, je renvoie au chapitre des spécialités : « Dosage de l'argent dans les galènes. »

12. Méthodes fondées sur le dosage d'un oxyde par les liqueurs titrées.

a. Le protoxyde de cuivre avec le bioxyde (***) . — On dissout la substance avec l'acide chlorhydrique, dans un courant d'acide carbonique si c'est nécessaire, et dans la dissolution on dose le bichlorure de cuivre avec le protochlorure d'étain suivant le § 119, 4. d. Puis dans une autre portion de la matière on mesure la quantité totale de cuivre par un des moyens indiqués au § 119. 165

Ce que nous avons dit à la page 286 fait comprendre qu'on pourra aussi arriver au même résultat en appliquant l'action du protoxyde de cuivre sur le perchlorure de fer.

b. L'oxyde d'argent en présence de l'oxyde de plomb et du bioxyde de cuivre. — On peut, par le procédé de *Pisani* (§ 115. II), doser de petites quantités d'argent en présence du plomb et du cuivre.

SIXIÈME GROUPE

OXYDE D'OR, OXYDE DE PLATINE, PROTOXYDE D'ÉTAIN, PEROXYDE D'ÉTAIN, OXYDE D'ANTIMOINE (ACIDE ANTIMONIQUE), ACIDE ARSÉNIEUX, ACIDE ARSÉNIQUE.

1. Séparation des oxydes du sixième groupe d'avec les oxydes des cinq premiers groupes.

§ 164.

L'or d'avec.	les oxydes des groupes I à III :	166. 171.
»	» du groupe IV :	166. 169. 171.
»	l'argent :	169. 188.
»	le mercure :	169. 182.
»	le plomb :	169. 194.
»	le cuivre :	169. 171.
»	le bismuth :	169. 171. 194.
»	le cadmium :	169. 171.

(*) *Comptes rendus*, XXIX, 689.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 221.

(***) On ne saurait plus employer la méthode de *Commaille* (*Comp rend.*, LVI, 309) avec sécurité, depuis que *Stass* a démontré que l'argent précipité en poudre par une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre, se dissout avec facilité dans l'ammoniaque au contact de l'air.

Le platine d'avec. . .	les oxydes des groupes I à III :	166. 172.
»	» du groupe IV :	166. 170. 172.
»	l'argent :	170. 188.
»	le mercure :	170 172.
»	le plomb :	170.
»	le cuivre :	170. 172.
»	le bismuth :	170. 172.
»	le cadmium :	170. 172.
L'étain d'avec	les oxydes des groupes I et II :	166. 175. 181.
»	» du groupe III :	166. 175.
»	le zinc :	166. 168. 173. 175.
»	le manganèse :	166. 168. 175.
»	le nickel et le cobalt :	166. 168. 175. 178. 180.
»	le fer :	166. 168.
»	l'argent :	167. 168. 173. 180.
»	le mercure :	167. 168. 173.
»	le plomb :	167. 168. 173. 180.
»	le cuivre :	167. 168. 173. 175. 180.
»	le bismuth :	167. 168.
»	le cadmium :	167. 168. 173. 175.
L'antimoine d'avec. .	les oxydes des groupes I et II :	166. 178.
»	» du groupe III :	166.
»	le zinc :	166. 168. 174.
»	le manganèse :	166. 168.
»	le nickel et le cobalt :	166. 168. 174. 179. 180.
»	le fer :	166. 168. 178.
»	l'argent :	167. 168. 174. 180.
»	le mercure :	167. 168. 174. 176. 189.
»	le plomb :	167. 168. 174. 180. 191.
»	le cuivre :	167. 168. 174. 178. 180. 192.
»	le bismuth :	167. 168.
»	le cadmium :	167. 168. 174.
L'arsenic (*) d'avec .	les oxydes du groupe I :	166. 178. 184. 186. 187.
»	» du groupe II :	166. 177. 178. 184. 186. 187. 190.
»	» du groupe III :	166. 185. 186.
»	le zinc :	166. 168. 177. 183. 184. 186. 187.
»	le manganèse :	166. 168. 177. 183. 185. 186. 187.
»	le nickel et le cobalt :	166. 168. 177. 179. 180. 183. 184. 185. 186. 187.
»	le fer :	166. 168. 177. 178. 183. 185. 180.
»	l'argent :	167. 168. 177. 180. 186.
»	le mercure :	167. 168. 186. 189.
»	le plomb :	167. 168. 177. 180. 183. 184. 186. 190.
»	le cuivre :	167. 168. 177. 178. 180. 183. 184. 185. 186. 192. 193.
»	le bismuth :	167. 168. 177. 186.
»	le cadmium :	167. 168. 177. 184. 185. 186.

A. Méthodes générales.

1. Méthode fondée sur la précipitation des oxydes du sixième groupe par l'acide sulfhydrique dans une dissolution acide.

Séparation de tous les oxydes du sixième groupe d'avec ceux des quatre premiers.

166 . Dans la dissolution acidulée (de préférence avec de l'acide chlorhydrique) on fait passer en excès un courant d'acide sulfhydrique et l'on sépare par

(*) Voir la note 25 à la fin du volume.

filtration le précipité des sulfures (correspondant aux oxydes du sixième groupe).

Il faut faire attention aux remarques α . β . et γ . du § 162 (127). Quant à l'observation γ , il faut considérer que si l'on intercale l'antimoine et l'étain dans la série des métaux qui y sont indiqués, ils viennent prendre place entre le cadmium et le mercure. — Quant aux circonstances particulières dans lesquelles chaque métal du sixième groupe sera seul précipité complètement, je renvoie à ce qui a été dit à ce sujet dans le quatrième chapitre. Je ferai seulement ici les remarques suivantes :

α . L'acide arsénique et l'oxyde de zinc, comme l'a trouvé *Wahler*, ne peuvent pas être séparés par l'acide sulfhydrique, parce que, même en présence d'un grand excès d'acide, le zinc est précipité en tout ou en partie avec l'arsenic. Si donc ces deux corps sont dans la même dissolution, il faut, avant de faire passer le courant d'acide sulfhydrique, transformer l'acide arsénique en acide arsénieux en le faisant chauffer avec de l'acide sulfureux.

β . En présence de l'antimoine, il faut ajouter de l'acide tartrique, car ce n'est qu'ainsi qu'on aura du sulfure d'antimoine exempt de chlorure. En outre, si l'on fait la précipitation avec l'hydrogène sulfuré à la température de l'ébullition, le sulfure d'antimoine devient noir au bout de quelque temps et tellement dense qu'il se sépare du liquide comme du sable, ce qui facilite beaucoup la filtration et le lavage. (*S. P. Schæfeler* *.)

2. Méthode fondée sur la solubilité des sulfures du sixième groupe dans les sulfures alcalins.

a. Les oxydes du groupe VI (excepté l'or et le platine) d'avec ceux ¹⁶⁷ du groupe V. — On précipite la solution acide avec l'hydrogène sulfuré, en prenant les précautions indiquées pour chaque métal dans le quatrième chapitre, et en tenant compte de ce qui est dit au n° 166. Le précipité est formé par les sulfures des métaux des groupes V et VI. Immédiatement après le lavage, on le traite par un excès de sulfhydrate d'ammoniaque jaune. En général voici comment il est bon d'opérer. On étale le filtre dans une petite capsule en porcelaine, on ajoute le sulfhydrate d'ammoniaque, on couvre avec une lame de verre ou mieux un grand verre de montre, et l'on chauffe au bain-marie (il faut éviter l'action de l'air). Après avoir ajouté un peu d'eau, on décante sur un filtre le liquide jaune qui surnage le précipité, on fait de nouveau digérer ce dernier avec le sulfhydrate d'ammoniaque, on recommence s'il le faut trois ou quatre fois, on filtre et on lave les sulfures du groupe V avec de l'eau renfermant du sulfhydrate. — S'il y a du sulfure d'étain, il faudra ajouter un peu de soufre en poudre au sulfhydrate d'ammoniaque, dans le cas où il ne serait pas très jaune. En présence du cuivre, dont le bisulfure est un peu soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, on emploiera de préférence le sulfure de sodium. Toutefois on ne pourrait agir ainsi que dans le cas où il n'y aurait pas de mercure, car le sulfure de ce métal se dissout dans le sulfure de sodium.

Au liquide alcalin filtré on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique jus-

(*) *Berichte der deutschen Chem. Gesellsch.*, 1871, 279.

qu'à ce qu'il domine, on laisse déposer et l'on recueille sur un filtre les sulfures du sixième groupe (mélangés avec du soufre).

Je rappellerai cependant ici que *Schneider* (*) n'a pas pu séparer complètement, au moyen du sulfure de potassium, le bisulfure de bismuth d'avec le bisulfure d'étain; mais il y parvint en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans la dissolution potassique de tartrate de peroxyde de bismuth et de protoxyde d'étain (dont la décomposition donne du protoxyde de bismuth et du peroxyde d'étain).

Si la dissolution contient beaucoup d'acide arsénique avec de petites quantités de cuivre, de bismuth, etc., il est commode de précipiter ces métaux (avec une très faible proportion de sulfure d'arsenic) en traitant par l'acide sulfhydrique, mais sans prolonger son action. On filtre, on fait digérer avec le sulfhydrate d'ammoniaque (ou le sulfure de potassium), et après avoir acidulé la dissolution dans le sulfhydrate, on l'ajoute à la li-
queur qui renferme la majeure partie de l'acide arsénique, que l'on soumet alors à l'action complète de l'acide sulfhydrique. (§ 127. 4. b.)

68 b. Les oxydes du groupe VI (excepté l'or et le platine) d'avec ceux des groupes IV et V.

α. On verse dans la dissolution de l'ammoniaque jusqu'à neutralité, et si cela est nécessaire du sel ammoniac, puis du sulfhydrate d'ammoniaque jaune en excès suffisant: on laisse digérer assez longtemps à une douce chaleur dans un ballon fermé, et l'on opère comme au n° (167). Il est nécessaire ici de faire digérer plusieurs fois avec du sulfhydrate d'ammoniaque qu'on renouvelle. Sur le filtre restent les sulfures des groupes IV et V, qu'on lavera avec de l'eau additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque. (En présence du nickel cette méthode offre certaines difficultés; il passe aussi très facilement des traces de sulfure de mercure dans le liquide filtré). En présence du cuivre (et en l'absence du mercure), au lieu d'ammoniaque et de sulfhydrate d'ammoniaque, on fera usage de la soude et de sulfure de sodium (**).

β. Si l'on a des combinaisons solides (sels ou oxydes), il vaut souvent mieux les fondre dans un creuset de porcelaine fermé, sur la lampe à gaz, avec 3 parties de carbonate de soude sec et 3 parties de soufre. Quand la matière est complètement fondue et que l'excès de soufre est volatilisé, on laisse refroidir et l'on traite par de l'eau, qui dissout les sulfosels formés par les métaux du sixième groupe, et laisse au contraire les sulfures des groupes IV et V. De cette façon on peut, même dans l'oxyde d'étain

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, Cl, 64.

(**) A propos de ce mode de séparation des oxydes du groupe VI d'avec ceux des groupes IV et V, *Bloxam* (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXXIII, 204) a indiqué de nombreuses exceptions. Il a trouvé qu'à l'aide du sulfhydrate d'ammoniaque on ne pouvait pas séparer de petites quantités de sulfure d'étain d'avec beaucoup de sulfure de mercure ou de cadmium (1 : 100) et que surtout la séparation du cuivre d'avec l'étain et l'antimoine (et aussi l'arsenic) se fait mal, parce que tout l'étain reste avec le cuivre. Je ne saurais confirmer ce dernier résultat: je dirai plutôt que *Lucius*, dans mon laboratoire, a parfaitement séparé le cuivre d'avec l'étain à l'aide du sulfure jaune de sodium. Toutefois, si l'on veut obtenir de bons résultats, il faut, comme je l'ai dit plus haut, faire digérer quatre ou cinq fois successives avec le dissolvant et ne pas employer celui-ci en trop petite quantité.

calciné, trouver facilement et doser le fer qu'il renferme (*H. Rose*). On opère suivant (167) avec la dissolution des sulfosels. S'il y a du cuivre, il peut se dissoudre une très petite quantité de sulfure de cuivre avec les sulfures du sixième groupe. — Parfois il se dissout aussi un peu de sulfure de fer, et la liqueur se colore en vert. Dans ce cas on ajoute un peu de sel ammoniac, et on laisse digérer jusqu'à ce que la couleur redevienne jaune. — Au lieu du mélange de carbonate de soude et de soufre, on peut prendre du foie de soufre ou encore, suivant *Fræhde* (*), fondre la substance avec 4 ou 5 parties d'hyposulfite de soude.

B. Méthodes spéciales.

1. Méthodes fondées sur l'insolubilité de certains métaux dans les acides.

a. L'or d'avec les métaux des groupes IV et V, dans les alliages.

α. On chauffe l'alliage à l'ébullition avec de l'acide azotique pur, pas trop concentré (ou avec de l'acide chlorhydrique, suivant les circonstances). L'or seul ne se dissout pas. Il faut que l'alliage soit réduit en poudre (en limaille fine ou en feuille mince). Si l'on traitait par de l'acide azotique concentré et à une température inférieure à l'ébullition, il pourrait se dissoudre un peu d'or par suite de l'action de l'acide azoteux. — Cette méthode n'est applicable, en présence de l'argent et du plomb, que si la proportion de ces métaux dépasse 80 pour 100, autrement tout l'argent et tout le plomb ne se dissoudraient pas. Aussi quand un alliage d'or contient moins de 80 pour 100 d'argent, on le fond avec 3 parties de plomb avant de le soumettre à l'action de l'acide azotique. Il faut essayer la pureté de l'or pesé, en le dissolvant dans de l'eau régale étendue et froide (il ne faut pas la prendre concentrée et chaude, car elle dissoudrait du chlorure d'argent). Quand on a traité un alliage d'or et d'argent, on obtient ainsi en général un peu de chlorure d'argent; si l'on peut le peser, ou le réduire, on retranchera l'argent du poids de l'or. 169

Dans les hôtels de monnaies, en Allemagne d'après les règlements de la Conférence des monnaies de Vienne, on ajoute pour 1 partie présumée d'or 2 parties 1/2 d'argent pur, on les enveloppe dans un petit morceau de papier, et l'on place l'essai dans une coupelle où se trouve déjà la quantité convenable de plomb (**). Quand le plomb a été absorbé (***), le bouton est mis en feuille mince par le martelage ou sous un laminoir, puis chauffé au rouge et roulé en cornet. Celui-ci est traité d'abord avec de l'acide azotique de densité 1,2 puis avec le même acide de densité 1,3 : on lave,

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 405.

(**) Si l'essai d'or pesé (0,25 gr.) renferme de 98 à 92 pour 100 d'or, il faut 5 gr. de plomb; — de 92 à 87,5 : 4 gr. — de 87,5 à 75 : 5 gr. — de 75 à 60 : 6 gr. — de 60 à 35 : 7 gr. Pour moins encore il faut 8 gr. de plomb.

(***) Par la coupellation il y a toujours un peu d'or perdu (environ de 1 à 3 millièmes). Cette perte augmente avec la quantité de plomb à coupler et dépend aussi du rapport entre l'or et l'argent. Plus il y a d'argent, moins il se perd d'or. Enfin les gros boutons d'or perdent moins que les petits. (*H. Ræssler, Dingl. polytech. Journ.*, CCVI, 1^{re}5. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 87.)

on chauffe au rouge et l'on pèse (*). Même après avoir été lavé plusieurs fois avec de l'acide azotique de densité 1,3 le cornet renferme toujours encore 0,57 à 1,0 millième d'argent, qui reste à l'état de chlorure quand on le dissout dans l'eau régale froide et étendue (*H. Rössler*, loc. cit.).

β. On chauffe l'alliage très divisé (en limaille ou en feuille) dans une grande capsule en platine avec un mélange de 2 parties d'acide sulfurique concentré et 1 partie d'eau, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de gaz, et que l'acide sulfurique commence à se volatiliser; ou bien on fond l'alliage avec du bisulfate de potasse (*H. Rose*). En traitant par de l'eau qu'on emploie bouillante à la fin, on sépare l'or des sulfates des autres métaux. Il est bon de recommencer l'opération avec l'or séparé de l'alliage et enfin d'essayer sa pureté.

γ. On peut réunir les méthodes α. et β., c'est-à-dire traiter d'abord à chaud par de l'acide azotique de densité 1,2 le métal passé à la coupelle et laminé, bien laver, puis chauffer l'or pendant cinq minutes à l'ébullition avec de l'acide sulfurique concentré, laver de nouveau et chauffer au rouge (*Masczini*. — *Bugatti*).

- 170 b. Le platine d'avec les métaux des groupes IV et V dans les alliages. — On opère la séparation en chauffant l'alliage divisé ou laminé en feuille mince avec de l'acide sulfurique concentré pur, additionné d'un peu d'eau : ou aussi en fondant avec du bisulfate de potasse (169. β.); mais il ne faut pas traiter par l'acide azotique, parce que suivant les circonstances le platine allié peut se dissoudre.

2. Méthode fondée sur la précipitation de l'or à l'état métallique.

- 171 L'or d'avec tous les oxydes des groupes I à V, excepté l'oxyde de plomb, celui d'argent et le protoxyde de mercure. — On précipite la solution chlorhydrique avec l'acide oxalique, suivant le § 123. b. γ., ou bien avec le sulfate de protoxyde de fer, § 123. b. α., et l'on filtre l'or après dépôt complet. On n'oubliera pas, une fois la réduction terminée, d'ajouter une quantité suffisante d'acide chlorhydrique pour que les oxalates insolubles dans l'eau ne se précipitent pas avec l'or. Si l'on a à séparer de l'or et du cuivre, l'addition de l'acide chlorhydrique ne suffit pas pour obtenir l'or pur, parce que l'oxalate de cuivre précipité avec lui ne se dissout que très difficilement dans cet acide. *E. Purgotti* (**) recommande dans ce cas, après la précipitation faite, d'ajouter au liquide bouillant de la lessive de potasse jusqu'à neutralité et encore de l'oxalate neutre de potasse s'il le faut. Il se forme alors de l'oxalate double de cuivre et de potasse qui se dissout avec une couleur bleue d'azur. Après lavage on a l'or pur.

6. Méthode fondée sur la précipitation du platine à l'état de chlorure double de potassium ou d'ammonium.

- 172 Le platine d'avec les oxydes du quatrième et du cinquième

(*) *Kunst. und Gewerbeblatt für Baiern*, 1857, 151. — *Chem. Centralbl.*, 1857, 507. — *Polyt. Centralbl.*, 1857, 1151, 1471, 1659.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 128.

groupe, excepté le plomb et l'argent et le protoxyde de mercure. — On précipite le platine, d'après le § 124, avec le chlorhydrate d'ammoniaque ou le chlorure de potassium et on lave complètement le précipité avec de l'alcool. Après avoir pesé le chlorure double il faut essayer, en le fondant avec du bisulfate de potasse, s'il ne renferme pas d'autres métaux (surtout du fer)

4. Méthodes fondées sur la précipitation des oxydes insolubles dans l'acide azotique.

a. L'étain d'avec les autres métaux des groupes IV et V (excepté le bismuth, le fer, le manganèse *) dans les alliages. — On traite par l'acide azotique suivant le § 126. 1. a. L'alliage divisé, ou la poudre métallique obtenue par la réduction des oxydes dans un courant d'hydrogène. Le liquide filtré contient tous les autres métaux à l'état d'azotates. — Comme l'oxyde d'étain entrainerait facilement un peu d'oxyde de cuivre et d'oxyde de plomb, il faut, dans les recherches exactes, en traiter une portion suivant (168). β. pour y chercher ces métaux et les doser.

Pour éviter tout d'abord que l'étain retienne du cuivre, Brunner recommande de traiter d'abord l'alliage par l'eau régale (1 p. d'acide azotique, 4 p. d'acide chlorhydrique, 5 p. d'eau). La dissolution est ensuite étendue de beaucoup d'eau et légèrement chauffée. On ajoute des cristaux de carbonate de soude jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité et l'on fait bouillir. (En présence du cuivre il faut que le précipité d'abord vert bleuâtre prenne une teinte brune ou noire.) Après une ébullition de 10 à 15 minutes, on laisse refroidir et l'on ajoute goutte à goutte de l'acide azotique jusqu'à réaction nettement acide et de façon que le précipité soit devenu blanc pur, après avoir été abandonné pendant plusieurs heures. L'oxyde d'étain ainsi obtenu est complètement exempt de cuivre, mais il peut retenir un peu d'oxyde de fer, qu'il faut en séparer d'après (168). β.

Avant de regarder l'oxyde d'étain comme pur, il faut encore s'assurer qu'il ne renferme pas de silice, ce qui arrive souvent. Pour cela on en fond dans un creuset de platine une portion avec 3 ou 4 parties de carbonates mélangés de potasse et de soude, on fait bouillir avec de l'eau, on filtre, on verse de l'acide chlorhydrique, on sépare par filtration la silice qui peut s'être précipitée : on précipite l'étain dans la liqueur avec l'acide sulfhydrique, et dans le liquide filtré on dose à la manière ordinaire (§ 140) la silice qui pourrait s'y trouver encore. Si l'on avait obtenu de la silice en ajoutant l'acide chlorhydrique, on filtrerait la seconde fois sur le même filtre (*Khittel* **).

(*) Si l'alliage d'étain renferme du bismuth ou du manganèse, il reste toujours dans l'oxyde d'étain de l'oxyde de manganèse ou de bismuth, que l'on ne peut pas enlever par l'acide azotique ; s'il y a du fer, il se dissout toujours au contraire de l'oxyde d'étain avec le peroxyde de fer, même après des évaporations répétées (*H. Rose, Pogg. Ann.*, XCI, 169, 170, 172).

(**) *Chem. Centralbl.*, 1857. 929.

174 b. L'antimoine d'avec les métaux des groupes IV et V dans les alliages (excepté le bismuth, le fer et le manganèse). — On opère comme en (175), on filtre le précipité et on le transforme par la calcination en antimoniate d'antimoine (§ 125. 2.). Les résultats ne sont qu'approchés, parce qu'il se dissout un peu d'oxyde d'antimoine. *Varrentrapp* (*) conseille de fondre préalablement avec un poids connu de plomb pur les alliages de plomb et d'antimoine, dans lesquels ce dernier métal domine.

5. *Méthode fondée sur la précipitation de l'oxyde d'étain par des sels neutres* (par exemple le sulfate de soude) ou par l'acide sulfurique.

175 L'étain d'avec les oxydes des groupes I, II et III, ainsi que le protoxyde de manganèse, l'oxyde de zinc, les protoxydes de cobalt et de nickel, l'oxyde de cuivre, de cadmium (l'oxyde d'or). — On précipite la dissolution chlorhydrique, qui doit contenir tout l'étain à l'état de bioxyde (de perchlorure), suivant le § 126. 1. b. par l'azotate d'ammoniaque ou le sulfate de soude (suivant *Læwenthal*), ou encore par l'acide sulfurique, qui, suivant *H. Rose*, conduit également bien au but. — Si l'on a un alliage, on l'oxyde d'abord en le faisant digérer avec l'acide azotique; quand la réaction est terminée, on évapore dans une capsule en porcelaine la plus grande partie de l'acide, on humecte la masse avec de l'acide chlorhydrique concentré, et au bout d'une demi-heure on verse de l'eau, dans laquelle le métachlorure d'étain se dissout avec les autres chlorures. — On dissout les alliages d'or et d'étain dans l'eau régale, on chasse par évaporation l'excès d'acide et l'on étend de beaucoup d'eau avant de précipiter avec l'acide sulfurique.

Il faut faire attention que dans cette manière d'opérer, s'il y avait de l'acide phosphorique, il se précipiterait en tout ou en partie avec l'oxyde d'étain. — Quand le précipité a été lavé par décantation, il sera bon, suivant *Læwenthal*, de le traiter encore par un mélange bouillant de 1 p. d'acide azotique (de densité 1,2) et 9 p. d'eau, avant de le jeter sur le filtre et d'achever le lavage. — Les résultats sont très bons. — Si la liqueur renferme du peroxyde de fer, il s'en précipite toujours une partie avec l'oxyde d'étain. Il faut d'après cela essayer suivant (168). β. s'il y a du fer dans l'oxyde d'étain, le doser si l'on en trouve et le retrancher (**).

(*) *Dingl. polyt. Journ.* CLVIII, 516.

(**) *Hugo Tamm* (*Chem. News*, XXIV, 207 et 221) sépare l'antimoine d'avec les autres métaux (moins bien avec l'étain et l'arsenic) à l'état de gallate d'antimoine insoluble dans les liqueurs neutres, presque insoluble dans les liquides légèrement acides. Les autres métaux ne sont pas précipités, parce que leurs gallates insolubles dans l'eau, se dissolvent très facilement dans les liqueurs faiblement acides. L'antimoine doit être à l'état de protochlorure SnCl^2 : la solution sera neutre ou légèrement acide et surtout concentrée. On ne mettra pas un excès d'acide gallique et l'on s'assurera qu'il y en a assez, en mettant une goutte du liquide clair sur du papier à filtre et en touchant avec de l'ammoniaque, ce qui produira une coloration rouge si l'acide gallique est en excès. Le gallate d'antimoine séché à 100° a pour composition $\text{SnO}^2, 2(\text{C}^4\text{H}^9\text{O}^{10}) + 5.\text{H}_2\text{O}$. Il s'altère rapidement à l'humidité. Au lieu de le peser, on peut le dissoudre dans l'acide chlorhydrique et le changer en sulfure. Il faut que l'antimoine soit à l'état de protochlorure SnCl^2 . Pour s'assurer qu'il n'y a pas

6. *Méthode fondée sur l'insolubilité du sulfure de mercure dans l'acide chlorhydrique.*

Le mercure d'avec l'antimoine. — Dans un appareil à distillation, 176 on fait digérer à chaud avec de l'acide chlorhydrique de concentration moyenne les sulfures précipités. Le sulfure d'antimoine se dissout, tandis que celui de mercure reste. Après avoir chassé tout l'acide sulfhydrique par ébullition, on ajoute de l'acide tartrique, on étend d'eau, on filtre, on mélange le liquide filtré avec celui qui a passé à la distillation et qui renferme un peu d'antimoine, et l'on précipite par l'acide sulfhydrique. On peut peser le sulfure de mercure tel quel (*Fr. Field* *).

7. *Méthodes fondées sur la transformation de l'arsenic et de l'antimoine en arséniate et en antimoniante alcalins.*

a. L'arsenic d'avec les métaux et les oxydes des groupes II, IV 177 et V. — Si l'on a un arsénite ou un arséniate, on fond le composé avec 3 p. de carbonates de potasse et de soude et 1 p. de salpêtre: si c'est un alliage qu'il faut analyser, on fond avec 3 p. de carbonate de soude et 3 p. d'azotate de potasse: on fait bouillir le résidu avec de l'eau et l'on sépare les oxydes ou les carbonates qui restent non dissous d'avec les arséniates alcalins, dans lesquels on dosera l'acide arsénique suivant le § 127. 2. Pour de petites quantités d'arsenic on pourra opérer la fusion dans un creuset en platine; mais pour de grandes quantités il faudra prendre un creuset en porcelaine, parce que le platine serait attaqué. Quand on se servira de creuset en porcelaine, la masse sera mélangée de silice et d'alumine, ce qu'il ne faudra pas oublier. Si les alliages contiennent beaucoup d'arsenic, une partie de cet élément peut très facilement se volatiliser malgré toutes les précautions que l'on peut prendre. Il vaut donc mieux dans ce cas commencer l'oxydation par l'acide azotique, puis évaporer et fondre le résidu d'après les indications données plus haut avec le carbonate et l'azotate de potasse.

b. L'arsenic et l'antimoine d'avec le cuivre et le fer, surtout 178 dans les minerais sulfurés. — On met le minerai réduit en poudre fine en suspension dans une lessive de potasse pure et l'on y fait passer un courant de gaz chlore (voir page 452). Le fer et le cuivre se déposent à l'état d'oxydes et la dissolution renferme du sulfate, de l'arséniate et de l'antimoniante de potasse (*Rivot, Beudant et Daguin* **).

de perchlorure, on chauffe avec un peu d'iodeure de potassium. Il ne doit pas se séparer d'iode ($\text{SnCl}_4 + 2.\text{KI} = \text{SnCl}_2 + 2.\text{KCl} + 2.\text{I}$). S'il y avait du perchlorure on le transformerait en protochlorure avec l'iodeure de potassium et on chasserait l'iode par volatilisation.

La méthode est surtout bonne pour les alliages avec le cuivre, le plomb, l'argent, le bismuth, le mercure, le cadmium. Elle a un inconvénient, c'est d'introduire dans la liqueur qui renferme les autres métaux un acide organique fixe qui, modifiant l'action des réactifs ordinaires sur ces métaux, nécessite leur précipitation à nouveau par l'hydrogène sulfuré.

*) *Chem. Soc. Quart. Journ.*, XII, 52.

(**) *Comptes rendus*, 1853, 833.

179 c. L'arsenic et l'antimoine d'avec le cobalt et le nickel. — On étend d'eau la dissolution azotique, on ajoute un grand excès de potasse, on chauffe légèrement et l'on fait passer un courant de chlore gazeux jusqu'à ce que le précipité soit noir. Tout l'arsenic et l'antimoine restent en dissolution, les autres métaux se déposent à l'état de sesquioxides (*Rivot, Beudant, Daquin* *).

8. Méthodes fondées sur la volatilisation de certains métaux et de certains chlorures.

180 a. L'étain, l'antimoine, l'arsenic d'avec le cuivre, l'argent, le plomb, le cobalt et le nickel. — On chauffe les sulfures dans un courant de chlore parfaitement sec et l'on opère exactement comme suivant (160). Lorsqu'il y a de l'antimoine, on remplit les tubes E et F (*fig. 108*) avec une dissolution aqueuse d'acide tartrique mélangée d'acide chlorhydrique. — Les métaux alliés peuvent aussi se séparer de cette façon. Il faut diviser les alliages autant qu'on le pourra. — Les arséniures ne sont que très lentement décomposés de cette manière. Dans la séparation du cuivre d'avec l'arsenic, la température ne doit pas dépasser 200° et il sera bon de mettre de l'eau de chlore dans le récipient (*Parnell* **). Si l'on sépare ainsi l'étain d'avec le cuivre, il reste, d'après les expériences de *H. Rose* (***), une légère trace d'étain dans le chlorure de fer.

181 b. L'oxyde d'étain, l'oxyde d'antimoine (et aussi l'acide antimonique), l'acide arsénieux et l'acide arsénique, d'avec les alcalis et les terres alcalines. — Dans un creuset de porcelaine on mélange la combinaison à l'état solide avec 5 parties de sel ammoniac pur en poudre, on couvre avec le couvercle concave d'un creuset en platine, sur lequel on étale un peu de sel ammoniac, on chauffe légèrement au rouge jusqu'à ce que tout le sel ammoniac soit chassé, on mélange de nouveau le contenu du creuset avec du sel ammoniac, et l'on recommence la même opération jusqu'à ce que le creuset ne diminue plus de poids. Dans ces conditions, il se volatilise des composés chlorurés d'étain, d'antimoine et d'arsenic, tandis que les chlorures alcalins et alcalino-terreux restent dans le creuset. La décomposition est très rapide avec les composés alcalins. Avec les composés alcalino-terreux, il est à remarquer que ceux qui renferment de l'acide antimonique ou de l'oxyde d'étain sont décomposés complètement après deux calcinations avec du sel ammoniac (seulement la séparation de la magnésie d'avec l'acide antimonique ne réussit pas tout à fait par ce moyen). Les arséniates alcalino-terreux sont très difficiles à décomposer; les composés de baryte, de strontiane et de magnésie ne sont débarrassés d'arsenic qu'après cinq traitements consécutifs, et l'arséniate de magnésie ne peut pas être décomposé par ce procédé (*H. Rose* ****). Suivant *Salkowski* (*****), l'arséniate de baryte se transforme en chlorure de baryum exempt d'arsenic par une seule calcination au rouge avec le sel ammoniac; mais l'arséniat

(*) *Comptes rendus*, 1853, 835.

(**) *Chem. News*, XXI, 153. — *Naumann's Jahresber.*, 1870, 1007.

(***) *Pogg. Ann.*, CXII, 169.

(****) *Pogg. Ann.*, LXXIII, 582; LXXIV, 578; CXII, 173.

(*****) *Journ. f. prakt. Chem.*, CIV, 138.

de chaux, même après six traitements consécutifs par le sel ammoniac, donne un résidu qui contient encore de l'acide arsénique.

c. Le mercure d'avec l'or (l'argent et en général les métaux non volatils). — On chauffe l'alliage pesé dans un creuset de porcelaine, on maintient au rouge jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de diminution de poids, et la perte donne la quantité de mercure. Si l'on voulait le doser directement, il faudrait faire usage de l'appareil représenté dans la figure 84, page 272. Si la méthode doit être appliquée à la séparation du mercure d'avec les métaux oxydables à l'air, il faut faire l'opération dans un courant d'hydrogène (fig. 79, p. 215). 182

9. Méthode fondée sur la volatilisation du sulfure d'arsenic.

L'acide arsénique d'avec les oxydes de manganèse, de fer, de zinc, de cuivre, de nickel, de cobalt (moins bien celui de plomb, mais pas ceux d'argent, d'aluminium, de magnésium). On chauffe au rouge la combinaison mélangée avec du soufre et dans une atmosphère d'hydrogène (fig. 79, p. 215); le couvercle du creuset ne doit pas être en platine, mais en porcelaine; la substance peut avoir été desséchée à l'air ou légèrement calcinée; il faut opérer sous une hotte de cheminée qui tire bien. Tout l'arsenic se volatilise et il ne reste que les sulfures de manganèse, fer, zinc, plomb, cuivre, qu'on peut directement peser. Après cette pesée on mélange le résidu avec une nouvelle quantité de soufre, on calcine de nouveau, on pèse encore et l'on continue ces opérations jusqu'à ce que deux pesées successives soient parfaitement d'accord. Cependant il arrive d'ordinaire que, lorsque la matière a été bien intimement mélangée avec le soufre, une seule calcination suffit. Les résultats sont très bons. — Dans la séparation du nickel, on ne peut pas peser le résidu, car on sait qu'il n'a pas une composition constante; on peut dès lors s'éviter la peine de chauffer dans un courant d'hydrogène: il suffit de chauffer tout simplement l'arséniaté de protoxyde de nickel avec le soufre pour chasser tout l'arsenic. On maintient la chaleur assez élevée et assez longtemps pour qu'on n'aperçoive plus dans l'intérieur du creuset de sulfure rouge d'arsenic. Il est bon de recommencer l'opération une seconde fois. — La séparation de l'arsenic d'avec le cobalt ne réussit pas complètement, même par des traitements répétés avec le soufre: mais il faut oxyder avec de l'acide azotique le résidu de la calcination, évaporer à siccité, mélanger le nouveau résidu avec du soufre, et calciner de nouveau. Il faut opérer de la même manière avec le cobalt gris et le cobalt brillant (*H. Rose* *). N'oublions pas de rappeler que depuis longtemps déjà *Ebelmen* (**) avait appris à séparer l'acide arsénique d'avec le peroxyde de fer, en calcinant la combinaison dans un courant d'acide sulfhydrique. 183

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 413.

(**) *Ann. de chim. et de phys.*, 3^e série, XXV, 98.

10. *Méthode fondée sur la séparation de l'arsenic à l'état d'arséniate de protoxyde de mercure.*

184 L'acide arsénique d'avec les alcalis, les terres alcalines, l'oxyde de zinc, les protoxydes de cobalt et de nickel, les oxydes de plomb, de cuivre, de cadmium. — On opère exactement comme pour la séparation de l'acide phosphorique au moyen du mercure (§ 134. b. γ). Dans le résidu insoluble on ne pourra pas doser l'acide arsénique, comme on ferait pour l'acide phosphorique : il vaudra mieux, si l'on ne veut pas le doser par perte mais directement, employer, pour le séparer du protoxyde de mercure, une des méthodes données dans ce paragraphe. On traite le liquide filtré suivant le § 135. k. α. (*H. Rose*).

11. *Méthode fondée sur la séparation de l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniac-magnésien.*

185 L'acide arsénique d'avec les oxydes de cuivre, de cadmium, de fer, de manganèse, les protoxydes de nickel, de cobalt, l'alumine. — On additionne la solution chlorhydrique, qui doit contenir tout l'arsenic à l'état d'acide arsénique, avec assez d'acide tartrique pour qu'en sursaturant ensuite avec de l'ammoniaque la liqueur reste claire : on précipite suivant le § 127. 2. l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniac-magnésien, on filtre après avoir laissé déposer, on lave une fois avec un mélange de 3 parties d'eau et 1 partie d'ammoniaque, on dissout de nouveau dans un peu d'acide chlorhydrique, on ajoute une très petite quantité d'acide tartrique, on sursature de nouveau avec de l'ammoniaque, on ajoute encore un peu de chlorure de magnésium et de chlorhydrate d'ammoniaque, on laisse déposer et l'on dose le précipité maintenant pur suivant le § 127. 2. — Dans le liquide filtré on peut précipiter par le sulfhydrate d'ammoniaque les bases du quatrième et du cinquième groupe : s'il y a de l'alumine, on ajoute au liquide séparé des sulfures par filtration du carbonate de soude et un peu de salpêtre, on évapore à siccité, on fond et l'on dose l'alumine dans le résidu. — La méthode est plus convenable pour séparer d'avec les oxydes énumérés de grandes quantités d'arsenic plutôt que de petites, parce que dans ce dernier cas le peu d'arséniate ammoniac-magnésien, qui reste en dissolution, influe d'une façon plus sensible sur la rigueur du résultat.

12. *Méthode fondée sur la séparation de l'arsenic à l'état d'arsénio-molybdate d'ammoniaque.*

186 L'acide arsénique d'avec tous les oxydes des groupes I à V. — On précipite l'acide arsénique d'après le § 127. 2. b., en ayant bien soin de chauffer longtemps à 100°. Il vaut mieux doser les bases dans une autre portion de la substance.

13. *Méthode fondée sur l'insolubilité de l'arséniate de fer.*

187 L'acide arsénique d'avec les bases des groupes I et II, ainsi que

l'oxyde de zinc, les protoxydes de manganèse, de nickel et de cobalt. — A la solution chlorhydrique on ajoute une quantité suffisante de perchlorure de fer pur et, après avoir neutralisé la majeure partie de l'acide libre avec du carbonate de soude, on précipite le peroxyde de fer et avec lui l'acide arsénique soit à froid par le carbonate de baryte, soit à la température de l'ébullition par l'acétate de soude; le précipité doit avoir une basicité qui lui communique une couleur brun-rouge. La méthode convient surtout quand on veut éliminer l'acide arsénique en renonçant à le doser. On pourrait jusqu'à un certain point mesurer la quantité d'arsenic en le précipitant par l'acide sulphydrique dans la solution chlorhydrique de l'arséniate basique de fer.

14. Méthodes fondées sur l'insolubilité des chlorures métalliques.

a. L'argent d'avec l'or. — On traite l'alliage par de l'eau régale étendue et froide, on étend d'eau et l'on sépare par filtration le chlorure d'or d'avec celui d'argent. Cette méthode ne peut s'appliquer qu'autant que l'alliage renferme moins de 15 pour 100 d'argent; car pour une plus grande proportion, le chlorure d'argent formé d'abord empêche l'action ultérieure de l'eau régale sur les parties non encore attaquées. — On peut de la même façon séparer l'argent du platine. 188

b. Le bioxyde de mercure d'avec les composés oxygénés de l'arsenic et de l'antimoine. — Dans la dissolution chlorhydrique on précipite l'oxyde de mercure à l'état de protochlorure, au moyen de l'acide phosphoreux (§ 118. 2.). L'acide tartrique qu'il faut ajouter en présence de l'antimoine ne gêne pas la réaction (H. Rose *). 189

15. Méthodes fondées sur l'insolubilité de certains sulfates dans l'eau ou dans l'alcool.

a. L'acide arsénique d'avec la baryte, la strontiane, la chaux, le plomb. — On opère comme pour séparer l'acide phosphorique des mêmes bases (§ 135 b.). Si l'on avait des combinaisons de ces oxydes avec l'acide arsénieux, on transformerait en arséniates avant d'ajouter l'acide sulfurique, et cela en chauffant la solution chlorhydrique avec du chlorate de potasse, ou en traitant par le brome. 190

b. L'antimoine d'avec le plomb. — On traite l'alliage par un mélange d'acide azotique et d'acide tartrique. La dissolution des deux métaux est prompte et facile. On précipite la plus grande partie du plomb à l'état de sulfate (§ 116. 3.), on filtre: on précipite avec de l'acide sulphydrique, et pour séparer de l'antimoine le plomb que n'a pas précipité l'acide sulfurique, on traite (168) les sulfures par le sulphydrate d'ammoniaque A. Streng **). 191

(*) Pogg. Ann., CX, 536.

(**) Dingl. polyt. Journ., CLI, 389.

16. *Méthode fondée sur la séparation du cuivre à l'état de sulfocyanure ou de protoiodure.*

192

Le cuivre d'avec l'arsenic et l'antimoine. — Suivant le § 119. 3. b., on précipite le cuivre à l'état de sulfocyanure dans la dissolution convenablement préparée : on laisse déposer, on filtre, on lave le précipité (en ajoutant à l'eau un peu d'azotate d'ammoniaque, sans quoi le liquide passerait parfois un peu trouble) et dans la liqueur filtrée on précipite l'antimoine et l'arsenic par l'acide sulfhydrique. Bons résultats. — Le procédé suivant, par le protoiodure de cuivre, est moins exact. On dissout dans l'acide azotique ou l'acide sulfurique, en ayant soin que l'excès d'acide soit faible, on étend avec de l'eau pure, ou en présence de l'antimoine avec de l'eau contenant de l'acide tartrique ; puis on précipite le cuivre avec l'iodure de potassium, en ayant eu soin d'ajouter de l'acide sulfureux. L'antimoine et l'arsenic restent dans la dissolution (*Flajolot*). Les résultats ne sont qu'approchés, parce qu'il reste un peu de protoiodure de cuivre dans la liqueur, à cause de l'excès d'acide sulfureux qu'elle renferme. — On ne saurait conseiller, avec *Fleischer* (*), l'emploi du protochlorure d'étain pour réduire le bioxyde ou le bichlorure de cuivre, parce qu'alors la séparation ultérieure de l'étain, de l'arsenic et de l'antimoine est trop difficile.

17. *Méthode fondée sur la séparation du cuivre à l'état d'oxalate*

195

Le cuivre d'avec l'arsenic. — A la solution azotique on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité bleu ne se redissolve plus et l'on détermine ensuite la dissolution par une addition d'oxalate d'ammoniaque en excès. On ajoute alors avec précaution de l'acide azotique ou chlorhydrique jusqu'à réaction acide et on laisse reposer. Le cuivre se dépose presque complètement à l'état d'oxalate, que l'on transforme en oxyde par calcination à l'air. On rend le liquide filtré ammoniacal et l'on précipite avec du sulfhydrate d'ammoniaque les traces de cuivre encore dissous (*F. Field* **).

18. *Méthode fondée sur l'action du cyanure de potassium.*

194

L'or d'avec le plomb et le bismuth. — Si ces métaux sont en dissolution, on peut les séparer avec le cyanure de potassium de la même façon qu'on sépare le mercure d'avec le plomb et le bismuth (147). On décompose la dissolution de cyanure double d'or et de potassium en la faisant bouillir avec de l'eau régale et, après avoir chassé l'acide cyanhydrique, on dose l'or d'après l'une des méthodes du § 123.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 256.

(**) *Chem. Gaz.*, 1837. 313. — *Journ. f. practk. Chem.*, LXXII, 183.

II. *Séparation des oxydes du sixième groupe les uns d'avec les autres:*

§ 165.

Le platine d'avec l'or : 193. 214. 215. — d'avec l'étain, l'antimoine, l'arsenic : 196.

L'or d'avec le platine : 193. 214. 215. — d'avec l'étain : 196. 215. — d'avec l'antimoine et l'arsenic : 196.

L'étain d'avec le platine : 196. — d'avec l'or : 175. 196. 215. — d'avec l'arsenic : 199. 206. 207. 208. 211. 212. 216. 217. — d'avec l'antimoine : 197. 201. 208. 209. 210. 212. 216. — le protoxyde d'étain d'avec le bioxyde d'étain : 221.

L'antimoine d'avec le platine et l'or : 196. — d'avec l'arsenic : 200. 201. 202. 203. 204. 206. 207. — d'avec l'étain : 197. 201. 208. 209. 210. 212. 216. — l'oxyde d'antimoine d'avec l'acide antimonique : 220.

L'arsenic d'avec le platine et l'or : 196. — d'avec l'étain : 199. 206. 207. 208. 211. 212. 216. 217. — d'avec l'antimoine : 200. 201. 202. 203. 204. 206. 207. 218. — l'acide arsénieux d'avec l'acide arsénique : 198. 205. 219 (*).

1. *Méthode fondée sur la précipitation du platine à l'état de chlorure double de platine et de potassium.*

Le platine d'avec l'or. — Dans la dissolution des chlorures on précipite le platine d'après le § 124. b., et dans le liquide filtré on dose l'or d'après le § 123. b. 195

2. *Méthodes fondées sur la volatilité des chlorures de certains métaux.*

a. Le platine et l'or d'avec l'étain, l'antimoine, l'arsenic. 196
— On chauffe l'alliage finement divisé ou les sulfures dans un courant de chlore. L'or et le platine restent, les chlorures des autres métaux se volatilisent, voir (160).

b. L'antimoine d'avec l'étain. — On précipite avec l'acide sulfhydrique la dissolution, qui doit renfermer l'étain à l'état de protochlorure ou de protoxyde, et non pas en bichlorure ou en oxyde supérieur; on filtre, on sèche le précipité (le mieux dans un tube filtre à amiante) et l'on fait passer à la température ordinaire un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec sur le précipité. Dans ces conditions, le protosulfure d'étain et le sulfure d'antimoine se changent en chlorures correspondants, mais le protochlorure d'antimoine s'en va seul avec le courant d'acide chlorhydrique et peut être arrêté par de l'eau. Lorsque tout le protochlorure d'antimoine a été enlevé, on dissout le protochlorure d'étain dans de l'acide chlorhydrique étendu et dans la solution on dose l'étain suivant le § 126 (Ch. Tooky **). Ce procédé ne peut rendre que rarement des services, car il est difficile de remplir les conditions nécessaires à sa réussite, savoir la formation d'un précipité bien exempt de bisulfure d'étain. 197

c. L'acide arsénieux d'avec l'acide arsénique. On prend un poids de substance tel qu'il n'y ait pas plus de 0,2 gr. environ d'acide arsénieux : on l'introduit dans une cornue tubulée, avec 45 grammes de chlo- 198

(*) Voir la note 24 à la fin du volume.

(**) *Chem. Soc. J.*, XV, 462. — *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXVIII, 455. — *Jahresb. von Kopp u. Will.*, 1862. 000,

rure de sodium, 155 grammes d'acide sulfurique exempt d'acide arsénieux et de densité 1,61, et enfin 50 grammes d'eau; dans la cornue on met une spirale en fil de platine et un thermomètre, afin de ne pas dépasser la température de 125°. On dose alors l'arsenic qui se trouve dans le liquide distillé condensé suivant le § 127. 4. a., et celui qui reste dans le résidu suivant le § 127. 4. b. — Le sulfure d'arsenic fourni par le premier correspond à l'acide arsénieux, celui donné par le dernier donne l'acide arsénique. Les résultats sont satisfaisants (*Rieckher* *). — Si la substance à analyser est un liquide étendu, on le rend légèrement alcalin avec du carbonate de soude, et on le concentre jusqu'à environ 20 C.C. (à la fin on ferait bien d'employer une cornue). Comme appareil, je recommande celui de la figure 78, p. 190. A l'extrémité libre du tube à boule, on fera bien d'adapter encore un tube à boule (un tube à chlorure de calcium) rempli de fragments de verre, pour éviter plus sûrement toute perte de chlorure d'arsenic : dans le ballon récipient on met de l'eau et l'on humecte les fragments de verre avec une lessive faible de soude. Après l'expérience, on lave les morceaux de verre et l'on réunit l'eau de lavage à celle du récipient.

3. Méthodes fondées sur la volatilisation de l'arsenic et de son sulfure.

199 a. L'arsenic d'avec l'étain (*H. Rose*). — On transforme en sulfures ou en oxydes, on sèche à 100° et l'on chauffe une portion pesée et mélangée d'un peu de soufre dans un tube à boule, à travers lequel on fait passer un courant d'acide sulfhydrique sec : on élève la température très lentement au commencement, pour l'amener peu à peu à être assez élevée. Le sulfure d'arsenic et le soufre se volatilisent, tandis que le sulfure d'étain reste. Pour recueillir le sulfure d'arsenic, on réunit le tube à boule, comme il est dit au n° (160), avec des tubes contenant une dissolution aqueuse d'ammoniaque. — Lorsqu'il ne se forme plus de sublimé dans la partie froide du tube, malgré l'action continue de la chaleur, on laisse refroidir et l'on coupe le tube au-dessous de la boule; on casse le tube en petits morceaux que l'on chauffe dans une lessive de soude jusqu'à ce que le dépôt qui les couvre soit dissous : on réunit cette solution au liquide ammoniacal, on ajoute de l'acide chlorhydrique puis, sans filtrer, du chlorate de potasse, et l'on chauffe un peu jusqu'à la solution complète du sulfure d'arsenic. On sépare du soufre par filtration et l'on dose l'acide arsénique suivant le § 127. 2. On ne peut pas peser tel quel le sulfure d'étain noir-brun qui se trouve dans la boule, parce qu'il ne correspond pas à la formule SnS . On le pèse, et dans une portion pesée on dose l'étain qu'on transforme en oxyde, en humectant avec de l'acide azotique et en grillant à l'air (§ 126. 1. c.).

Si l'étain et l'arsenic forment un alliage, on les transforme en oxydes en traitant convenablement par l'acide azotique. Si l'on veut avoir des sulfures, on fond jusqu'à fusion tranquille 1 partie de l'alliage finement

(*) *Pharm. Centralbl.*, XI, 92

divisé avec 5 parties de soufre et 5 parties de soude dans un creuset en porcelaine fermé. On dissout dans l'eau, on sépare par filtration le sulfure de fer ou tout autre analogue qui pourrait s'y trouver, et l'on précipite la dissolution par l'acide chlorhydrique.

Si dans l'alliage on veut doser l'étain seul directement et l'arsenic par différence, on transforme, comme on l'a dit, en sulfures ou en oxydes, on mélange avec du soufre et l'on calcine au milieu d'un courant d'acide sulfhydrique dans un creuset de porcelaine à couvercle percé. Il faut ramener à l'état d'oxyde le sulfure d'étain qui reste parfaitement exempt d'arsenic et le peser comme tel.

b. L'arsenic d'avec l'antimoine, quand ils sont alliés ensemble. — 200
On chauffe un essai pesé avec 1 partie de soude et 2 parties de cyanure de potassium dans un tube à boule, dans lequel on fait passer un courant d'acide carbonique sec : on élève la température très lentement, puis peu à peu on la pousse fortement jusqu'à ce que tout l'arsenic soit volatilisé (on évite de respirer les vapeurs. Il vaut mieux faire arriver l'extrémité du tube à boule dans un ballon où se condensent les vapeurs arsenicales). Après refroidissement on traite le contenu de la boule d'abord par un mélange de parties égales d'alcool et d'eau, puis par de l'eau et l'on pèse l'antimoine qui reste. La perte de poids donne l'arsenic. — Ce procédé ne donne que des résultats approchés. Si l'on voulait fondre l'alliage directement dans un courant d'acide carbonique, sans employer de fondant, il faudrait chauffer avec beaucoup de précautions, sans quoi il se volatiliserait beaucoup d'antimoine. *H. Rose* a opéré de cette dernière manière.

4. Méthodes fondées sur l'insolubilité de l'antimoniate de soude.

a. L'antimoine d'avec l'étain et l'arsenic (d'après *H. Rose*). — Si 201
ces corps sont à l'état métallique, on les réduit en poudre fine, on en met un poids connu dans une capsule en porcelaine et l'on oxyde en ajoutant peu à peu de l'acide azotique de densité 1,4 : on dessèche la masse au bain-marie, on la jette dans un creuset en argent, dans lequel on fait tomber les parcelles adhérentes à la capsule avec un peu de lessive de soude, on évapore à siccité, on ajoute 8 fois le poids de soude hydratée solide et l'on maintient longtemps en fusion. On traite la masse refroidie par l'eau bouillante, jusqu'à ce que le résidu se présente comme une poudre fine, on étend un peu avec de l'eau et l'on ajoute assez d'alcool de densité 0,83 pour que le volume de l'alcool soit à celui de l'eau comme 1 : 3. Après avoir laissé reposer 24 heures en agitant de temps en temps, on filtre, on lave le vase avec de l'alcool aqueux (1 vol. d'alcool : 5 vol. d'eau) et on lave le précipité sur le filtre d'abord avec de l'alcool, qui pour 2 vol. d'eau contient 1 vol. d'alcool, puis avec un mélange à volumes égaux, et enfin avec 1 vol. d'eau pour 3 vol. d'alcool. A tous ces liquides alcooliques de lavage on ajoute quelques gouttes de carbonate de soude. Il faut laver jusqu'à ce qu'une portion du liquide filtré, acidulé avec de l'acide chlorhydrique, ne soit plus colorée par l'hydrogène sulfuré.

On sépare l'antimoniate de soude du filtre, on dissout dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide tartrique, avec lequel on a d'abord lavé le

filtre, on précipite avec l'acide sulfhydrique et l'on dose l'antimoine suivant le § 125. 1. — Lorsque l'alliage renferme beaucoup d'étain, il faudra de nouveau fondre l'antimoniate de soude avec l'hydrate de soude, etc.

Dans le liquide filtré contenant l'étain et l'arsenic on verse de l'acide chlorhydrique, ce qui détermine un précipité d'arséniate d'étain : avant de filtrer on fait passer un courant prolongé d'acide sulfhydrique, on laisse reposer jusqu'à ce que l'odeur ait presque complètement disparu, et l'on sépare ensuite les sulfures pesés et mélangés de soufre suivant (199).

Si la substance ne contient que de l'antimoine et de l'arsenic, on chauffe le liquide filtré alcoolique en ajoutant fréquemment de l'eau, jusqu'à ce que l'on ne sente pour ainsi dire plus l'odeur de l'alcool, on verse de l'acide chlorhydrique et l'on dose l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniacomagnésien (§ 127. 2.), ou de sulfure d'arsenic (§ 127. 4. b.).

202 b. Souvent, dans les analyses de minéraux, on a de petites quantités de sulfure d'arsenic et de sulfure d'antimoine mêlées avec du soufre. Le meilleur moyen alors de séparer les métaux, c'est d'oxyder le précipité avec de l'acide azotique fumant exempt de chlore, après l'avoir préalablement épuisé avec du sulfure de carbone ; on évapore la dissolution jusqu'à siccité, on ajoute au résidu un fort excès de carbonate de soude, un peu d'azotate de soude et l'on traite la masse fondue comme il est dit au n° (201). a. — Si l'on a du sulfure d'étain mélangé avec du sulfure d'antimoine, on les oxyde avec de l'acide azotique de densité 1,5 et l'on traite suivant (201). a. le résidu de l'évaporation à siccité.

203 c. Dosage du sulfure d'arsenic dans le sulfure d'antimoine du commerce (suivant *Wacklenroder*). — On fait détoner 20 grammes du sulfure d'antimoine en poudre fine avec 40 grammes d'azotate de soude et 20 grammes de carbonate de soude, en jetant le mélange peu à peu dans un creuset de Hesse chauffé au rouge : on reprend à plusieurs reprises avec de l'eau la masse fortement chauffée au rouge : dans le liquide filtré additionné d'acide chlorhydrique et traité par l'acide sulfureux, on précipite avec l'acide sulfhydrique l'arsenic avec un peu d'antimoine ; on fait digérer le précipité humide avec du carbonate d'ammoniaque, on filtre, on acidule le liquide filtré, on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique et l'on dose l'arsenic à l'état de sulfure suivant le § 127. 4.

5. Méthodes fondées sur la précipitation de l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniacomagnésien.

204 a. L'arsenic d'avec l'antimoine. — On oxyde les métaux ou leurs sulfures avec l'eau régale, ou avec l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, ou l'acide chlorhydrique bromé, ou enfin avec le chlore dans une dissolution alcaline (p. 452. b.) : on ajoute de l'acide tartrique, beaucoup de chlorhydrate d'ammoniaque, puis un excès d'ammoniaque. (Il ne doit pas par là se produire de précipité : s'il y en avait un, c'est que la quantité de sel ammoniac ou d'acide tartrique ne serait pas suffisante.) On précipite alors l'acide arsénique suivant le § 127. 2., et l'on dose l'antimoine dans le liquide filtré suivant le § 125. 1. — Comme avec l'arséniate ammoniacomagnésien, il pourrait se précipiter du tartrate basique

de magnésie, il sera bon, après avoir un peu lavé le précipité, de le redissoudre dans l'acide chlorhydrique et de le précipiter de nouveau par l'ammoniaque, après addition d'un peu de mixture magnésienne. — Cette méthode est bonne.

b. L'acide arsénique d'avec l'acide arsénieux. — A la dissolution suffisamment étendue on ajoute beaucoup de sel ammoniac, on précipite l'acide arsénique d'après le § 127. 2. et dans le liquide filtré l'on dose l'acide arsénieux en le précipitant par l'acide sulfhydrique (§ 127. 4.). — *Ludwig* (*) ayant remarqué que si la solution est très concentrée il se précipite de l'arsénite de magnésie avec l'arséniate ammoniac-magnésien, il faut avoir soin de dissoudre dans l'acide chlorhydrique le précipité magnésien pesé et de l'essayer par l'acide sulfhydrique. S'il se forme un précipité, c'est qu'il y a de l'acide arsénieux.

c. L'oxyde d'étain et l'oxyde d'antimoine ou l'acide antimonique d'avec l'acide arsénique. — *Lenzen* (**) réussit fort bien à séparer l'oxyde d'étain d'avec l'acide arsénique en faisant digérer avec de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque jaune les oxydes obtenus par oxydation avec l'acide azotique et en précipitant dans la solution limpide l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniac-magnésien, suivant le § 127. 2. En acidifiant le liquide filtré, l'étain se dépose à l'état de bisulfure. — La méthode ne peut donner de bons résultats que si l'arsenic est déjà à l'état d'acide arsénique avant l'addition du sulfhydrate d'ammoniaque; car dans une dissolution d'acide arsénieux dans le sulfhydrate jaune, la mixture magnésienne ne précipite pas l'arsenic. On peut aussi, de cette façon, séparer l'antimoine d'avec l'arsenic.

6. Méthodes fondées sur l'action du bisulfite de potasse dissous ou de l'acide oxalique sur les sulfures récemment précipités.

a. L'arsenic d'avec l'antimoine et l'étain (suivant *Bunsen* ***). — 207
En faisant digérer le sulfure d'arsenic récemment précipité avec de l'acide sulfureux et du sulfite de potasse, le précipité se dissout : si l'on fait bouillir, le liquide se trouble par suite d'un dépôt de soufre, qui disparaît bientôt en grande partie par une ébullition prolongée. Après avoir chassé l'acide sulfureux, le liquide contient de l'arsénite et de l'hyposulfite de potasse : $2.\text{ArS}^{\text{S}} + 8(\text{K}, 2\text{SO}^{\text{S}}) = 2.(\text{K}, \text{ArO}^{\text{S}}) + 6(\text{K}, \text{S}^{\text{O}}) + 5\text{S} + 7.\text{SO}^{\text{S}}$. Les sulfures d'antimoine et d'étain ne produisent pas cette réaction. On peut donc les séparer facilement du sulfure d'arsenic, en précipitant la dissolution des trois sulfures dans le sulfure de potassium, étendue à environ 300 C.C., avec un grand excès, environ 1 litre, d'une solution aqueuse saturée d'acide sulfureux : on fait digérer quelque temps au bain-marie le liquide avec le précipité, puis on fait bouillir jusqu'à ce qu'on ait chassé tout l'acide sulfureux, environ les 2/3 de l'eau, et que le soufre mis en liberté ait disparu, ce qui arrive au bout d'environ une heure et demie d'ébullition. Le sulfure

(*) *Archivf. Pharm.*, XCVII, 24.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXIV, 116.

(***) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CVI, 3. — Voir la note 25 à la fin du volume.

d'antimoine ou d'étain qui reste ne contient plus d'arsenic, qui se trouve tout entier dans le liquide filtré, d'où l'on peut le précipiter par l'acide sulfhydrique. — Pour doser l'arsenic, *Bunsen* oxyde le sulfure sec avec le filtre au moyen de l'acide azotique fumant : il chauffe légèrement la dissolution étendue avec un peu de chlorate de potasse (pour oxyder complètement la substance du papier), et enfin il dose l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniac-magnésien. — Dans la séparation du sulfure d'étain de la solution d'arsénite de potasse, il faut avoir soin de laver le sulfure d'étain avec une dissolution de sel marin concentrée, parce qu'avec de l'eau pure le liquide passe trouble à travers le filtre. Quand le lavage avec le sel marin est achevé, on chasse celui-ci avec une solution d'acétate d'ammoniaque additionnée d'un léger excès d'acide acétique. Il ne faut pas réunir cette dernière eau de lavage à la première qui renferme du sel marin, parce que l'acétate d'ammoniaque s'oppose à la précipitation de l'acide arsénieux par l'acide sulfhydrique.

208 b. L'étain d'avec l'arsenic et l'antimoine (suivant *F. W. Clarke**). — La méthode repose sur les faits suivants : le bisulfure d'étain récemment précipité, encore humide, se dissout complètement quand on le fait bouillir assez longtemps avec de l'eau et un excès d'acide oxalique et dès lors l'étain, à l'état de bichlorure, n'est pas précipité par l'hydrogène sulfuré dans une dissolution chaude contenant un excès d'acide oxalique. — Les composés sulfurés de l'arsenic ne sont pas ou sont à peine attaqués par leur ébullition avec l'acide oxalique, et l'acide sulfhydrique reprécipite les moindres traces qui auraient pu se dissoudre. — Le sulfure d'antimoine précipité se dissout très abondamment dans la solution bouillante d'acide oxalique, mais l'hydrogène sulfuré ne reprécipite pas l'antimoine de cette dissolution.

D'après cela, *Clarke* recommande d'ajouter à la dissolution des trois métaux, dans laquelle l'étain doit être peroxydé, assez d'acide oxalique pour qu'il y en ait environ 20 grammes pour 1 gramme d'étain. La liqueur doit être assez concentrée pour que l'acide oxalique cristallise par le refroidissement. Alors faisant bouillir la solution, on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique pendant 20 minutes et l'on abandonne encore pendant une demi-heure dans un lieu chaud, puis l'on filtre. Suivant *Clarke*, tout l'arsenic et tout l'antimoine, complètement ou presque complètement débarrassés de sulfure d'étain, sont précipités et tout le sulfure d'étain est dans la liqueur. De cette dernière on retire l'étain en la rendant légèrement alcaline avec de l'ammoniaque, ajoutant assez de sulfhydrate d'ammoniaque pour redissoudre le précipité d'abord formé, décomposant le sulfure par un excès d'acide acétique, laissant déposer le précipité de bisulfure d'étain dans un endroit chaud, et le dosant suivant le § 126. 1. c. Il ne faut pas employer d'acide plus fort que l'acide acétique, et qui dès lors pourrait mettre de l'acide oxalique en liberté. — Pour avoir des résultats tout à fait exacts, *Clarke* recommande de redissoudre dans un sulfure alcalin le précipité des sulfures d'arsenic et d'antimoine, d'ajouter un excès d'acide oxalique, de faire bouillir avec de l'acide sulfhydrique pour remettre

(*) *Chem. News*, XXI, 124. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 487.

en dissolution les dernières traces d'étain. — D'après des analyses faites dans mon laboratoire par M. Fr. Phillips, cette dernière précaution est indispensable si l'on veut avoir des résultats exacts. — L'insuccès de la méthode, signalé par G. C. Wittstein (*), tient probablement à ce que la dissolution qu'il employait renfermait trop d'acide chlorhydrique libre, ce qui fut cause qu'à l'ébullition la précipitation était incomplète et l'engagea à l'achever à froid. Dans les essais de Phillips, l'acide chlorhydrique libre était toujours neutralisé, autant que possible, par une lessive de potasse(**).

7. Méthodes fondées sur la précipitation des métaux à l'état métallique et sur les différences d'action des acides sur ces métaux.

a. L'étain d'avec l'antimoine (procédé de Gay-Lussac, un peu modifié). — On chauffe avec de l'acide chlorhydrique une portion pesée de l'alliage finement pulvérisé (ou de toute autre combinaison), on ajoute du chlorate de potasse par petites portions jusqu'à dissolution, puis on partage le liquide en deux parties égales a. et b. Dans a. on précipite les deux métaux avec une baguette de zinc, on les lave rapidement avec de l'eau chaude additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, puis avec de l'alcool, enfin avec de l'éther, on sèche à 100° et on les pèse; — on chauffe b. additionné d'acide chlorhydrique avec une baguette d'étain. Dans cette opération, l'antimoine se dépose sous forme d'une poudre noire, et le bichlorure d'étain est réduit à l'état de protochlorure. Avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique on enlève l'antimoine attaché à la baguette d'étain, on le rassemble sur un filtre pesé, on le sèche et on le pèse. On obtient l'étain par différence. — Comme suivant les expériences de A. W. Clasen (***), l'antimoine métallique précipité se dissout sensiblement dans l'acide chlorhydrique froid ou chaud à différents degrés de concentration, il est difficile d'éviter une perte d'antimoine. 209

b. L'étain de l'antimoine, suivant Tookey (****), en tenant compte des perfectionnements de Clasen (*loc. cit.*) et de Allfield (*****). — Dans la dissolution chlorhydrique, additionnée s'il le faut de quelques gouttes d'acide azotique ou d'un peu de chlorate de potasse et portée à l'ébullition, on met, tant qu'il s'en dissout, du fer (en lames ou fils) aussi pur que possible (se dissolvant sans résidu ou presque sans résidu dans l'acide chlorhydrique). L'antimoine est précipité, et l'étain est ramené à l'état de protochlorure. Quand tout l'antimoine est précipité, et que tout le fer paraît dissous, on ajoute encore un peu d'acide chlorhydrique, on laisse déposer, on décante le liquide et l'on s'assure que le fer n'y précipite plus rien. On est ainsi certain qu'il n'y a plus de fer non dissous, ni d'antimoine en dissolution. — On lave l'antimoine d'abord avec de l'eau un peu acide, 210

(*) *Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm.*, XIX, 331.

(**) Voir la note 26 à la fin du volume.

(***) *Journ. f. prakt. Chem.*, XCH, 477. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 440.

(****) *Journ. of the Chem. Soc.*, XV, 462. — *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXVIII, 455.

(*****), *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 107.

puis avec de l'alcool qu'on chasse à la fin avec de l'éther. Avant de peser on sèche à 100°. On précipite l'étain avec l'acide sulfhydrique (§ 126. 1. c.) dans le liquide contenant le fer. — La méthode bien conduite donne de bons résultats. Voir *Clasen (loc. cit.)*.

- 211 c. Dosage de l'arsenic dans l'étain métallique, suivant *Gay-Lussac (*)*. — On dissout le métal laminé ou en grenaille dans un mélange de 1 équiv. d'acide azotique et 9 équiv. d'acide chlorhydrique, à une douce chaleur. La dissolution se fait sans dégagement de gaz : il se forme du protochlorure d'étain et du chlorhydrate d'ammoniaque. L'arsenic reste sous forme de poudre. $AzO^3 + 9.HCl + 8Sn = 8.SnCl + AzH^4Cl + 5.HO$. Il ne faut pas, d'après cela, employer l'eau régale en proportion beaucoup plus grande que 1 équiv. d' AzO^3 et 9 équiv. de HCl pour 8 équiv. de métal.
- 212 d. Beaucoup d'étain d'avec peu d'antimoine et d'arsenic. — On traite l'alliage des trois métaux, réduit en poudre aussi fine que possible, par de l'acide chlorhydrique concentré dans un courant d'acide carbonique : tout l'étain se dissout à l'état de protochlorure. Une partie de l'arsenic et de l'antimoine se dégage à l'état d'hydrogène antimonié et arsénié, tandis que l'autre partie reste à l'état métallique, probablement en combinaison solide avec l'hydrogène. On fait passer le courant gazeux dans plusieurs tubes en U, contenant de l'acide azotique rouge fumant, exempt de chlore, qui oxyde l'arsenic et l'antimoine. La dissolution achevée, on étend le contenu du ballon avec de l'eau purgée d'air, on laisse déposer et, dans une portion mesurée du volume connu du liquide, on dose l'étain soit en poids, soit par les liqueurs titrées : on filtre le reste du liquide, on sèche dans un creuset en porcelaine le filtre avec son contenu bien lavé, on y ajoute le contenu des tubes en U qu'on évapore, et dans le résidu on sépare l'antimoine de l'arsenic suivant (201). Par précaution on traitera avec le fer suivant (210) une portion aliquote de la solution chlorhydrique, pour y chercher et y doser les petites quantités d'antimoine qui auraient pu accidentellement passer dans la solution chlorhydrique.
- 213 e. L'étain d'avec l'or. — On peut séparer l'or d'un grand excès d'étain en faisant bouillir l'alliage réduit en poudre fine avec de l'acide sulfurique faiblement étendu, auquel on ajoute avec précaution de l'acide chlorhydrique. L'étain se dissout à l'état de protochlorure. On chauffe jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à se volatiliser. Il se forme de l'oxyde d'étain qui se dissout dans l'acide sulfurique concentré, tandis que l'or reste. En ajoutant beaucoup d'eau, l'oxyde d'étain se dépose mélangé avec de l'or divisé, et le tout forme un dépôt rouge-pourpre. Enfin, en chauffant avec de l'acide chlorhydrique concentré, l'oxyde d'étain se redissout, tandis que l'or reste pur (*H. Rose ***).
- 214 f. Le platine d'avec l'or. — On traite par une solution de protochlorure de fer la dissolution dans l'eau régale, débarrassée autant que possible de son acide azotique par une évaporation convenable avec de l'acide chlorhydrique, et l'on dose l'or suivant le § 123. b. Dans le liquide filtré on précipite le platine par l'acide sulfhydrique, suivant le § 124. c.

(*) *Ann. de chim. et de phys.*, XXIII, 223.

** *Pogg. Ann.*, CXII, 172.

8. *Méthode fondée sur l'extraction de l'or par le mercure.*

Dosage de l'or dans le minerai de platine. — On traite quelques heures le minerai par de petites quantités de mercure pur bouillant, on décante, on recommence l'opération, on lave avec du mercure chaud, et l'on distille tout le mercure avec précaution. L'or reste (*Deville et Debray*). Il faut essayer le résidu. 215

9. *Méthode fondée sur la précipitation de certains métaux à l'état de sulfures par l'hyposulfite de soude.*

L'arsenic et l'antimoine d'avec l'étain. — On chauffe à l'ébullition la dissolution additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique, et l'on ajoute de l'hyposulfite de soude jusqu'à ce que le précipité ne soit plus orangé ou jaune, mais blanc, et que le liquide ait pris une teinte opaline, par suite du soufre éliminé. L'arsenic et l'antimoine sont complètement précipités, tandis que tout l'étain reste en dissolution (*Vohl* *). On dose les premiers, s'il n'y en a qu'un, suivant le § 125. 1. et le § 127. 4. Quand ils sont tous deux ensemble, on les sépare suivant (201) ou (204). Dans le liquide filtré on dose l'étain suivant le § 126. 1. c. — Il paraît que *Lensen* (**) a obtenu de bons résultats par ce procédé : j'ai pour mon compte été moins satisfait. Comme en l'absence d'acide chlorhydrique libre, l'étain est aussi précipité par l'hyposulfite de soude, la séparation ne peut avoir lieu avec succès qu'autant que l'acide chlorhydrique en présence empêchera la précipitation de l'étain, sans contrarier cependant celle de l'antimoine. 216

10. *Méthode fondée sur la précipitation de l'étain à l'état d'arséniate.*

L'étain d'avec l'arsenic. — Pour doser l'étain et l'arsenic dans le stannate de soude du commerce, qui renferme fréquemment beaucoup d'arséniate de soude, *Ed. Hæffely* (***) propose le moyen suivant. A un essai pesé on ajoute une quantité connue et en excès d'arséniate de soude, puis de l'acide azotique en excès et l'on fait bouillir : on filtre le précipité dont la composition est $2\text{SnO}_2 \cdot \text{ArO}_3 + 10\text{Aq}$: on le lave et on le calcine, ce qui le ramène à l'état de $2\text{SnO}_2 \cdot \text{ArO}_3$. Dans le liquide filtré on dose l'excès d'acide arsénique suivant le § 127. 2. Le précipité pesé donne la quantité d'oxyde d'étain : dans le précipité d'une part et dans le liquide filtré de l'autre, on a la quantité totale d'acide arsénique, qui donne celle du composé analysé en retranchant la quantité ajoutée pour l'analyse. 217

11. *Méthode fondée sur la précipitation de l'arsenic et de l'antimoine de l'hydrogène arsénié et de l'hydrogène antimonié.*

Pour doser les deux métaux dans un mélange de leurs combinaisons avec 218

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCXVI, 240.(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXIV, 118.(***) *Phil. Mag.*, X, 220.

l'hydrogène, on fait passer le gaz à travers une dissolution neutre d'azotate d'argent. L'hydrogène antimonifié donne de l'antimoniure d'argent, tandis que l'arsenic reste en dissolution, par suite de la réduction du sel d'argent qui le transforme en acide arsénieux. Ce procédé a été employé par *A. W. Hoffmann* (*) pour démontrer qualitativement la présence de l'arsenic et de l'antimoine. On peut l'appliquer au dosage des deux métaux réunis sous forme de composés hydrogénés. On sépare par filtration et on lave le précipité formé d'argent et d'antimoniure d'argent. On ajoute à la dissolution un léger excès d'acide chlorhydrique, on sépare par filtration le chlorure d'argent et l'on précipite le liquide filtré par l'acide sulfhydrique. Le précipité renferme l'arsenic à l'état de sulfure, mais avec un peu de sulfure d'antimoine, qu'il faudra séparer d'après (202) ou (207). Quant au précipité d'argent et d'antimoniure d'argent, on le chauffe avec de l'acide tartrique en y ajoutant très peu d'acide azotique et l'on dose l'antimoine suivant le § 125. 1.

Tous les moyens qu'on a proposés pour séparer l'antimoine et l'arsenic en dissolution, en se basant sur ce qui précède (ajouter à la solution du zinc et de l'acide chlorhydrique et recevoir le gaz dans la solution de nitrate d'argent, etc.), sont défectueux, parce qu'il se perd toujours un peu des composés hydrogénés gazeux et qu'en outre il reste toujours de l'antimoine et de l'arsenic à l'état de métal dans le flacon à dégagement.

12. Méthodes fondées sur le dosage volumétrique de chaque oxyde.

- 219 a. L'acide arsénieux d'avec l'acide arsénique. — Dans une portion de la substance, dans laquelle on a transformé tout l'arsenic en acide arsénique, on dose la quantité totale de celui-ci, suivant le § 127. 2.; dans une autre portion on dose l'acide arsénieux suivant le § 127. 5. a. On obtient l'acide arsénique par différence.
- 220 b. L'oxyde d'antimoine d'avec l'acide antimonique. — Dans une portion de la substance on dose tout l'antimoine suivant le § 125. 1., et dans une autre on dose l'oxyde suivant le § 125. 3. On a l'acide antimonique par différence.
- 221 c. Le protoxyde d'étain d'avec le bioxyde. — Après avoir transformé dans une portion de la substance, par digestion avec de l'eau de chlore ou tout autre moyen, le protoxyde ou le protochlorure en peroxyde ou en perchlorure, on dose tout l'étain suivant le § 126. 1. b.; dans une seconde portion, que l'on aura dissoute s'il le faut à l'aide de l'acide chlorhydrique dans un courant d'acide carbonique, on dose le protoxyde ou le protochlorure suivant le § 126. 2.

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXV, 287.

II. — SÉPARATION DES ACIDES ENTRE EUX.

Nous rappelons que dans les procédés suivants nous supposons en général que les acides sont à l'état libre, ou combinés avec les bases alcalines. Voir ce qui est dit plus haut, p. 453. Lorsque plusieurs acides doivent être dosés dans une même substance, très souvent on détermine les uns dans une portion de la matière, et les autres dans une autre. Dans ce qui va suivre, pour ne pas être entraîné trop loin, nous ne considérerons pas tous les cas possibles, mais seulement les plus importants et ceux qui peuvent se présenter le plus souvent.

PREMIER GROUPE.

ACIDE ARSÉNIEUX, ACIDE ARSÉNIQUE, ACIDE CHROMIQUE, ACIDE SULFURIQUE, ACIDE PHOSPHORIQUE, ACIDE BORIQUE, ACIDE OXALIQUE, ACIDE FLUORHYDRIQUE, ACIDE SILICIQUE, ACIDE CARBONIQUE.

§ 166.

1. L'acide arsénieux et l'acide arsénique d'avec tous les autres acides. — On précipite tout l'arsenic avec l'acide sulfhydrique dans la dissolution (§ 127. 4. a ou b.), et dans le liquide filtré on dose les autres acides. Il faut seulement se rappeler qu'en présence du peroxyde de fer, de l'acide chromique ou de toute autre substance décomposant l'acide sulfhydrique, le sulfure d'arsenic est mélangé avec du soufre. Bien entendu qu'on ne pourra doser l'acide sulfurique dans le liquide filtré, qu'autant qu'on aura évité l'action de l'air, dont l'oxygène fait toujours passer à l'état d'acide sulfurique un peu du soufre de l'acide sulfhydrique, et qu'il n'y aura pas non plus de composés oxygénés (comme par exemple d'acide chromique) dont la réduction peut aussi oxyder en partie le soufre de l'hydrogène sulfuré. Il vaudra donc mieux doser l'acide sulfurique, s'il y en a, dans une portion particulière de la substance, suivant le § 223. — L'acide arsénique peut encore se séparer des acides qui font avec la magnésie des sels solubles, par une précipitation à l'état d'arséniato-ammoniac-magnésien, suivant le § 127. 2.

2. L'acide sulfurique d'avec les autres acides (*).

a. D'avec les acides de l'arsenic, les acides phosphorique (**), borique, oxalique et carbonique.

On verse du chlorure de baryum dans la dissolution étendue et fortement

(*) Wohlwill a indiqué (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXIV, 183) la séparation de l'acide sulfurique d'avec l'acide sélénique.

(**) S'il y avait l'acide phosphorique à l'état d'acide métaphosphorique, il faudrait d'abord le ramener à l'état d'acide orthophosphorique en fondant avec un carbonate alcalin.

acidulée avec de l'acide chlorhydrique, et l'on sépare par filtration le sulfate de baryte, qu'on dosera suivant le § 132 : dans le liquide filtré sont les autres acides. — S'il y a des acides avec lesquels la baryte fait des sels insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides, le sulfate de baryte les entraîne facilement et en quantité d'autant plus grande qu'on aura laissé plus longtemps déposer ; cela arrive surtout avec l'oxalate et le tartrate de baryte et les sels de baryte d'autres acides organiques (*H. Rose*). Dans ces cas, je conseille de laisser après le lavage digérer le précipité de baryte avec une dissolution de bicarbonate de soude dans un entonnoir fermé en bas par un bouchon, puis ensuite avec de l'eau, avec de l'acide chlorhydrique étendu, et de laver de nouveau avec de l'eau. — Chaque fois en outre il faudra essayer la pureté du sulfate de baryte, après la pesée, suivant le § 132. 1. — Dans les liquides séparés par filtration du sulfate de baryte et renfermant les autres acides, on peut doser ces derniers, comme il est dit dans la quatrième partie, en n'oubliant pas d'éliminer d'abord l'excès de chlorure de baryum ajouté. On préférera cependant doser les autres acides dans un nouvel essai de la substance, ce qui est du reste nécessaire quand il s'agit de doser l'acide carbonique en présence de l'acide sulfurique.

b. D'avec l'acide fluorhydrique.

- 224 α. Si l'on a une solution aqueuse d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique, tous deux libres, le mieux est de déterminer dans une première portion l'acidité totale avec la solution titrée de soude (§ 215), et dans une autre portion de mesurer l'acide sulfurique d'après le § 132. I. 1. On conclut l'acide fluorhydrique par différence. Il faudra purifier le sulfate de baryte en le fondant avec du carbonate de soude (voir p. 330).
- 225 β. S'il s'agit de doser les deux acides dans des minéraux ou d'autres substances solides renfermant des sulfates associés à des fluorures, le meilleur moyen d'arriver au but, si le fluorure est décomposable par l'acide sulfurique, c'est de doser le fluor dans une portion d'après le § 138. 3. a. Ensuite on fond une seconde portion avec quatre fois son poids de carbonate de soude (ce qui décompose complètement les sulfates et plus ou moins complètement les fluorures). On reprend la masse fondue avec de l'eau, on filtre, on acidifie avec l'acide chlorhydrique et l'on précipite avec le chlorure de baryum. Le sulfate de baryte ainsi obtenu est souvent mélangé avec du fluorure de baryum, aussi est-il indispensable de le purifier en le fondant avec du carbonate de soude (p. 330).
- 226 γ. Lorsque les deux acides sont sous forme de sels alcalins, on peut bien les séparer en ajoutant, s'il le faut, encore un peu de carbonate de soude à la solution et en précipitant le fluor suivant le § 138. I., avec la précaution que le chlorure de calcium ne soit ajouté qu'en très petit excès. L'acide sulfurique se trouve, pour la plus grande partie, dans le liquide séparé par filtration du carbonate de chaux et du fluorure de calcium, et pour le reste, une très petite portion, dans la dissolution d'acétate de chaux séparée par filtration du fluorure de calcium. On le précipite, dans ces deux liqueurs acidifiées, au moyen du chlorure de baryum, et on le dose suivant le § 132. I. 1. (*H. Rose*).

δ. Les composés insolubles seront désagrégés en les fondant avec 6 parties du mélange de carbonate de potasse et du carbonate de soude, plus 2 parties d'acide silicique. La masse refroidie est reprise par l'eau : on ajoute du carbonate d'ammoniaque à la dissolution; on chauffe en remplaçant le carbonate d'ammoniaque qui part par volatilisation, on filtre l'hydrate de silice qui se dépose, on le lave avec de l'eau contenant du carbonate d'ammoniaque : pour achever de précipiter toute la silice, on ajoute une solution d'oxyde de zinc dans l'ammoniaque, on évapore jusqu'à ce que toute l'ammoniaque soit chassée, on filtre et l'on achève alors suivant γ. — Pour plus de sûreté, on essayera si le précipité renfermant l'oxyde de zinc ne contient pas aussi de l'acide sulfurique. 227

c. D'avec l'acide chromique.

On fait bouillir la combinaison solide avec de l'acide chlorhydrique concentré (p. 521. β.) et l'on déduit la quantité d'acide chromique de la quantité de chlore mis en liberté. On enlève un peu d'acidité à la liqueur avec de l'ammoniaque, on étend d'eau et l'on précipite l'acide sulfurique en faisant bouillir longtemps avec du chlorure de baryum. Comme le sulfate de baryte ainsi obtenu renferme de l'oxyde de chrome (*H. Rose*), il faut le fondre avec du carbonate de soude, etc. (voir le § 132. I. 1.). 228

d. D'avec l'acide hydrofluosilicique.

On précipite d'abord l'acide hydrofluosilicique à l'état de fluosiliciure de potassium d'après le § 133, et dans le liquide filtré l'acide sulfurique par la baryte. 229

e. D'avec l'acide silicique. Voir (242).

3. L'acide phosphorique d'avec les autres acides.

a. D'avec les acides de l'arsenic (222); d'avec l'acide sulfurique (223); d'avec l'acide silicique (242). 250

b. D'avec l'acide chromique.

On précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien avec l'azotate de magnésie, après addition d'azotate d'ammoniaque et d'ammoniaque. Dans le liquide filtré on dose l'acide chromique d'après le § 130. I. a. β., ou I. b.

c. D'avec l'acide borique.

On précipite l'acide phosphorique avec une dissolution de chlorure de magnésium et de chlorhydrate d'ammoniaque (§ 134. b. α.), on dissout le précipité bien lavé dans l'acide chlorhydrique, on le reprécipite par de l'ammoniaque, après addition d'un peu de chlorure de magnésium et d'ammoniaque, et l'on détermine l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate de magnésie. — Dans le liquide filtré on dose l'acide borique sous forme de borate de magnésie suivant le § 136. I. 1. δ. 251

d. D'avec l'acide oxalique.

α. S'il faut doser les deux acides dans un même essai, on ajoute à la dis- 252

solution aqueuse un excès de chlorure double d'or et de sodium, on chauffe, et l'on détermine la quantité d'acide oxalique d'après l'or réduit (§ 137. c.). Dans le liquide filtré on élimine d'abord l'excès d'or par l'acide sulfhydrique et l'on précipite l'acide phosphorique avec le mélange de chlorure de magnésium et de chlorhydrate d'ammoniaque.

- 233 β. Si l'on a assez de matière, on dose dans une portion l'acide oxalique suivant le § 137. b. ou d., et dans une autre l'acide phosphorique. Si la substance est soluble dans l'eau, on peut, si la quantité d'acide oxalique est minime, précipiter immédiatement avec le sulfate de magnésie en présence du sel ammoniac et de l'ammoniaque; autrement on chauffe la substance au rouge avec le mélange des carbonates alcalins, ce qui détruit l'acide oxalique, et l'on dose l'acide phosphorique dans le résidu dissous dans l'acide acétique (§ 134. I. b. β.).

e. Les phosphates d'avec les fluorures.

- 234 α. Les phosphates et les fluorures métalliques s'accompagnent fréquemment dans les minéraux. Par exemple dans l'analyse de tous les phosphorites on a à doser des quantités relativement faibles de fluor, en présence de beaucoup d'acide phosphorique et souvent avec des bases, telles que l'alumine et le peroxyde de fer, qui rendent la séparation des deux acides encore plus difficile. Suivant mes propres expériences (*), dans des cas pareils on arrive le plus souvent au but, en mesurant dans une portion de substance le fluor sous forme de fluorure de silicium d'après le § 138. II. 5. a. et en dosant l'acide phosphorique dans un autre essai. Quant au premier dosage, on n'oubliera pas que, dans le cas où la substance renfermerait des carbonates, il faut d'abord chasser tout l'acide carbonique. Pour cela on chauffe avec de l'eau un poids connu de la matière réduite en poudre fine, on ajoute de l'acide acétique jusqu'à léger excès, et aussi de l'acétate de chaux, dans le cas où par hasard le fluor se trouverait à l'état de fluorure soluble dans l'eau. Après avoir évaporé à siccité au bain-marie, on reprend le résidu par l'eau, on filtre, on lave avec de l'eau la partie insoluble, on la dessèche, on la sépare aussi complètement que possible du papier du filtre, on y ajoute les cendres du filtre, on pèse : on essaye sur une portion pesée, chauffée avec de l'acide chlorhydrique, si tout l'acide carbonique a été chassé. Quant au dosage de l'acide phosphorique, on dissout la matière réduite en poudre fine dans l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité au bain-marie, on humecte le résidu avec un peu d'acide chlorhydrique, on ajoute de l'acide azotique, on chauffe, on étend d'eau, on filtre, on évapore à siccité le liquide filtré avec les eaux de lavage, on dissout le résidu dans l'acide azotique et dans la solution on dose l'acide phosphorique avec le molybdate d'ammoniaque (§ 134. I. b. β.).
- 235 β. Si l'on a en dissolution aqueuse un phosphate alcalin avec un fluorure alcalin, on précipite l'acide phosphorique suivant le § 135. II. d. β. à l'état de phosphate d'argent ou suivant le § 135. II. k. sous forme de phosphate de protoxyde de mercure. Tout le fluorure alcalin se trouve dans le liquide filtré. Si l'on a fait la séparation avec le sel d'argent, on enlève l'argent

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 190 et VI, 403.

dans la liqueur filtrée avec le chlorure de sodium et l'on dose alors le fluor sous forme de fluorure de calcium, d'après le § 138. I.

Si l'on précipite l'acide phosphorique avec l'azotate de protoxyde de mercure, il ne faut pas faire usage de vase en verre ou en porcelaine, parce que la liqueur est toujours acide. On élimine le mercure dans le liquide filtré en neutralisant par le carbonate de soude et en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique sans filtration préalable, on sépare ensuite par filtration le sulfure de mercure et l'on dose dans la liqueur le fluor sous forme de fluorure de calcium (§ 138. I.) (*H. Rose*).

γ. Quant aux substances insolubles dans l'eau et indécomposables par les acides, on les fond avec du carbonate de soude et de l'acide silicique comme en (227), on traite la masse fondue par l'eau et la solution par le carbonate d'ammoniaque; de cette façon on dissout en combinaison avec les alcalis tout le fluor et tout ou partie seulement de l'acide phosphorique. On opère avec la partie dissoute comme il est indiqué en (255) et dans le résidu insoluble on recherche d'après (254) l'acide phosphorique qui pourrait s'y trouver. 256

δ. Dans les composés décomposables par les acides on peut, suivant les circonstances, doser indirectement le fluor. On dissout dans l'acide chlorhydrique, on évapore avec un léger excès d'acide sulfurique jusqu'à ce que tout l'acide fluorhydrique soit chassé (on ne doit pas chauffer au point de volatiliser de l'acide sulfurique, car alors il pourrait se perdre un peu d'acide phosphorique); dans le résidu on dose l'acide phosphorique d'une part et les oxydes de l'autre. Si maintenant on connaît le rapport entre l'acide phosphorique et les bases dans la substance analysée, on peut calculer la quantité de fluor d'après l'excès des bases trouvées, car l'oxygène de celles-ci est équivalent au fluor cherché. — Il faut naturellement qu'il n'y ait pas d'autres acides, ou qu'on les ait déterminés dans une portion à part de la substance. 257

4. L'acide fluorhydrique d'avec les autres acides.

a. Les fluorures métalliques d'avec les borates.

On additionne d'un peu de carbonate de soude la dissolution dans laquelle on suppose un borate alcalin avec un fluorure alcalin, et l'on ajoute un excès d'acétate de chaux. Il se forme un précipité qui renferme tout le fluor à l'état de fluorure de calcium, et en outre du carbonate et un peu de borate de chaux, la plus grande partie de ce dernier ayant été redissoute par l'excès de sel de chaux. Pour doser dans le précipité le fluorure de calcium, on le traite exactement suivant le § 138. I. La petite quantité d'acide borique qui était dans le précipité se trouve par là volatilisée en partie, en partie dissoute dans l'eau avec laquelle on traite la masse évaporée avec de l'acide acétique. — Il faut donc, d'après cela, doser l'acide borique dans une portion spéciale en suivant le § 136. I. 2. (*Stromeyer* *). 258

b. Les fluorures d'avec l'acide silicique et les silicates.

Beaucoup de silicates naturels contiennent des fluorures : il faut donc

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, C. 91.

faire attention de ne pas laisser échapper ces derniers dans l'analyse des minéraux.

Si les silicates fluorifères sont décomposables par les acides (ce qui n'est que rarement le cas) et si l'on sépare la silice par évaporation, tout le fluor peut se volatiliser.

239 *α*. Méthode de Berzelius. — On fond au rouge vif et assez longtemps la matière réduite en poudre fine, mélangée avec 4 p. de carbonate de soude, on reprend la masse par l'eau avec laquelle on la fait bouillir, on filtre, on lave d'abord avec de l'eau bouillante, puis avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque. On a ainsi en dissolution tout le fluor à l'état de fluorure de sodium, et de plus du carbonate, du silicate et de l'aluminate de soude. On ajoute à cette solution du carbonate d'ammoniaque, et l'on chauffe en remplaçant le carbonate d'ammoniaque qui se vaporise. On sépare par filtration le précipité d'acide silicique hydraté et d'alumine hydratée qui se forme, et on le lave avec du carbonate d'ammoniaque. Pour enlever la dernière trace de silice hydratée dans la solution, on ajoute au liquide filtré une dissolution d'oxyde de zinc dans l'ammoniaque, on évapore jusqu'à ce que toute l'ammoniaque soit chassée et l'on sépare par filtration le précipité formé d'oxyde de zinc hydraté et de silicate de zinc (*). Dans ce précipité on dose la silice en le dissolvant dans l'acide azotique, évaporant la solution à siccité reprenant le résidu par l'acide azotique et recueillant sur le filtre la silice séparée. Dans le liquide filtré alcalin on dose le fluor à l'état de fluorure de calcium suivant le § 138. I. — Enfin pour avoir la silice, on traite par l'acide chlorhydrique, suivant le § 140. II. a., le résidu insoluble dans l'eau et le précipité obtenu par le carbonate d'ammoniaque.

240 *β*. Si des substances facilement décomposables par l'acide sulfurique renferment des fluorures avec des silicates et de la silice, on peut dans une portion ne doser que l'acide silicique suivant (239), et dans une autre portion, suivant le § 138. II. 3. a., éliminer le fluor à l'état de fluorure de silicium que l'on mesurera.

c. Les *fluorures métalliques*, les *silicates* et les *phosphates* les uns d'avec les autres.

241 Les composés de cette sorte, qu'on rencontre assez fréquemment dans la nature, seront décomposés suivant (239). Toutefois il ne faut pas compter toujours sur une complète décomposition des phosphates, car le phosphate de chaux, par exemple, n'est décomposé que partiellement par le carbonate de soude fondu. — Après avoir séparé la silice par le carbonate d'ammoniaque et la solution ammoniacale d'oxyde de zinc, on a une liqueur dont on fait un volume déterminé : on en essaye une portion avec la solution azotique d'acide molybdique pour savoir s'il y a de l'acide phosphorique. Si ce dernier ne s'y trouve pas, on dose le fluor à l'état de fluorure de calcium dans le reste du liquide (§ 138. I.). Mais s'il y a de l'acide phosphorique,

(*) Le traitement par le carbonate d'ammoniaque sépare tout l'acide silicique dans le liquide filtré, de sorte que l'addition de l'oxyde de zinc et de l'ammoniaque, comme le recommandait *Berzelius*, et plus tard *Regnault*, paraît tout à fait inutile (*H. Rose*).

on traite le reste mesuré du liquide suivant (235). Dans le résidu du traitement primitif de la substance et dans le précipité formé par le carbonate d'ammoniaque, on dose la majeure partie de l'acide silicique et de l'acide phosphorique et les bases ; — dans le précipité fourni par la solution ammoniacale d'oxyde de zinc on mesure le reste de la silice, et dans la liqueur séparée par filtration de ce précipité on dose la proportion d'acide phosphorique précipitée par l'oxyde de zinc.

Comme l'acide phosphorique se rencontre dans une foule de cas, il est bon, surtout quand il est en petite quantité, d'en faire un dosage direct dans une autre portion de la substance. Pour cela on décompose le silicate par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide chlorhydrique (page 389), on ajoute une quantité suffisante, mais pas trop grande, d'acide sulfurique, et l'on évapore jusqu'à ce que tout le fluor soit chassé sous forme de fluorure de silicium et d'acide fluorhydrique. Il ne faut pas chauffer jusqu'aux vapeurs d'acide sulfurique, dans la crainte de perdre de l'acide phosphorique. On reprend le résidu par l'acide azotique, on étend d'eau, on filtre, et dans la liqueur filtrée on précipite l'acide phosphorique avec l'acide molybdique.

Si la substance est facilement décomposable par l'acide sulfurique, on peut chasser le fluor à l'état de fluorure de silicium et le doser suivant le § 138. II. 3. a.

5. L'acide silicique d'avec tous les autres acides.

a. *Dans les composés désagrégés par l'acide chlorhydrique.* — On fait digérer plus ou moins longtemps la substance avec de l'acide chlorhydrique ou azotique, on évapore à siccité au bain-marie, à une température pas trop élevée (§ 140. II. a.) : suivant les circonstances on reprend le résidu par l'eau, l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique, on sépare par filtration la silice éliminée et l'on dose les autres acides dans le liquide filtré. — Il ne faudra pas perdre de vue les points suivants :

242

α. La méthode ne peut pas s'appliquer en présence des borates ou des fluorures : on procédera alors comme il est dit au n° (245).

β. En présence de l'acide phosphorique, l'acide silicique en retient toujours une portion qu'on ne peut pas enlever par des lavages avec de l'eau acide (H. Rose, W. Skey *). Alors on lave longtemps la silice avec de l'eau ammoniacale, ce qui élimine presque tout l'acide phosphorique. On évapore à siccité l'eau de lavage additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, on dissout dans l'eau en ajoutant un peu d'acide azotique, on sépare par filtration le peu de silice que l'ammoniaque avait dissoute et dans le liquide on dose le reste de l'acide phosphorique.

b. *Dans les composés non attaqués par l'acide chlorhydrique.* — On désagrège la substance en la faisant fondre avec les carbonates mélangés de potasse et de soude, et l'on traite le résidu soit immédiatement par l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique étendu, pour opérer suivant (242) avec

245

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 70.

La solution (pas applicable en présence du fluor ou de l'acide borique) : ou bien, dans le liquide obtenu en faisant bouillir le résidu avec de l'eau, on précipite la silice passée en solution en faisant bouillir avec du carbonate d'ammoniaque et dans le liquide filtré on sépare les dernières traces de silice avec la solution ammoniacale d'oxyde de zinc suivant (259).

La silice se trouve alors partie dans le résidu insoluble dans l'eau, partie dans le précipité formé par le carbonate d'ammoniaque, partie enfin dans le précipité fourni par l'oxyde de zinc. On la sépare de ces précipités d'après le § 140. II. a. — Tout le fluor et l'acide borique se trouvent dans le dernier liquide alcalin filtré (259) : — quant à l'acide phosphorique, nous renvoyons au n° (244). — La majeure partie de l'acide sulfurique se trouve dans le dernier liquide alcalin filtré : mais par précaution il sera bon de le chercher dans les liquides acides séparés par filtration d'avec l'acide silicique.

8. L'acide carbonique d'avec tous les autres acides.

144 Comme l'acide carbonique est chassé lorsqu'on chauffe ses sels avec des acides plus forts, la présence des carbonates n'a aucune influence sur le dosage de la plupart des autres acides, et comme on peut d'autre part doser cet acide par la perte de poids ou en absorbant le gaz éliminé, la présence des sels à acides non volatils ne gêne en rien la détermination de l'acide carbonique. Si donc on a des combinaisons formées de carbonates, de sulfates, de phosphates, etc., on peut doser dans une portion l'acide carbonique et dans une autre les autres acides, ou bien faire les deux dosages avec le même essai. Dans ce dernier cas on opérera de préférence suivant la page 378. e. ou page 361. g., et l'on déterminera les autres acides dans la dissolution qui reste dans le ballon à décomposition. — Si l'on a des fluorures avec des carbonates, il faut avoir bien soin de ne pas chasser l'acide carbonique par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, car une partie de l'acide fluorhydrique mis en liberté se dégagerait avec l'acide carbonique : on fera usage d'un acide fixe faible, soit l'acide tartrique, soit l'acide citrique. — Si, comme cela arrive parfois dans les analyses, on a dans un précipité du carbonate de chaux et du fluorure de calcium, on les sépare en traitant le mélange par de l'acide acétique, évaporant à siccité et reprenant le résidu par l'eau ; l'acétate de chaux provenant du carbonate se dissout, le fluorure de calcium reste.

DEUXIÈME GROUPE.

ACIDE CHLORHYDRIQUE, ACIDE BROMHYDRIQUE, ACIDE IODHYDRIQUE, ACIDE
CYANHYDRIQUE, ACIDE SULFHYDRIQUE.

I. Séparation des acides du deuxième groupe d'avec ceux du premier

§ 167.

a. Tous les acides du deuxième groupe d'avec ceux du premier.

45 La dissolution étendue étant additionnée d'acide azotique, on y verse de

l'azotate d'argent en excès et l'on sépare par filtration les composés insolubles d'argent avec le chlore, le brome, l'iode, etc. Dans la liqueur restent tous les acides du premier groupe, parce que leurs sels d'argent sont solubles dans l'eau ou dans l'acide azotique. — L'acide carbonique, dans tous les cas, exige un dosage particulier qu'on peut faire suivant le § 139. d. e. ou g. Dans le cas où l'on applique la méthode d. ou g., il ne faut pas oublier ce qui a été dit à la page 375.

b. *Chacun des acides du deuxième groupe d'avec chacun de ceux du premier.*

Comme il est souvent incommode, pour séparer ultérieurement les acides du deuxième groupe, de les mettre sous la forme de composés d'argent insolubles, on abandonne souvent la marche générale pour doser séparément les acides de chaque groupe. Si l'on a assez de matière, on détermine les divers acides sulfurique, phosphorique, le chlore, etc., dans des portions distinctes.

Parmi toutes les combinaisons que l'on pourrait imaginer, nous nous bornerons aux suivantes, qui nous semblent les plus essentielles.

1. L'acide sulfurique se sépare facilement du chlore, du brome, de l'iode et du cyanogène par une précipitation à l'état de sel de baryte : s'il fallait doser les acides du deuxième groupe dans le même essai, on ferait usage d'azotate ou d'acétate de baryte. — On ne peut pas doser de cette façon l'acide sulfurique en présence de l'acide sulfhydrique, parce qu'une portion du soufre de l'acide sulfhydrique s'oxyde au contact de l'air et fournit de l'acide sulfurique. J'ai reconnu que l'erreur provenant de là peut être fort considérable (*). Pour l'éviter on précipite d'abord l'acide sulfhydrique par le chlorure de cuivre, puis on dose l'acide sulfurique dans le liquide filtré, — ou bien on transforme complètement l'acide sulfhydrique en acide sulfurique au moyen du chlore ou du brome, et on le retranche de la quantité totale de ce dernier acide. Dans d'autres cas, il vaudra mieux chasser l'acide sulfhydrique en chauffant avec de l'acide chlorhydrique suivant la page 454 c. et doser l'acide sulfurique dans la dissolution restante.

2. On précipite l'acide phosphorique avec l'azotate de magnésie et l'ammoniaque après addition d'azotate d'ammoniaque ; — l'acide oxalique par l'azotate de chaux : dans le liquide filtré on trouvera le chlore, le brome, l'iode, etc.

3. Chlorures dans les silicates. — Pour doser le chlore dans les silicates il y a bien des choses à considérer : — a.) s'ils se dissolvent dans l'acide azotique étendu, on précipite directement (sans chauffer) avec de l'azotate d'argent la dissolution fortement étendue ; on enlève dans le liquide filtré l'excès d'argent avec l'acide chlorhydrique étendu (sans chauffer) et l'on sépare la silice comme à l'ordinaire ; — b.) si par l'action de l'acide azotique les silicates deviennent gélatineux, on étend d'eau, on laisse déposer, on filtre, on lave la silice déposée et l'on traite le liquide filtré comme en a. ; — c.) si les silicates ne sont pas décomposés par l'acide azotique, on les

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXX, 9.

mélange avec les carbonates de potasse et de soude, on humecte la masse avec de l'eau, on la dessèche dans le creuset, on fait fondre, on fait bouillir avec de l'eau, on élimine la silice dissoute avec du carbonate d'ammoniaque et l'oxyde de zinc dissous dans l'ammoniaque (259), puis après addition d'acide azotique on précipite par l'azotate d'argent; — d.) si les silicates sont facilement décomposés par les acides, on peut y mesurer le chlore en les chauffant avec de l'acide sulfurique de concentration moyenne et en recevant l'acide chlorhydrique expulsé dans deux récipients successifs dont le premier contient de l'eau et le second de l'eau ammoniacale. Pendant l'opération on fait passer un courant d'air dans l'appareil et l'on chauffe jusqu'à ce qu'il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide sulfurique. Outre ce qu'il faut pour établir le courant d'air, on pourra disposer l'appareil comme celui de la figure 78 (page 190). (*H. Rose.*) Dans les récipients on dose l'acide chlorhydrique suivant le § 141. a. — Comme dans les procédés a.) et b.) le chlorure d'argent obtenu pourrait contenir de la silice, on le soumettra, après l'avoir pesé, à l'action réductrice d'un courant d'hydrogène au rouge et l'on traitera le résidu par l'acide azotique. La silice restera.

- 250 4. Chlorures en présence des fluorures. — S'ils sont tous deux en dissolution aqueuse, on peut opérer suivant (245); mais il est plus commode de précipiter le fluor avec l'azotate de chaux; et dans le liquide filtré le chlore avec la solution d'argent. — On fond les composés insolubles avec le carbonate de soude et l'acide silicique, et l'on opère comme en (251).
- 251 5. Le chlore en présence du fluor dans les silicates. — On opère suivant (259). On sature presque complètement avec de l'acide azotique le liquide filtré alcalin, on précipite avec l'azotate de chaux, on sépare d'après (244) le fluorure de calcium d'avec le carbonate de chaux, et dans le liquide filtré on précipite le chlore avec la dissolution d'argent.
- 252 6. Les sulfures métalliques dans les silicates. — Si la combinaison est décomposable par les acides, on la traite en poudre très-fine par l'acide azotique fumant exempt d'acide sulfurique (§ 148. II. 2. a.) ou avec de l'acide azotique de faible concentration dans un tube fermé à la température de 120 à 150 (*). Quand tout le soufre est oxydé, on chasse avec de l'eau dans une capsule en porcelaine le contenu du ballon ou du tube, on évapore au bain-marie, on traite par l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique, on étend d'eau, on sépare l'acide silicique par filtration et dans le liquide on dose l'acide sulfurique. — Si la substance n'est pas décomposable par les acides, on la fond avec 4 p. de carbonate de soude et 1 p. de salpêtre, on fait bouillir la masse fondue avec de l'eau, on élimine la silice dissoute dans le liquide filtré en l'évaporant avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique et l'on achève comme il est dit plus haut.
- 253 7. Les sulfures d'avec les carbonates. — S'il s'agit de doser le soufre dans les sulfures métalliques facilement décomposables par les acides (par exemple dans le sulfure de calcium) en présence de l'acide carbonique, on décompose la substance en la chauffant avec de l'acide chlor-

(*) *Carius.* Voir dosage du soufre dans les matières organiques.

hydrique, on dessèche d'abord le mélange d'acide sulfhydrique et d'acide carbonique, on retient l'hydrogène sulfuré en faisant passer les gaz dans un tube rempli de pierre ponce imprégnée de sulfate de cuivre (page 425) et enfin on arrête l'acide carbonique dans un second tube contenant de la chaux sodée (page 378). Dans le chapitre des Spécialités nous développerons ce procédé au sujet de l'analyse des soudes brutes.

APPENDICE : *Analyse des composés renfermant des sulfures alcalins, des carbonates, des sulfates et des hyposulfites.*

§ 168.

La méthode suivante a été appliquée pour la première fois par *G. Werther* (*) à l'analyse du résidu de la combustion de la poudre. *N. Fedorow* (**) a montré que la première méthode indiquée renfermait une cause d'erreur. On en a tenu compte dans ce qui suit :

254

Sur la substance à analyser, on verse de l'eau dans laquelle on a mis en suspension du carbonate de cadmium (***), puis on agite fréquemment le tout placé dans un vase fermé. Le sulfure alcalin est complètement décomposé par le carbonate de cadmium. Le précipité jaune est séparé par filtration et traité par l'acide acétique (non pas par l'acide chlorhydrique). Le carbonate de cadmium se dissout, tandis que le sulfure reste. On oxyde ce dernier avec du chlorate de potasse et de l'acide azotique (page 432) ou avec du brome (page 452), et l'on précipite avec le chlorure de baryum l'acide sulfurique formé par le sulfure.

On chauffe la liqueur séparée par filtration du sulfure de cadmium et on y ajoute une dissolution d'azotate neutre d'argent. Le précipité formé de carbonate et du sulfure d'argent ($\text{KO}, \text{S}^2\text{O}^3 + \text{AgO}, \text{AzO}^5 + \text{HO} = \text{KO}, \text{SO}^5 + \text{AgS} + \text{AzO}^5, \text{HO}$) est filtré et lavé avec de l'eau chargée d'acide carbonique : on le débarrasse du carbonate d'argent au moyen de l'ammoniaque et dans la dissolution ammoniacale acidulée préalablement avec l'acide azotique, on précipite l'argent avec le chlorure de sodium. Chaque équivalent de chlorure d'argent ainsi obtenu correspond à 1 équiv. de carbonate (****). On dissout le sulfure d'argent dans de l'acide azotique étendu bouillant, on dose dans la solution l'argent à l'état de chlorure et on calcule d'après lui la quantité d'hyposulfite, en remarquant que 1 équiv. AgCl correspond à 2 équiv. de soufre dans l'acide hyposulfureux, par conséquent à 1 équiv. d'hyposulfite ($\text{KO}, \text{S}^2\text{O}^3$).

Dans la liqueur débarrassée par filtration du sulfure et du carbonate d'argent, on enlève d'abord l'excès d'argent par l'acide chlorhydrique, puis

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LV, 22.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 127.

(***) Pour obtenir le carbonate de cadmium exempt d'alcalis, il faut le précipiter avec le carbonate d'ammoniaque.

(****) De la quantité obtenue il faut retrancher une quantité équivalente au sulfure trouvé ($\text{KS} + \text{CdO}, \text{CO}^2 = \text{CdS} + \text{KO}, \text{CO}^2$), mais il faut ajouter une quantité équivalente au sulfure d'argent, car chaque équivalent de sulfure d'argent venant de l'hyposulfite d'argent, il y a un équivalent d'acide azotique produit, HOAzO^5 , qui décompose un équivalent de carbonate d'argent. C'est cette correction qui était passée inaperçue dans la première manière d'opérer de *Werther*.

on précipite l'acide sulfurique par un sel de baryte. Il faut naturellement retrancher de la quantité que l'on trouve de ce dernier acide, celle qui correspond à l'acide hyposulfureux, par conséquent 0,28 p. en poids d'acide sulfurique pour 1 p. en poids de chlorure d'argent provenant du sulfure. Le reste donne la quantité d'acide sulfurique que contient réellement la substance.

En dosant l'alcali à l'état de sulfate d'après le § 97 ou le § 98 dans le liquide séparé par filtration du sulfate de baryte, on aura un contrôle de l'analyse.

Voir aussi l'analyse de la soude brute et des lessives des résidus de soude, dans le chapitre des Spécialités.

II. Séparation des acides du deuxième groupe entre eux.

§ 169.

1. L'acide chlorhydrique d'avec l'acide bromhydrique.

On ne connaît pas de méthode exacte pour séparer le chlore d'avec le brome, de façon qu'on puisse les doser chacun en poids (tout ce qu'on a proposé laisse à désirer) : il faut toujours avoir recours à un moyen indirect.

255 a. On précipite avec l'azotate d'argent, on lave le précipité, on fait passer le précipité dans une capsule en porcelaine avec la fiole à jet, on épuise le filtre avec de l'ammoniaque chaude, on laisse l'ammoniaque s'évaporer dans un creuset de porcelaine pesé, on y ajoute la portion principale du précipité, on fond et l'on pèse. Ensuite on met une portion du mélange de chlorure et de bromure d'argent dans un léger tube à boule en verre peu fusible et que l'on a pesé. Pour faire cela, le mieux est de refondre le mélange des sels dans le creuset et d'en couler une portion dans le tube. On fond le tout dans la boule, on laisse refroidir et l'on pèse. On a donc le poids total du tube et le poids des sels introduits. Il faut faire les pesées aussi exactement que possible. On fait ensuite passer dans le tube un courant très lent de gaz chlore pur et sec, on chauffe le contenu de la boule à fusion et l'on secoue de temps en temps la matière fondue. Au bout de vingt minutes environ on détache le tube à boule, on le laisse refroidir, on l'incline pour que l'air chasse le chlore, on pèse; on fait encore passer du chlore pendant dix minutes et l'on pèse de nouveau. L'expérience est terminée si les deux pesées sont d'accord : s'il y avait une différence de poids, il faudrait recommencer l'opération une troisième fois. La différence de poids multipliée par 4,22297 ou en nombre rond par 4,225 donne le poids de bromure d'argent décomposé par le chlore. Voir plus bas (§ 200) l'explication du calcul.

Cette méthode donne des résultats très exacts si la quantité de brome n'est pas trop faible : mais il n'en est plus de même s'il n'y a que des traces de brome dans de grandes quantités de chlorure, comme cela arrive dans les eaux mères des marais salants. — Pour qu'on puisse opérer dans ce cas, il faut chercher à obtenir une combinaison d'argent renfermant tout le brome et seulement une petite portion du chlore. On y parvient de

plusieurs manières et l'on comprend qu'alors, pour doser le chlore, il faut précipiter complètement avec l'argent une portion de la substance et re-trancher du précipité total le bromure d'argent trouvé.

α. Après avoir ajouté un léger excès de carbonate de soude et sans séparer par filtration le précipité qui pourrait se former, on évapore le liquide à siccité, on épuise le résidu par de l'alcool absolu chaud et l'on évapore, après addition d'une goutte de lessive de soude, le liquide alcoolique qui renferme tout le bromure et seulement une faible portion du chlorure : on acidule avec de l'acide azotique la dissolution aqueuse du résidu et l'on précipite avec la solution d'argent.

β. Suivant *Fehling* (*). Dans la dissolution froide on verse une quantité d'azotate d'argent tout à fait insuffisante pour produire la précipitation complète et l'on agite fortement, puis on laisse assez longtemps le précipité en contact avec le liquide en agitant fréquemment. On obtient ainsi un précipité qui renferme tout le brome, en admettant bien entendu que la quantité d'argent ait été suffisante pour le brome contenu dans la substance. 256

Fehling cite les nombres suivants :

Si le liquide renferme 1 p. de brome pour 1000 de chlore, on emploie $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{6}$ de la quantité d'azotate d'argent nécessaire pour la précipitation complète; s'il y a 1 de brome pour 10 000 de chlore, on ne prend que $\frac{1}{10}$: il suffira de $\frac{1}{30}$ pour 50 000 de chlore avec 1 de brome et $\frac{1}{60}$ pour 100 000 de chlore avec 1 de brome.

Il faudra parfaitement laver le précipité avant de le sécher, de le calciner et de le peser. On traite ensuite par le chlore comme plus haut.

γ. *Marchand* a un peu modifié la méthode de *Fehling*. Il réduit par le zinc le mélange de chlorure et de bromure d'argent obtenu par une précipitation fractionnée; il décompose par le carbonate de soude la dissolution de chlorure et de bromure de zinc, il évapore à siccité et traite le résidu par l'alcool absolu (ce qui dissout tout le bromure de sodium et fort peu de chlorure); il évapore la dissolution à siccité, reprend le résidu par l'eau, précipite de nouveau par l'azotate d'argent et soumet une portion du précipité pesé au traitement par le chlore. 257

δ. Si dans un ballon à distillation on chauffe modérément avec de l'acide chlorhydrique et du peroxyde de manganèse un liquide contenant un chlorure et un peu de bromure, tout le brome passe d'abord, puis ensuite seulement vient le chlore. *Mohr* (**) fonde sur ce fait la méthode suivante pour concentrer le brome. On distille comme il est indiqué et, au moyen d'un tube doublement recourbé, on fait arriver les vapeurs dans un large flacon de *Woulf* contenant de l'ammoniaque un peu concentrée. Dans le flacon il se forme d'épaisses fumées qui remplissent peu à peu toute la capacité. On reçoit l'excès des vapeurs du premier flacon dans un second à col étroit renfermant de l'eau ammoniacale. Il faut que les deux récipients soient assez grands pour qu'il ne puisse pas se perdre de vapeurs. Aussitôt

(*) *Journ. f. practk. Chem.*, XLV, 269.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCIII, 80

que tout le brome s'est dégagé, ce qu'on reconnaît à la couleur de l'espace vide dans le ballon et dans les tubes, on débouche le ballon pour qu'il n'y ait pas de son côté absorption des vapeurs de bromure d'ammonium. Après le refroidissement on mélange les liquides des récipients, qui renferment tout le brome avec une quantité relativement faible de chlore.

258

b. Au lieu de traiter suivant a. le mélange de chlorure et de bromure d'argent par le chlore, on pourrait avec l'hydrogène le réduire à l'état d'argent métallique (*). Après avoir exactement pris le poids du métal, on calcule la quantité de chlorure d'argent correspondant, que l'on retranche du poids du mélange de chlorure et de bromure soumis à la réduction, et l'on se sert de la différence de poids pour faire le même calcul que celui indiqué en a. (*Wackenroder*). Cette méthode n'offre pas d'avantage sur celle donnée en a., parce qu'il faut chauffer longtemps et fortement dans un courant d'hydrogène pour réduire complètement le bromure d'argent. On voit que l'on peut d'abord traiter suivant a. une quantité donnée du mélange de chlorure et de bromure d'argent, et comme contrôle la traiter ensuite d'après b. La différence de poids trouvée directement dans la première expérience doit être tout à fait égale à celle calculée dans la seconde, en retranchant du poids du mélange la quantité équivalente de chlorure d'argent déduite du poids du métal pur.

259

c. *F. Mohr* (**) précipite le brome et une partie du chlore avec une quantité connue d'argent, puis il pèse le précipité. On voit que par ce moyen on a ce qu'il faut pour faire le calcul comme en b. On peut peser directement la quantité d'argent pur dont on fera usage et la dissoudre dans l'acide azotique, ou bien on fait usage d'une solution titrée d'argent. — Ce procédé est sans doute plus commode que celui indiqué en a., mais je ne le crois pas aussi exact, surtout pour de petites quantités de brome. Il suppose qu'un poids connu d'argent donne exactement la quantité correspondante de chlorure, ce que la pratique ne vérifie pas. Il ne faut pas négliger des erreurs de quelques milligrammes, car on compterait la différence en brome quand même il n'y en aurait pas. On ne peut pas commettre une pareille erreur et dans la même mesure d'après la méthode a. On peut s'assurer sans peine que si l'on chauffe avec précaution du chlorure d'argent pur dans un tube à boule léger au milieu d'un courant de chlore, le tube ne change pas de poids et l'on peut bien plus facilement reconnaître une erreur de 1/2 milligramme qu'une erreur de 2 milligrammes dans la transformation de 2 à 3 grammes d'argent en chlorure, surtout quand on fait usage d'un filtre, ce qu'on ne peut guère éviter dans les précipitations partielles dans lesquelles, on le sait, le précipité se dépose moins bien.

260

d. On a proposé comme modification de cette méthode celle de *Pisani* (***), dans laquelle on ajoute en léger excès une quantité connue d'une solution d'argent, on filtre et dans le liquide filtré on dose l'argent avec l'iodure d'amidon (page 260). On pèse le précipité comme en c. Cette méthode évite la précipitation partielle.

(*) Voir la note 27 à la fin du volume.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCIII, 76.

(***) *Compt. rend.*, XLIV, 552.

e. Dans une portion on dose (avec l'azotate d'argent) soit en poids, soit par des liqueurs titrées, le chlore plus le brome; dans une seconde portion on dose le brome volumétriquement (§ 143. I. b. α . ou β .) ou bien par le procédé colorimétrique (§ 143. I. b. γ .), et l'on calcule le chlore par différence. Cette méthode se recommande pour les essais rapides des eaux-mères. 261

f. Voyez enfin encore (271) et (272).

2. L'acide chlorhydrique d'avec l'acide iodhydrique.

a. A la dissolution on ajoute de l'azotate de protoxyde de palladium et l'on dose l'iodure de palladium (§ 145. I. a. β .). Du liquide filtré on chasse l'excès de palladium par un courant d'acide sulfhydrique, on décompose l'excès d'hydrogène sulfuré par le sulfate de peroxyde de fer, et enfin on précipite le chlore avec la dissolution d'argent. — En général il est plus simple de doser l'iode dans une portion avec le protochlorure de palladium, suivant le § 145. I. a. β ., et dans une seconde portion de précipiter l'iode et le chlore avec la dissolution d'argent : on détermine ensuite le chlore par différence. Si l'on ne peut pas employer l'azotate de palladium et si le chlore et l'iode doivent être mesurés dans une même partie de la substance, on peut ajouter un volume connu d'une dissolution de protochlorure de palladium; et dans un volume égal de cette dernière on détermine la proportion de chlore, que l'on retranche ensuite. — Les résultats sont exacts. Dans les liquides qui renferment beaucoup de chlorures alcalins et peu d'iodures (comme cela arrive souvent), on concentre, au point de vue de l'iodure, en évaporant le liquide à siccité après addition de carbonate de soude, on reprend le résidu par de l'alcool, on évapore la dissolution additionnée d'une goutte de lessive de soude, et l'on reprend le résidu par de l'eau. 262

b. On opère exactement comme pour le dosage indirect du brome en présence du chlore (255), en ayant grand soin de ne laisser attaché au filtre que le moins possible du précipité de chlorure et d'iodure d'argent, parce qu'on sait que l'iodure d'argent ne se dissout que très peu dans l'ammoniaque. Pour ne pas perdre le peu d'iodure qui reste après le filtre, on incinère celui-ci, et l'on évapore le résidu avec deux gouttes d'acide azotique et une goutte d'acide iodhydrique dissous. La perte de poids du précipité d'argent fondu dans le courant de chlore multipliée par 2,569 donne la quantité d'iodure d'argent décomposé par le chlore. On peut aussi employer les méthodes (259) et (260). Elles donnent pour le dosage de l'iode en présence du chlore des résultats plus exacts que lorsqu'il s'agit de séparer le brome et le chlore, parce que la différence entre l'équivalent de l'iode et celui du chlore est bien plus grande que celle des équivalents du brome et du chlore. — Quant à la concentration à donner à l'iodure métallique, voir (262). 263

c. On met l'iode en liberté avec l'acide azoteux, on le rassemble avec le sulfure de carbone, et on le dose avec l'hyposulfite de soude dans le sulfure de carbone lavé (p. 406. β .). 264

Quant au chlore, on le dose dans la liqueur séparée du sulfure de carbone ou mieux, dans une portion spéciale de la substance on dose le chlore plus l'iode avec l'argent et du précipité pesé de chlorure et d'iodure d'ar-

gent, on retranche l'iodure d'argent, correspondant à l'iode trouvé. — Bonne méthode.

Si la quantité d'iode est faible, on réussit bien encore en opérant de la façon suivante :

Au sulfure de carbone contenant l'iode, complètement lavé avec de l'eau et mis au fond d'un flacon à l'émeri sous une couche d'eau, on ajoute goutte à goutte, en secouant, de l'eau de chlore étendue, non titrée, *juste* jusqu'à ce que la couleur disparaisse et qu'alors tout l'iode soit changé en ICl^2 . On sépare la dissolution du sulfure de carbone, on ajoute un excès suffisant d'iodure de potassium dissous et l'on dose l'iode mis en liberté suivant le § 146. Pour 6 p. d'iode que l'on trouve alors il faut en compter 1 dans la substance analysée. Si l'on veut éviter la décantation et le lavage du sulfure de carbone, on verse tout le liquide, après décoloration par le chlore, dans une éprouvette graduée pas trop large, on mesure le volume total de la solution de pentachlorure d'iode, en retranchant celui du sulfure de carbone, et l'on opère alors sur une portion aliquote du volume mesurée avec une pipette.

Au lieu de sulfure de carbone, *Moride* (*) se sert de benzine; *Roger* (**) emploie le chloroforme, et au lieu de décomposer l'iodure avec l'acide azoté, ce dernier chimiste fait usage de l'acide iodique, indiqué d'abord par *Liebig*, qu'on ajoute en dissolution étendue au liquide étendu acidulé avec de l'acide sulfurique. Il ne faut alors prendre que les $\frac{5}{6}$ de l'iode trouvé pour le calculer en acide iodhydrique cherché, d'après l'égalité $5.\text{IH} + \text{IO}^2 = 5.\text{HO} + 6\text{I}$.

265 d. Dans une portion on dose le chlore et l'iode suivant le § 141. I. b. a., dans une seconde on dose l'iode seul suivant le § 145. I. b. γ. δ. ou ε. On conclut le chlore par différence.

Le procédé du § 145. I. b. δ. (suivant *Pisani*) est très rapide et avec peu de chlorure donne des résultats encore assez approchés. Il n'en est plus de même s'il y a beaucoup de chlorure (page 408). — La méthode du § 145. I. b. γ. (suivant *Reinige*) ne peut pas être employée s'il y a des matières organiques ou d'autres substances qui réduisent le permanganate de potasse; le procédé du § 145. I. b. ε. doit être abandonné en présence des chlorates, azotates ou azotites.

266 e. La méthode suivante, employée par *Wallace et Lamont* (***), convient aux usages industriels. On neutralise presque complètement la lessive avec l'acide azotique, on évapore à siccité et l'on fond le résidu dans une capsule en platine jusqu'à oxydation de tous les sulfures. On traite par l'eau, on filtre, on ajoute de l'azotate d'argent jusqu'à ce que le précipité paraisse tout à fait blanc, on le lave, on le fait digérer avec de l'ammoniaque concentrée et l'on pèse l'iodure d'argent qui reste. A ce poids on ajoute la quan-

(*) *Compt. rend.*, XXXV, 789.

(**) *Journ. de pharm.*, XXXVII, 410

(***) *Chem. Gaz.*, 1839, 157.

tité calculée qui a passé dans la solution ammoniacale, à raison de $\frac{1}{2493}$ de la quantité d'ammoniaque de densité 0,89 employée.

Voir aussi (268), (271) et (272).

5. Les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique les uns des autres.

a. Dans une portion, en précipitant avec la solution d'argent, on les détermine tous trois ensemble (§ 141. I. a. ou b. $\alpha.$); dans une seconde portion, on précipite pour doser l'iode avec du chlorure de palladium en aussi léger excès que possible (§ 145. I. a. $\beta.$). Le liquide filtré est d'abord débarrassé par l'acide sulfhydrique de l'excès de palladium, puis par le sulfate de peroxyde de fer de l'excès d'acide sulfhydrique, et l'on précipite avec la solution d'argent le chlore et le brome ensemble, soit en totalité, soit par fraction; enfin l'on dose le brome suivant (255).

Avec une grande quantité de chlore et une petite proportion de brome on peut aussi précipiter l'iode par l'azotate de protoxyde de palladium (parce que dans ce cas on peut être certain qu'il ne se précipite pas de bromure de palladium) et l'on opère comme en a. avec le liquide filtré

Ces méthodes donnent de bons résultats, mais ne peuvent guère s'employer que si la quantité d'iode est déjà un peu notable.

b. A la dissolution neutre, étendue et froide, contenant un iodure alcalin avec un chlorure ou un bromure alcalin, ou avec les deux ensemble, on ajoute une solution neutre saturée d'azotate de protoxyde de thallium et l'on secoue fortement : on verse le réactif jusqu'à ce que le précipité passager qui se forme, dans des essais répétés, paraisse blanc et non pas jaune comme le premier précipité permanent. On fera bien de verser la solution de thallium avec une burette pour pouvoir l'ajouter goutte à goutte. Si le précipité blanc de chlorure ou de bromure de thallium ne disparaissait pas aussitôt par l'agitation, on ajouterait encore de l'eau, mais pas en quantité plus que suffisante, afin de ne pas dissoudre l'iodure de thallium.

Après avoir abandonné 8 à 12 heures dans un endroit frais, on décante à travers un filtre pesé et séché à 100° le liquide contenant le chlorure et le bromure métallique, on lave un peu le filtre, afin de ne pas faire passer plus tard trop d'eau à travers le précipité, on fait tomber le précipité jaune d'iodure de thallium sur le filtre, on lave avec le moins d'eau possible, on sèche à 100° et l'on pèse. Dans le liquide filtré on précipite le chlore ou le brome avec l'argent. S'il y a à la fois du chlore et du brome, on traite le mélange de chlorure et de bromure d'argent suivant (255). — Résultats tout à fait bons. (*Hubner et Spezia* *) (*Hubner et Frerichs* **).

c. On élimine l'iode avec le sulfure de carbone ou le chloroforme, comme au n° (264). Dans le liquide séparé du sulfure de carbone, on dose le chlore et le brome suivant (255), et dans le premier l'iode suivant (page 406. $\beta.$). Ce procédé s'emploie surtout pour de petites quantités d'iode et complète sous ce rapport le procédé (267).

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 397.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 400.

d. Dans une portion, on dose le chlore, le brome et l'iode ensemble, en ajoutant au liquide un léger excès d'une solution titrée d'azotate d'argent, et en mesurant dans le liquide filtré le léger excès d'argent avec l'iodeure d'amidon (page 260). On pèse le précipité, voir (265). On connaît le poids total des chlorure, bromure et iodeure d'argent, plus le poids d'argent qu'ils renferment.

Dans une autre portion de la substance on mesure la quantité d'iode comme au n° (269), on en déduit l'iodeure d'argent et l'argent correspondant. En les retranchant des poids précédemment connus, on aura le poids total du chlorure et du bromure d'argent et le poids total d'argent contenu dans ces deux sels, c'est-à-dire les données suffisantes pour calculer le chlore et le brome (258).

271

c. Le chlorure d'argent récemment précipité étant transformé en bromure par une dissolution de bromure de potassium et les bromure et chlorure d'argent, aussi récemment précipités, étant changés en iodeure d'argent par une dissolution d'iodeure de potassium, *F. Field* (*) a fondé sur ces faits le procédé suivant de dosage des trois halogènes, combinés aux métaux dans une même dissolution. Dans trois flacons à l'émeri on met trois poids égaux de la substance, on ajoute environ 30 C.C. d'eau, un excès de dissolution d'argent, on agite fortement et on lave complètement avec de l'eau chaude les précipités I, II et III. On sèche I et on le pèse : son poids donne le poids total de chlorure, de bromure et d'iodeure d'argent; — on fait digérer II pendant 10 heures avec une dissolution de bromure de potassium et III avec une dissolution d'iodeure de potassium, en ayant bien soin que les solutions soient étendues et ne soient ni en grand excès, ni chaudes, sans quoi elles pourraient dissoudre une notable portion des sels d'argent. II étant lavé, calciné et pesé, représente un mélange de bromure et d'iodeure d'argent, enfin III est de l'iodeure d'argent pur. Le calcul se fait de la façon suivante :

α. La différence entre les équivalents du brome et du chlore (= 44,88) est à l'équivalent du chlorure d'argent (= 145,45) comme la différence entre les poids de II et I est au poids du chlorure d'argent contenu dans I.

β. La différence entre les équivalents de l'iode et du brome (= 46,90) est à l'équivalent du bromure d'argent (= 187,88) comme la différence entre II et III est à la quantité de bromure d'argent dans II. Si maintenant on retranche du précipité II le poids du bromure d'argent trouvé, on obtient la quantité d'iodeure d'argent.

γ. Enfin si l'on retranche du poids du précipité I le chlorure d'argent trouvé en α et l'iodeure d'argent obtenu en β, on a le poids du bromure d'argent. La méthode est intéressante au point de vue théorique, mais elle ne peut être appliquée avec avantage que lorsque les trois métalloïdes sont en quantités notables. *Field* a obtenu d'assez bons résultats.

Ce procédé a été étudié plus tard par *B. Huschke* (**) et par *Siewert* (**).

(*) *Quart. Journ. of the Chem. Soc.*, 10, n° 39, 254. — *Chem. News*, II, 525.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 454.

(***) *Zeitschr. f. die gesamt. Naturwiss.*, 1868, n° 1. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 469.

Le premier employa une solution de bromure de potassium de force 1 : 48, une d'iodeure de potassium de force 1 : 54 et laissa digérer pendant une heure : il obtint 5,248 et 5,206 d'iode au lieu de 5,287, — 3,313 et 3,349 de brome au lieu de 3,333 et 1,477, — et 1,496 de chlore au lieu de 1,503.

Siewert opéra avec des dissolutions froides et des dissolutions chaudes, et obtint des résultats moins satisfaisants : suivant ses expériences, la transformation du chlorure d'argent en bromure n'est pas nette ; en outre, en faisant bouillir le bromure d'argent avec une solution de chlorure de sodium, il se forme du chlorure d'argent. Au contraire *Siewert* réussit très bien à transformer complètement le chlorure et le bromure d'argent en iodure.

La méthode de *Field* ne peut donc guère être appliquée que lorsque les trois halogènes sont ensemble en quantités relativement assez notables, et lorsque l'on peut se contenter de résultats approximatifs. Il faut absolument la rejeter dans les analyses d'eaux minérales (comme par exemple dans celle de *J. Mitteregger* (*), où l'on ne prenait que 500 gram. d'eau), et en général toutes les fois que l'on aura de faibles quantités de bromure et d'iodeure à doser en présence de beaucoup de chlorure.

f. Quant au procédé de *H. Hoyer*, basé sur ce que le chlorure d'argent récemment précipité est soluble dans une dissolution bouillante de sesquicarbonate d'ammoniaque, tandis que le bromure s'y dissout à peine, et l'iodeure pour ainsi dire pas du tout, et qu'en outre on peut séparer le bromure d'avec l'iodeure d'argent par l'ammoniaque, je renvoie au travail original (**). On n'obtient ainsi que des résultats approximatifs. — J'en ferai autant de la méthode de *Sonstadt* (***), par laquelle on dose l'iode à l'état d'iodate de baryte. 272

4. Analyse de l'iode mélangé de chlore.

a. On dissout un poids connu de l'iode desséché dans une dissolution froide d'acide sulfureux, on précipite avec la solution d'argent : on fait digérer le précipité avec de l'acide azotique pour éliminer le sulfite d'argent qui pourrait s'être précipité et l'on pèse le précipité d'argent. On calcule l'iode et le chlore d'après les formules suivantes, dans lesquelles A représente le poids de l'iode à analyser, x le poids d'iode, y celui de chlore et B le poids du précipité d'iodeure et de chlorure : 273

$$\begin{aligned} x + y &= A \\ \frac{\text{Ag} + \text{I}}{\text{I}} x + \frac{\text{Ag} + \text{Cl}}{\text{Cl}} y &= B. \end{aligned}$$

Mais

$$\frac{\text{Ag} + \text{I}}{\text{I}} = 1,8508 \quad \frac{\text{Ag} + \text{Cl}}{\text{Cl}} = 4,0457;$$

donc

$$y = \frac{B - 1,851 A}{2,1929}.$$

(*) *Chem. Analyse des Radeiner Sauerbrunnens* von Dr. Jos. Mitteregger, Wien, 1872.

(**) *Pharm. Centralbl.*, XII, 42. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 341.

(***) *Chem. News*, XXVI, 175. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 91.

- 274 b. Si l'on a en dissolution du chlore et de l'iode libres, on dose l'iode à l'état d'iodure de palladium (§ 145. I. a. β.) dans une portion préalablement chauffée avec de l'acide sulfureux : on traite une seconde portion suivant le § 146. Si l'on retranche la quantité réelle d'iode calculée d'après le palladium de la quantité apparente totale donnée par la dernière opération, la différence donne la quantité d'iode équivalente au chlore que l'on cherche.

5. Analyse du brome contenant du chlore.

- 275 a. On opère exactement comme au n° (273). On pèse le brome dans une petite boule en verre. Soit A le poids du brome essayé, B celui du précipité de bromure et de chlorure d'argent, x celui de brome et y celui de chlore, on aura :

$$x + y = A \quad y = \frac{B - 2,34997 A}{1,69574}.$$

- 276 b. On met le brome anhydre pesé dans un excès d'une dissolution d'iodure de potassium et l'on dose suivant le § 146 l'iode éliminé.

On déduit de ces données le brome et le chlore à l'aide des équations suivantes :

Soit A le brome pesé renfermant les poids x de brome et y de chlore, et i le poids d'iode trouvé :

$$x + y = A \quad y = \frac{i - 1,5866 A}{1,9907}.$$

Bunsen, à qui l'on doit les méthodes 4. et 5., en a montré l'exactitude par des exemples (*).

6. Le cyanogène d'avec le chlore, le brome et l'iode.

- 277 a. On précipite la dissolution avec la solution d'argent, on rassemble le précipité sur un filtre pesé et on le sèche au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne diminue plus de poids : on y détermine alors la quantité de cyanogène d'après la méthode des analyses organiques élémentaires. On calcule le cyanogène trouvé en cyanure d'argent, on le retranche du poids total des sels d'argent, et la différence donne le poids de chlorure, bromure et iodure d'argent.

- 278 b. On précipite avec la solution d'argent comme (277), on sèche à 100°, on pèse; on chauffe le précipité d'argent, ou une partie aliquote dans un creuset en porcelaine que l'on incline deci delà jusqu'à fusion complète : on réduit la masse fondue par le zinc après addition d'acide sulfurique étendu, on sépare par filtration l'argent métallique et le paracyanure d'argent, et dans la liqueur on dose avec la solution d'argent le chlore, le brome et l'iode. La différence des précipités d'argent est égale au poids du cyanure d'argent. Neubauer et Kerner (**) ont obtenu ainsi de fort bons résultats

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, MXXXVI, 274, 276.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CI, 544.

c. On précipite comme en (277) avec la dissolution d'argent, on pèse et l'on chauffe le précipité ou une partie aliquote avec de l'acide azotique de densité 1,2 dans un tube fermé pendant plusieurs heures à 100° ou pendant environ une heure seulement, mais à 150°. Le cyanure d'argent est alors complètement décomposé, tandis que les autres sels restent intacts. On filtre le contenu du tube, on lave le précipité resté non dissous, on le pèse et par différence on a le cyanure d'argent (*K. Kraut* *).

d. On précipite une portion avec la solution d'argent et l'on pèse le précipité total : dans une seconde portion on dose le cyanogène volumétriquement (§ 147. I. b. ou c.).

7. Le ferro ou le ferricyanogène d'avec l'acide chlorhydrique. — S'il faut analyser du ferrocyanure ou du ferricyanure de potassium auquel est mélangé un chlorure alcalin, on dose dans une portion le ferrocyanogène ou ferricyanogène d'après le § 147. II. g.; on acidule une autre portion avec de l'acide azotique, on précipite avec l'azotate d'argent, on lave le précipité, on le fond avec 4 p. de carbonate de soude et 1 p. de salpêtre, on reprend la masse fondue avec de l'eau et l'on y dose le chlore suivant le § 141.

8. L'acide sulfhydrique d'avec l'acide chlorhydrique. — Si on les séparait avec un sel métallique, comme cela était souvent indiqué autrefois, on aurait de faux résultats, parce qu'il y a toujours du chlorure entraîné avec le précipité de sulfure métallique. D'après cela on les précipite tous deux à l'état de composé d'argent et dans une portion pesée du précipité desséché à 100° et pesé on dose le soufre. A moins que l'on ne préfère — comme cela sera généralement le cas — doser l'acide sulfhydrique dans une partie de la dissolution suivant le § 148. I. a. b. ou c., et dans une autre le soufre et le chlore ensemble combinés à l'argent. Si, pour déterminer l'acide sulfhydrique, on fait usage d'une dissolution d'azotate d'argent additionnée d'un excès d'ammoniaque, on peut, après la séparation du sulfure d'argent par filtration, doser directement le chlore à l'état de chlorure d'argent, en ajoutant de l'acide azotique et encore de l'azotate d'argent neutre si c'est nécessaire. Il faut s'assurer si le sulfure d'argent est bien pur, car s'il y avait en présence un sel de chaux, il pourrait contenir du carbonate de chaux facilement précipité avec lui, mais que l'on enlèvera en épuisant le précipité avec de l'acide acétique faible. Comme contrôle on réduira le sulfure d'argent dans un courant d'hydrogène et l'on pesera l'argent métallique. — S'il faut chasser l'acide sulfhydrique d'une dissolution acide, afin d'y déterminer directement du chlore au moyen de la solution d'argent, il vaut mieux, suivant *H. Rose*, ajouter une solution de sulfate de peroxyde de fer, qui ne chasse que le soufre que l'on sépare aisément par filtration après qu'il s'est déposé.

9. Les acides chlorhydrique, cyanhydrique, ferrocyanhydrique, sulfocyanhydrique entre eux (**).

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 243.

(**) Voir la note 28 à la fin du volume.

TROISIÈME GROUPE

ACIDE AZOTIQUE. — ACIDE CHLORIQUE.

I. Séparation des acides du troisième groupe d'avec ceux des deux premiers.

§ 170.

- 283 a. Si un liquide renferme de l'acide azotique ou de l'acide chlorique avec d'autres acides libres, et si le premier n'est pas non plus uni à une base, on peut dans une portion doser acidimétriquement (*voir* les spécialités) la quantité totale des acides libres : puis dans une autre portion on détermine les autres acides, et par différence on obtient l'acide azotique ou l'acide chlorique.
- 284 b. Si l'on a des mélanges de sels, dans une portion on dose volumétriquement l'acide azotique ou l'acide chlorique (§ 149. II. d. α . β . ou γ . ou II. e. et § 150.), ou aussi, quant à l'acide azotique, suivant le § 149. II. a. β . Dans une seconde portion on mesure les autres acides. Bien entendu qu'il faut s'assurer que la matière ne renferme pas de substances dont la présence nuirait à l'emploi des méthodes indiquées.
- 285 c. Si l'on a à séparer des azotates ou des chlorates d'avec beaucoup de chlorures, dont les carbonates ou les phosphates tribasiques correspondants sont insolubles, on fait digérer et bouillir la dissolution avec un excès de carbonate ou de phosphate tribasique d'argent récemment précipité et bien lavé. Les chlorures métalliques se décomposent en donnant du chlorure d'argent et des phosphates ou carbonates, qui se déposent avec l'excès de carbonate ou de phosphate d'argent, tandis que les chlorates et les azotates restent dissous (*H. Rose, Chenevix, Lassaigue* *).
- 286 d. Si l'on a un chlorate alcalin et un chlorure, on peut précipiter avec le nitrate d'argent d'abord une partie de la combinaison non calcinée, puis une autre partie après une calcination préalable et calculer l'acide chlorique d'après la différence des deux poids de chlorure d'argent ; ou bien dans une portion on dose le chlore au moyen de la solution d'argent et on dose encore le chlore dans une seconde portion après une réduction préalable de l'acide chlorique par l'acide azoteux ou l'hydrate de protoxyde de fer (§ 150. II. c. et d.).
- 287 e. Si l'on a de l'azotate de soude ou de potasse avec de l'azotite ou du carbonate, comme cela arrive dans l'analyse des azotites alcalins du commerce, on dose dans une portion le carbonate alcalin en le titrant avec un acide normal suivant le § 219 (les azotites alcalins n'ont pas de réaction alcaline) : dans une seconde portion on mesure l'acide azoteux avec le per-

(*) *Journ. de Pharm.*, XVI, XVI, 289.

manganate ou le chromate de potasse (page 329) et l'on conclut l'azotate par différence.

On peut aussi prendre une méthode indirecte pour doser l'acide azotique et l'acide azoteux, lorsqu'il n'y a qu'un seul alcali, soit de la potasse, soit de la soude. On mélange intimement un essai pesé avec du chlorhydrate d'ammoniaque en poudre, on chauffe modérément dans un creuset de porcelaine, jusqu'à ce que l'on ait expulsé l'excès de sel ammoniac et les produits de la décomposition, on dissout le résidu dans l'eau et avec la solution d'argent titrée on mesure (§ 141. I. b. α.) la quantité de chlorure de sodium formé, si c'est un mélange de sels de soude qu'on analyse. Après avoir fait la correction nécessitée par le carbonate de soude qui pourrait se trouver mélangé à la substance, dont on retranchera le poids du poids pris pour faire l'analyse et dont on retranchera aussi le poids équivalent en chlorure de sodium de la quantité de ce dernier sel trouvée avec la liqueur titrée d'argent, on a les données pour faire le calcul de l'analyse. En effet, on calcule le chlorure de sodium obtenu en azotate de soude et on en retranche le poids total de l'azotate plus l'azotite de la substance : la différence que l'on obtient ainsi correspond à l'azotite de soude que l'on calcule aisément, en posant la proportion :

$$\frac{\text{La différence } 16 \text{ entre } \text{NaO.AzO}^3 \text{ et } \text{NaO, AzO}^3}{69,08 \text{ équivalent de } \text{NaO, AzO}^3} = \frac{\text{différence trouvée}}{x}$$

x étant la quantité cherchée d'azotite de soude. Enfin, en retranchant du poids total celui du carbonate et celui de l'azotite, on aura le poids d'azotate. Bien entendu que cette méthode ne peut s'appliquer que s'il n'y a pas d'autres substances mélangées (voir *Tichborne* * et mes remarques sur le procédé **). — Il y a un moyen indirect analogue fondé sur l'expulsion par le verre de borax des acides azoteux, azotique (et carbonique), § 139. II. c. et § 149. II. a. β. : il y en a encore un autre qui repose sur l'action oxydante différente de l'acide azoteux et de l'acide azotique sur une dissolution de sulfate de protoxyde de fer additionnée d'acide chlorhydrique (page 440). Voir C.-D. *Brame* (**).

II. Séparation des acides du troisième groupe entre eux.

On ne connaît pas encore de méthode pour séparer l'acide azotique 288 d'avec l'acide chlorique : il faut se contenter de doser ensemble les deux acides dans une portion de la substance, ce qui réussit le mieux d'après la méthode décrite au § 149. II. d. β. pour l'acide azotique et pour l'acide chlorique au § 150. II. b. Dans une seconde portion on dose l'acide chlorique en évaporant à siccité avec un excès de carbonate de soude, fondant le résidu jusqu'à complète transformation du chlorate en chlorure et dosant enfin le chlore, en faisant attention qu'il ne reste pas d'azotite d'argent difficilement soluble mélangé avec le chlorure d'argent. 1 équivalent de chlorure d'argent correspond à 1 équivalent d'acide chlorique, en supposant bien entendu qu'il n'y avait pas de chlorure dans la substance.

(*) *Chem. News*, 1863, n° 504.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV 446.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, 47.

CHAPITRE VI

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES SUBSTANCES ORGANIQUES

§ 171.

On sait que les matières organiques ne se composent que d'un nombre très restreint des nombreux éléments ou corps simples étudiés dans la chimie minérale. — Un très petit nombre de substances organiques n'en renferment que deux : C et H ;

Le plus grand nombre en contient trois, en général C, H et O ;

La plupart des autres sont formées par quatre : le plus souvent C, H, O et Az ;

Il en est quelques-unes qui en renferment cinq : C, H, O, Az et S ;

Et enfin très peu en ont six : C, H, O, Az, S et Ph.

Ces faits sont vérifiés par toutes les combinaisons organiques que l'on a jusqu'ici rencontrées dans la nature. Toutefois on peut en préparer artificiellement dans lesquelles on introduit d'autres corps simples ; ainsi nous en connaissons un grand nombre qui contiennent du chlore, de l'iode ou du brome ; dans d'autres il y a de l'arsenic, de l'antimoine, de l'étain, du zinc, du platine, du fer, du cobalt, etc. : et il est bien possible que les autres éléments puissent être introduits de la même façon dans les molécules des composés organiques.

Cependant il ne faut pas confondre ces combinaisons avec celles dans lesquelles un acide organique est uni à une base minérale, ou une base organique à un acide inorganique pour former des sels ou des composés haloïdes, tels que le tartrate de plomb, le silicate d'oxyde d'éthyle, le borate de morphine, etc. : dans ceux-ci on pourra trouver tous les divers éléments, mais ils ne font pas partie intégrante de la molécule organique.

Dans l'analyse d'une matière organique on peut : ou bien se proposer de trouver la proportion quantitative des composés plus simples en lesquels on peut la dédoubler, par exemple chercher dans une gomme-résine les quantités de résine, de gomme et d'essence, ou bien avoir pour but de déterminer les poids des éléments proprement dits qui constituent la substance. — On fait les premières analyses suivant des méthodes analogues à celles que nous avons décrites pour la décomposition des matières minérales, c'est-à-dire que, soit par voie de dissolution, soit par voie de sublimation, soit enfin par tout autre moyen on isole directement les divers principes immédiats, ou on les fait entrer dans des combinaisons connues. Dans la suite nous ne parlerons pas de ce genre d'analyses, pour lesquelles il y a presque autant de procédés différents qu'il peut se présenter de cas divers, mais nous nous occuperons de la seconde analyse dite *Analyse élémentaire* des matières organiques.

Elle a pour but, d'après ce que nous venons de dire, de chercher les poids des éléments. Pour cela on les isole, ou bien, suivant les combinaisons, on les fait passer dans des composés connus et, d'après les poids ou les volumes de ceux-ci, on conclut les proportions des éléments cherchés. On n'aura donc pas à suivre d'autres principes que ceux qui servent de guide dans la plupart des méthodes de dosage ou de séparation des composés minéraux.

Comme la plupart des substances organiques peuvent se transformer sans difficultés en produits de décomposition bien caractérisés, faciles à séparer et à peser, l'analyse organique élémentaire est généralement une des questions de la chimie analytique les plus simples à résoudre; en outre le petit nombre des éléments constituants des substances organiques dominant toujours les mêmes produits de décomposition, la marche des opérations est à peu près toujours la même, et quelques méthodes suffisent pour tous les cas. — C'est à cette dernière circonstance qu'il faut attribuer le degré de perfection auquel est arrivée si promptement l'analyse élémentaire organique : car les efforts de beaucoup de chimistes se sont concentrés sur l'étude des perfectionnements qu'on pouvait apporter à quelques procédés seulement.

On peut ne se proposer que de déterminer le nombre relatif des éléments constituants, — on analyse, par exemple, les différentes sortes de bois pour connaître leur valeur au point de vue du combustible, les huiles au point de vue du pouvoir éclairant, — ou bien on ne se contente pas de connaître le nombre relatif des équivalents, mais on veut en déterminer le nombre absolu, on veut savoir combien entrent d'équivalents de carbone, d'oxygène, d'hydrogène, etc., dans un équivalent du composé. C'est cette dernière question qu'on se propose surtout dans les recherches purement scientifiques : nous verrons plus loin qu'on ne parvient pas toujours à la résoudre. — On n'arrive pas à ces deux buts par une seule opération : il faut, pour obtenir chaque résultat, une expérience particulière.

La réussite d'une analyse organique élémentaire dépend de deux choses : d'abord de la méthode, ensuite de sa mise en pratique. Pour cette dernière il faut de la patience, des précautions et de l'habileté ; pour peu qu'on possède ces qualités seulement à un degré ordinaire, on réussira au bout de peu de temps. Le choix de la méthode est indiqué par la nature connue des éléments de la matière : elle subit seulement quelques modifications d'après les caractères et l'état d'agrégation de la substance à analyser. Aussi avant d'indiquer les procédés à employer dans les divers cas, nous allons dire comment on peut déterminer la nature des corps simples, entrant dans la composition des substances organiques.

I. Essai qualitatif des matières organiques pour en reconnaître les éléments.

§ 173.

Pour faire un choix convenable du procédé analytique, il n'est pas nécessaire de connaître tous les éléments d'une combinaison organique : ainsi,

par exemple, qu'il y ait ou non de l'oxygène, cela ne change en rien le mode d'opérer; mais au contraire il faut être parfaitement certain de la présence ou de l'absence de l'azote, du soufre, du phosphore, du chlore, de l'iode, du brome, etc., ainsi que de la nature des métaux qui peuvent s'y rencontrer. On fait les essais préliminaires comme nous allons l'indiquer.

1. Recherche de l'azote.

Les corps qui renferment une certaine proportion d'azote répandent par la combustion ou la calcination l'odeur bien connue des plumes ou des cheveux brûlés. Si l'on saisit nettement et sans hésiter ce caractère, il est inutile de faire des essais ultérieurs; autrement on fera l'une ou l'autre des expériences suivantes :

a. On mélange la substance avec de l'hydrate de potasse pulvérisé ou avec de la chaux sodée (§ 66. 4.) et l'on chauffe le mélange dans un tube à essai. Dans le cas où la matière est azotée, il se dégage de l'ammoniaque, facile à reconnaître à son odeur, à sa réaction alcaline et aux fumées blanches qu'elle forme avec les acides volatils. Si ces réactions ne donnaient pas une certitude complète, on lèverait tous les doutes en chauffant une plus grande quantité de la substance dans un tube court avec un excès de chaux sodée, faisant arriver les produits de la réaction dans de l'acide chlorhydrique étendu, évaporant presque à siccité au bain-marie après addition de chlorure de platine, reprenant le résidu avec de l'alcool. Si tout se dissout sans résidu de chlorure double de platine et d'ammoniaque, c'est que la substance ne contient pas d'azote.

b. Lassaigne a proposé un autre moyen fondé sur la formation du cyanure de potassium, quand on chauffe au rouge avec du potassium une matière organique azotée. Voici la meilleure manière d'opérer :

On chauffe la substance en question avec un petit morceau de potassium dans un tube à essai; après la combustion complète du potassium, on traite le résidu par un peu d'eau, et avec précaution on additionne la solution filtrée de deux gouttes d'une dissolution de sulfate de protoxyde de fer un peu peroxydé, on laisse digérer, puis on verse de l'acide chlorhydrique. S'il se forme une coloration bleue ou vert bleuâtre ou bien un précipité de la même couleur, c'est que la substance était azotée.

Les deux méthodes sont sensibles. La première est la plus employée et suffit dans presque tous les cas : la dernière réussit moins bien avec les alcaloïdes oxygénés (morphine, brucine).

c. Dans les substances organiques qui renferment des oxydes de l'azote, ce dernier métalloïde ne se reconnaît pas bien par les procédés a. ou b.; mais en chauffant dans un tube, ce qui produit souvent une détonation, on voit des vapeurs rouges, acides, qui bleuissent le papier amidonné imprégné d'iodure de potassium.

2. Recherche du soufre.

a. On fond les substances solides avec environ 12 parties d'hydrate de potasse pur et 6 parties de salpêtre; ou bien on les mélange intimement avec un peu de carbonate de soude pur et de salpêtre : on fait fondre le sal-

pêtre dans un creuset en porcelaine et l'on y projette le mélange par petites portions. On dissout la masse refroidie dans l'eau et, après avoir acidulé avec de l'acide chlorhydrique, on essaye avec le chlorure de baryum s'il y a de l'acide sulfurique.

Dans cet essai il faut faire bien attention que les réactifs soient bien exempts d'acide sulfurique. Comme les composés sulfurés que renferme le gaz d'éclairage pourraient induire en erreur, il faut chauffer avec une lampe à alcool.

b. On traite les liquides avec de l'acide azotique fumant exempt d'acide sulfurique, ou avec un mélange d'acide azotique pur et de chlorate de potasse, d'abord à froid, à la fin en chauffant, puis on essaye la solution comme en a., après avoir presque évaporé à siccité, repris le résidu par de l'eau et avoir filtré si c'est nécessaire.

c. Si dans un petit tube fermé on chauffe avec un tout petit morceau de sodium une matière organique sulfurée bien sèche, le soufre se transforme en sulfure de sodium, que l'on peut reconnaître par le moyen indiqué en d. dans la solution obtenue, en traitant par un peu d'eau les fragments de la partie inférieure du tube (Schann *).

d. Comme les méthodes a. et b. ne font qu'indiquer la présence du soufre en général, sans rien apprendre sur l'état où il se trouve dans la combinaison, je vais encore indiquer le moyen de reconnaître la présence du soufre, mais seulement quand il n'est pas oxydé.

On fait bouillir la substance avec une lessive concentrée de potasse et l'on évapore presque à siccité. On reprend le résidu par un peu d'eau, on verse la solution dans un petit ballon A (fig. 109); par le tube à entonnoir c on verse lentement de l'acide sulfurique étendu et l'on observe si la bande de papier b brunit, cette bande ayant été préalablement trempée dans une solution d'acétate de plomb et humectée avec quelques gouttes de carbonate d'ammoniaque. Il n'est pas nécessaire de dire que le bouchon de l'appareil ne doit pas fermer hermétiquement.

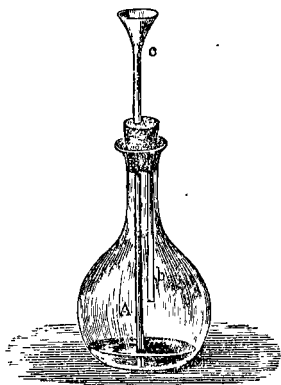


Fig. 109.

On peut encore reconnaître avec une lame d'argent bien polie s'il se forme du sulfure de potassium, ou employer le nitroprussiate de soude, ou bien encore la dissolution d'oxyde de plomb dans une lessive de soude (voir Anal. qual. Acide sulfurique).

3 Recherche du phosphore.

a. On opère comme pour le soufre en a. ou b. et l'on cherche l'acide phosphorique dans la solution au moyen du sulfate de magnésie après addition

(*) Zeitschr. f. analyt. Chem., VIII, 52.

de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque, ou du perchlorure de fer avec addition d'acétate de soude, ou mieux avec le molybdate d'ammoniaque (voir Anal. qual.). Si l'on a opéré suivant b., on chassera d'abord par évaporation la plus grande partie de l'excès d'acide azotique.

b. Dans beaucoup de cas on obtient de bons résultats par le procédé suivant (*Schaenn* *). On carbonise la matière organique dans un creuset fermé, on broie le charbon, on le mêle avec environ la moitié de son volume de magnésium en poudre, on l'introduit au fond d'un tube en verre fort fermé à un bout et l'on chauffe assez fortement en secouant le tube, pour que la poudre de charbon ne soit pas chassée au dehors. Si la matière renferme du phosphore, on aperçoit une lueur phosphorescente en travers du tube dans l'obscurité et souvent on voit sur les parois un peu de phosphore jaune ou rouge. Le reste du phosphore est dans le résidu à l'état de phosphure de magnésium. Si l'on casse le fond du tube, qu'on y mette un peu d'eau et que l'on chauffe, il se dégagera de l'hydrogène phosphoré facile à reconnaître à son odeur caractéristique.

4. Recherche de l'iode, du brome et du chlore.

Je renvoie pour cela au § 190. J'indiquerai cependant ici deux procédés, qui suffisent dans la plupart des cas.

a. Si l'on a une substance solide, on en fait tomber un peu dans un petit tube à essai dont le fond est chauffé au rouge. En général l'iode se décèle par la belle couleur violette de ses vapeurs. On met le petit tube dans un plus grand, on ajoute un peu d'eau et d'ammoniaque et au bout de quelque temps on peut reconnaître dans le liquide de l'acide iodhydrique ou bromhydrique ou chlorhydrique d'après les réactions connues (voir Anal. qual.). S'il s'agit d'un liquide, on en met un peu dans un petit tube à boule, tel que ceux qui servent dans l'analyse élémentaire des liquides (§ 180), on introduit ce petit tube, la pointe en bas, dans un tube à essai dont le fond est chauffé au rouge, et alors par l'action de la chaleur un peu de liquide est chassé hors de la boule (*Erlenmeyer* **).

b. D'après *Bilstein* (***) , on prend dans la boucle d'un fil de platine un peu d'oxyde de cuivre, on le chauffe au rouge, on l'humecte avec de l'eau et l'on fait de nouveau rougir. S'il n'y a pas coloration de la flamme, l'oxyde est bon pour la réaction. On fixe alors un peu de la substance après l'oxyde, et l'on introduit la boucle dans la flamme d'un brûleur de *Bunsen* à demi ouvert, près du bord inférieur et intérieur de la flamme. Le charbon brûle d'abord, puis, s'il y a un des halogènes, on voit apparaître la coloration caractéristique bleue ou verte de la flamme, que produit le chlorure, le brome ou l'iodure de cuivre (voir Anal. qual.).

5. Recherche des matières inorganiques.

On chauffe une partie de la substance sur une lame de platine et l'on voit

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 55.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 137.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 95.

s'il reste un résidu. Avec les matières difficilement combustibles, on active l'opération en chauffant avec le chalumeau à gaz jusqu'au rouge vif, au-dessous de la partie de la lame de platine sur laquelle se trouve la substance. Souvent on obtient bien mieux une combustion complète, en mélangeant avec du bioxyde de mercure le résidu d'une première calcination incomplète et en chauffant de nouveau au rouge. — On étudie le résidu d'après les procédés ordinaires. — On comprend facilement qu'on ne pourrait pas de cette façon reconnaître les métaux volatils dans les composés organiques volatils, par exemple, l'arsenic dans le cacodyle.

Il ne faut jamais négliger ces essais préliminaires, car on s'exposerait aux plus grossières erreurs. Qu'on se rappelle, par exemple, la taurine, à laquelle on attribuait autrefois la composition $C^4AzH^7O^{10}$ et dans laquelle plus tard on a trouvé des proportions si notables de soufre.

II. Dosage quantitativ des éléments contenus dans les substances organiques.

§ 173.

Notre but n'est pas de faire l'histoire de toutes les phases par lesquelles est passée la méthode d'analyse organique élémentaire : je ne ferai donc qu'indiquer les procédés reconnus aujourd'hui comme les plus convenables et les plus faciles à exécuter. Je décrirai tout spécialement les méthodes les plus commodes et je serai plus court pour les autres, parce que quiconque voudra appliquer ces dernières devra déjà être familiarisé avec les manipulations générales de l'analyse élémentaire. Quant au choix de la méthode, j'ai tenu compte des différents besoins des chimistes travaillant soit au point de vue de la science pure, soit au point de vue des applications faciles. Ainsi on comprend que les procédés, qui nécessitent des appareils compliqués, ne peuvent convenir que dans les laboratoires, où l'on fait journellement des analyses organiques, mais ne peuvent pas être recommandés aux chimistes qui n'ont qu'une occasion par-ci par-là de faire une analyse élémentaire. Pour ceux-ci il faut des méthodes n'exigeant que les appareils les plus simples.

Comme l'exactitude des résultats dépend autant de la façon dont on monte les appareils que de la manière dont on dirige l'opération, je recommanderai le même soin pour l'une et l'autre de ces opérations et j'engagerai tout d'abord à suivre bien scrupuleusement les règles que nous allons indiquer, car elles sont le fruit d'une longue expérience et d'un grand nombre de travaux exécutés par les plus habiles chimistes.

Pour avoir une idée nette des nombreux cas que peut embrasser cette question, je dirai d'abord les divisions que nous croyons avoir dû faire dans l'ensemble des corps organiques, qu'on peut avoir à soumettre à l'analyse élémentaire.

A. Substances renfermant du carbone et de l'hydrogène ou bien du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

a. CORPS SOLIDES.

α. Facilement combustibles, non volatils. Combustion avec l'oxyde de cuivre.

1. Procédé de *Liebig*, § 174.

2. Modification de *Bunsen*, § 175.

β. Corps difficilement combustibles, fixes.

1. Combustion avec le chromate de plomb (et le bichromate de potasse), § 176.

2. Combustion avec l'oxyde de cuivre et le chlorate ou le perchlorate de potasse, § 177.

3. Combustion avec l'oxyde de cuivre et l'oxygène gazeux, § 178.

γ. Corps volatils ou qui s'altèrent à 110°, § 179.

b. CORPS LIQUIDES.

α. Volatils, § 180.

β. Non volatils, § 181.

Appendice à A (du § 174 au § 182), § 182.

Appareils modifiés.

B. Combinaisons dans lesquelles se trouvent du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote.

a. Dosage du carbone et de l'hydrogène, § 183.

b. Dosage de l'azote.

α. En volume.

1. Méthode relative, § 184.

aa. Suivant *Liebig*.

bb. Suivant *Bunsen*.

cc. Suivant *Marchand* et *Gottlieb*.

2. Dosage absolu de l'azote, § 185.

aa. Suivant *Dumas*.

bb. Suivant *Simpson*.

β. Dosage de l'azote en le transformant en ammoniaque suivant *Varrentrap* et *Will*, § 186.

γ. Modification du procédé de *Varrentrap* et *Will*, par *Péligot*, § 187.

C. Analyse des composés organiques sulfurés, § 188.

D. Dosage du phosphore dans les composés organiques, § 189.

E. Analyse des matières organiques contenant du chlore, du brome, ou de l'iode, § 190.

F. Analyse des matières organiques renfermant des substances minérales, § 191.

Appendice aux §§ 174 à 191.

Dosage direct de l'oxygène dans les substances organiques et méthodes d'analyse élémentaire qui s'écartent des procédés ordinaires, § 192.

A. ANALYSE DES SUBSTANCES FORMÉES DE CARBONE ET D'HYDROGÈNE SEULS,
OU BIEN DE CARBONE, D'HYDROGÈNE ET D'OXYGÈNE.

Le principe de cette méthode, telle qu'on l'emploie aujourd'hui et telle qu'elle fut indiquée d'abord par *Liebig*, est des plus simples. Par la combustion on transforme la substance en acide carbonique et en eau, on sépare ces produits, on en prend le poids : d'après l'acide carbonique on calcule le carbone, et d'après l'eau on détermine l'hydrogène. Si la somme des poids de carbone et d'hydrogène donne le poids de la substance brûlée, c'est que celle-ci ne contient pas d'oxygène ; si cette somme est moindre, la différence représente le poids d'oxygène.

La combustion se fait soit en chauffant la matière organique au rouge avec des corps riches en oxygène et qui le cèdent facilement (bioxyde de cuivre, chromate de plomb, etc.), soit avec de l'oxygène libre.

a. Corps solides.

α. Corps fixes et facilement combustibles (par exemple : sucre, amidon, acide tartrique (*)).

Combustion par l'oxyde de cuivre.

1. Procédé de *Liebig*.

§ 174.

I. Appareils et préparations préliminaires.

Pour faciliter le travail aux commençants, nous allons d'abord énumérer tous les objets nécessaires pour faire une analyse.

1. *La substance*. — Elle doit être réduite en poudre aussi fine que possible, parfaitement pure et tout à fait sèche. On fait la dessiccation suivant ce qui est dit au § 26. — Les substances qui pourraient être altérées par l'action de l'air chaud seront desséchées dans un courant d'acide carbonique sec ou d'hydrogène sec (*Rochleder* **).

2. *Un petit tube pour peser la substance*. — C'est un petit tube en verre (*fig. 110*) parfaitement sec, de 4 à 5 centimètres de longueur et environ

(*) Il est à peine nécessaire de dire ici que les substances facilement combustibles peuvent aussi être traitées, ainsi que nous le dirons plus bas, comme les matières difficilement combustibles. Les méthodes applicables dans ces derniers cas, offrant une bien plus grande garantie d'exactitude à cause de la combustion complète du carbone, ont pour la plupart remplacé dans ces derniers temps les autres méthodes, qui ont pour elle une grande simplicité.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, 235.

1 centimètre de diamètre, fermé avec un léger bouchon en verre à l'émeri, ou avec un bouchon en liège entouré de feuilles d'étain. Il faut en connaître exactement le poids avec celui du bouchon, au moins à 1 centigramme près.

On fera bien, jusqu'au moment où l'on commencera l'analyse, de le mettre à côté de la substance dans l'étuve à dessiccation. Sur la balance on le maintiendra vertical à l'aide d'un petit support en fer-blanc (fig. 111).



Fig. 110.



Fig. 111.

5. *Le tube à combustion.* — On choisit un long tube en verre difficilement fusible (verre de potasse) d'environ 12 à 14 millimètres de diamètre et 2 millimètres d'épaisseur de paroi : on le nettoie au dedans avec un morceau de toile ou de papier buvard attaché avec un fil à une longue baguette en fer et l'on en coupe une longueur de 90 centimètres ; on le ramollit au milieu avec le chalumeau à gaz, on l'étire alors pour lui donner la forme de la figure 112, et l'on sépare en *b* en deux morceaux. On laisse

un instant la pointe dans la flamme pour que le verre y prenne plus d'épaisseur : on fond les bords *a* et *c* et l'on a de cette façon deux tubes à combustion. On a soin que le bout effilé du tube ait la forme de la figure 115 et non pas celle

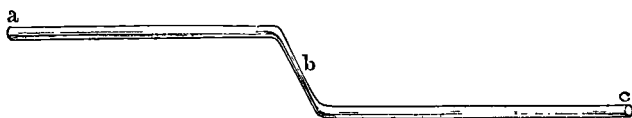


Fig. 112.

de la figure 114; de même qu'il faut que l'ouverture du tube reste parfaitement ronde. On le dessèche parfaitement. Pour le dessécher on peut l'envelopper d'une spirale de papier et le placer sur un poêle ou un bain de sable, et de temps en temps aspirer l'air chaud intérieur au moyen d'un tube de verre plongé dans l'intérieur du tube à combustion ; ou bien, si l'on veut aller plus vite, on chauffe le tube sur toute sa longueur avec une lampe à alcool ou à gaz, en aspirant toujours l'air chaud intérieur (fig. 115). On ferme hermétiquement avec un bouchon le tube ainsi séché et on le conserve dans un endroit chaud, jusqu'au moment de s'en servir.



Fig. 115.



Fig. 114.

de la figure 114; de même qu'il faut que l'ouverture du tube reste parfaitement ronde. On le dessèche parfaitement. Pour le dessécher on peut l'envelopper d'une spirale de papier et le placer sur un poêle ou un bain de sable, et de temps en temps aspirer l'air chaud intérieur au moyen d'un tube de verre plongé dans l'intérieur du tube à combustion ; ou bien, si l'on veut aller plus vite, on chauffe le tube sur toute sa longueur avec une lampe à alcool ou à gaz, en aspirant toujours l'air chaud intérieur (fig. 115). On ferme hermétiquement avec un bouchon le tube ainsi séché et on le conserve dans un endroit chaud, jusqu'au moment de s'en servir.

Si l'on n'a pas de tubes suffisamment peu fusibles, il faut nécessairement

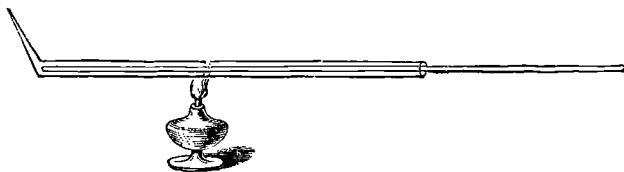


Fig. 115.

les entourer d'une lame mince de laiton, de cuivre, ou enfin de toile métallique, et maintenir cette enveloppe avec du fil de fer.

4. *Un appareil à potasse*, qu'on trouve partout maintenant dans le commerce; il est en verre et a la forme de la figure 116, que lui a donnée *Liebig*. On le remplit autant que le montre l'ombre de la figure, avec une dissolution limpide de lessive de potasse de densité 1,27 (§ 66. 6.) (*), autant que possible exempte d'acide carbonique. Pour introduire le liquide on plonge l'extrémité *a* dans la solution de potasse contenue dans un verre et l'on aspire par le bout *b*, soit par l'intermédiaire d'un tube en caoutchouc, soit, pour plus de précaution, à l'aide d'une pipette *b* (fig. 117). On nettoie les deux bouts du tube avec un peu de papier en dedans et en dehors et l'on essuie tout l'appareil avec un linge fin et sec.

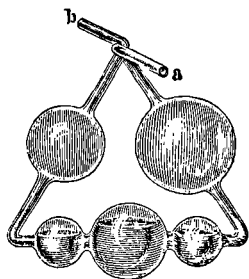


Fig. 116.

5. *Un tube à chlorure de calcium* de la forme de la figure 118 et qu'on peut également se procurer dans le commerce. — Pour le remplir on ferme

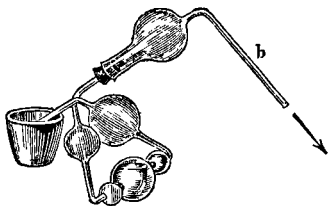


Fig. 117.



Fig. 118.

d'abord l'extrémité *a* du tube *ab*, qui ouvre dans la boule, avec un petit tampon d'ouate de façon qu'un peu de coton pénètre à environ 1 centi-

(*) Si la lessive de potasse est pure, c'est-à-dire si elle ne contient pas ou presque pas d'alumine ni de silice, on peut la prendre plus concentrée, d'une densité plus grande que 1,27, sans avoir à craindre qu'elle forme de la mousse. *J. Læwe* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 220) recommande de dissoudre dans 1 partie d'eau 1 partie de bonne potasse caustique (contenant environ 80 pour 100 d'hydrate de potasse). Un appareil à boules rempli de cette dissolution peut alors servir pour plusieurs analyses.

mètre dans le tube étroit. Pour cela on met à l'ouverture *c* un peu d'ouate bien lâche et l'on aspire brusquement l'air par l'extrémité *b*. On remplit la boule de gros morceaux de chlorure de calcium (§ 66. 7. a.), le tube *dc* jusqu'en *e* de plus petits fragments mélangés de poudre grossière, et l'on ferme avec un bon bouchon traversé par un petit bout de tube de verre : on coupe



Fig. 119.

a portion du bouchon qui dépasse le tube, on garnit de cire à cacheter et l'on arrondit un peu en *g* les bords du tube *fg* (fig. 119).

Le tube représenté par la figure 120 est préférable, parce qu'après l'ex-



Fig. 120.

périence on peut recueillir l'eau, qui s'est en grande partie condensée dans la petite boule vide *a* et essayer sa réaction. Il a en outre l'avantage qu'on peut l'employer plus souvent, avant qu'il soit nécessaire de changer le chlorure de calcium.

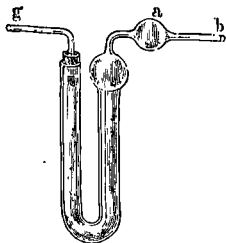


Fig. 121.

Le tube de *Marchand* (fig. 121) est plus commode pour faire la pesée. On laisse également vide la boule *a* tournée du côté du tube à combustion.

Pour éviter l'emploi des bouchons percés, *Volhard* (*) recommande le tube à chlorure de la figure 122.

Enfin on peut (fig. 123) combiner les deux formes (*Fresenius* **).

Pour être tout à fait certain que le tube à chlorure de calcium n'arrête

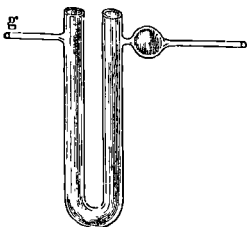


Fig. 122.

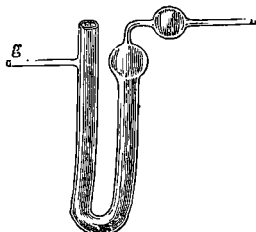


Fig. 123.

que l'eau et pas en même temps un peu d'acide carbonique (car le chlo-

(*) *Ann. der Chem.*, CLXXVI, 359. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIV, 333.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIV, 554.

rure de calcium a quelquefois une réaction alcaline), on fait passer un courant lent d'acide carbonique sec dans le tube une fois rempli, puis on chasse tout l'acide carbonique du tube par un courant d'air sec.

6. *Un petit tube en caoutchouc vulcanisé.* — Il doit être assez étroit pour qu'on ne puisse qu'avec une certaine difficulté y faire entrer d'un côté l'extrémité *g* du tube à chlorure, de l'autre le bout *a* de l'appareil à potasse. Dans ce cas il n'est pas nécessaire de ficeler les jointures. Si cependant le tube était un peu trop large, on le fixerait avec du cordonnet de soie détordu ou du fil de clavecin recuit. — On voit qu'il est plus commode d'avoir des tubes de même diamètre, pour faire l'extrémité *g* du tube à chlorure et l'extrémité *a* de l'appareil à potasse. Avant d'employer le tube en caoutchouc il faudra le débarrasser du peu de soufre qu'il retient et le sécher au bain-marie.

7. *Des bouchons en liège.* — On les choisit mous, bien lisses, ayant le moins possible de pores apparents : il faut que le bouchon ferme hermétiquement le tube à combustion, dans lequel il s'enfoncera environ d'un tiers, mais avec une certaine difficulté : on le perce avec précaution à l'aide d'une lime ronde et fine, de façon que le trou soit bien cylindrique, bien centré et bien lisse à l'intérieur : le tube *ba* du tube à chlorure doit y entrer tout juste et ensuite on desséchera le liège au bain-marie. Il est bon d'avoir en réserve un second bouchon préparé de la même façon. — Suivant *Sonnenschein*, on peut employer des bouchons en bon caoutchouc vulcanisé : ils durent plus longtemps, ferment plus hermétiquement et ne sont pas hygroscopiques (*). On les emploie maintenant beaucoup plus que les bouchons de liège.

8. *Un mortier pour les mélanges.* — C'est un mortier en porcelaine, plus large que haut et muni d'un bec. L'intérieur ne doit pas être verni et ne doit présenter ni cavités ni fentes. Avant de s'en servir on le nettoie avec de l'eau, on le sèche dans un lieu chaud où on le laisse jusqu'au moment d'en faire usage.

9. *Un tube à aspiration.* — La meilleure forme est celle de la figure 124. Dans l'ouverture *a* on place un bouchon à travers lequel on fait passer le bout *b* de l'appareil à potasse. On peut du reste le remplacer très-bien par un bout de tube en caoutchouc (**).

10. *Un tube en verre, ouvert aux deux bouts, de 60 centimètres de longueur, assez large pour pouvoir s'adapter par-dessus la partie effilée du tube à combustion : pour l'usage on le fixe à un support à entonnoir (***)*.

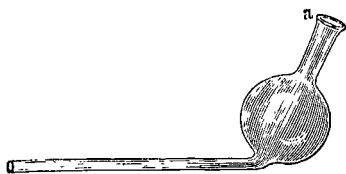


Fig. 124.

11. *Une feuille de papier glacé, dont on coupera bien nettement les bords.*

(*) Voir toutefois *Dibbits. Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XV, 137.

(**) Maintenant on remplace généralement l'aspiration, en général désagréable avec la bouche, par l'aspiration au moyen d'un aspirateur (voir plus loin).

(***) On remplace aussi ce tube par un système de tubes remplis de chaux sodée et de chlorure de calcium (voir plus loin).

12. *De l'oxyde de cuivre.* — Avec de l'oxyde de cuivre (*) préparé suivant le § 66. 1., on remplit presque complètement un creuset de llesse d'environ 100 C.C., on le ferme avec un bon couvercle, on le chauffe au rouge très-faible entre quelques charbons ou dans un fourneau à gaz convenable, et l'on a soin qu'il soit refroidi au moment d'en faire usage, tout juste pour qu'on puisse le toucher sans se brûler.

13. *Une pompe pneumatique avec un tube à chlorure de calcium* (voir la fig. 132). Voir aux §§ 176, 178, 179, la manière de conduire une analyse sans cet instrument.

14. *Du sable chaud.* — On le prendra dans le bain de sable du laboratoire ou on le chauffera autrement. Sa température sera supérieure à 100°, mais pas assez élevée pour brunir le papier.

15. *Une petite rigole en bois* pour contenir le sable (voir la fig. 152).

16. *Un fourneau à combustion.* — Autrefois on se servait exclusivement du fourneau de *Liebig* chauffé avec du charbon de bois. Plus tard on a fait usage de fourneaux chauffés à l'alcool, et actuellement, dans la plupart des laboratoires, on se sert de fourneaux à gaz, non pas que ceux-ci soient meilleurs, mais ils sont d'un usage plus commode et plus propre. Nous décrivons d'abord le fourneau au charbon, puis ensuite celui au gaz.

a. Le *fourneau à combustion de Liebig* est en tôle; il a la forme d'une caisse longue, ouverte en haut et sur un des petits côtés, et il sert à chauffer le tube à analyse avec des charbons rouges. — La figure 125 le représente vu en dessus. Il a 50 à 60 centimètres de longueur et 7 à 8 de profondeur. Le fond, qui représente une grille à cause des fentes étroites qu'on y a découpées, a environ 7 centimètres. Les parois latérales sont généralement



Fig. 125.

inclinaées en dehors, de façon que leur écartement à la partie supérieure, soit à peu près de 12 centimètres. Le tube à analyse est supporté, de distance en distance, par de fortes lames de tôle ayant la forme D (fig. 126) et rivées sur le fond entre les fentes. Leur hauteur doit correspondre exactement à

celle du bord inférieur de l'ouverture circulaire percée dans la paroi antérieure du fourneau (fig. 126, A). Cette ouverture est assez grande pour qu'on y puisse passer le tube avec facilité. On a en outre deux écrans dont l'un a la forme de la figure 127, l'autre celle de la figure 126, A, en suppo-

(*) Si les battitures de cuivre dont on se sert pour préparer l'oxyde renferment de la chaux, on les fait d'abord digérer assez longtemps avec de l'eau additionnée d'un peu d'acide azotique, on les lave et on les traite par l'acide azotique exempt de chlore, soit directement, soit après une calcination au moufle. Suivant *E. Erlenmeyer*, on purifie l'oxyde de cuivre contenant du chlorure en chauffant l'oxyde au rouge dans un tube, d'abord dans un courant d'air humide, puis dans de l'air sec quand le courant qui sort du tube ne rougit plus le tournesol: cette opération a aussi pour avantage de chasser tous les composés oxygénés de l'azote qui pourraient être restés dans l'oxyde. — Pour être certain d'avoir de l'oxyde de cuivre bien exempt de toutes les impuretés qui pourraient nuire à l'exactitude de l'analyse, on dissoudra du cuivre, obtenu par dépôt galvanique, dans de l'acide azotique pur, on évaporerà à siccité et l'on calcinera convenablement le nitrate de cuivre ainsi obtenu. (*C. Reischauer. Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 197. — *J. Læwe*, idem, IX, 217.)

sant l'arête supérieure un peu arrondie. Les sections pratiquées dans ces écrans doivent pouvoir recevoir le tube sans difficulté. — On pose le fourneau sur deux briques reposant elles-mêmes sur un support solide et on lui donne une légère inclinaison en avant (voir *fig. 154*). Il faut avoir soin toutefois de ne pas fermer les ouvertures inférieures du fourneau avec les briques. Si l'on a de bons tubes, on inclinera le fourneau en plaçant entre son fond et les briques une pièce en fer ou un morceau de brique, de façon que l'air puisse circuler par-dessous : on peut aussi poser directement le fourneau sur un trois-pieds. — En posant le tube dans une rigole en tôle très-mince, on l'empêche beaucoup de se déformer. — *Gawalovski* (*) a construit un fourneau à charbon avec un courant d'air qu'on pouvait régler à volonté.



Fig. 126.



Fig. 127.

b. Les fourneaux à gaz ont des formes très-diverses (**). La figure 128 représente la construction la plus fréquemment employée. L'appareil se com-

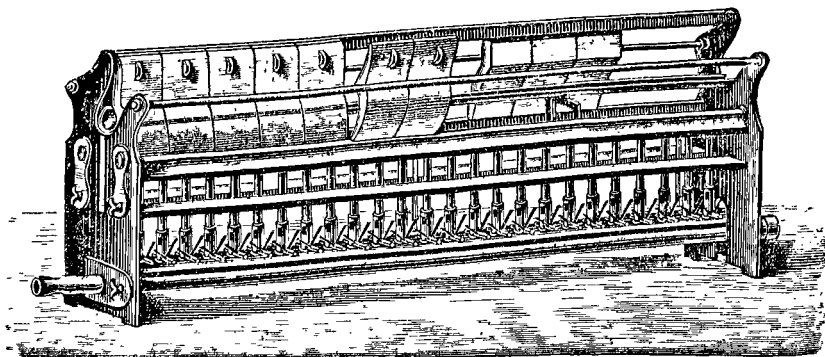


Fig. 128.

pose de deux parties, le système de lampes et le support. Le premier est formé par des becs *Bunsen* dont le nombre varie de 24 à 36 et qui sont munis chacun d'un robinet. Ces becs sont vissés sur un tube de 75 à 90 centimètres de longueur, 25 millim. 3 de diamètre et mis en communication

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIV, 509.

(**) Voir les travaux de *Baunhauer* (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XC, 91), — *Hoffmann* (*idem*, XC, 253), — *Sonnenschein* (*Journ. f. pract. Chem.*, LV, 478), — *Magnus* (*idem*, LX, 32), — *Wetheril* (*Journ. de Kopp et Lœbig*, 1853, 828), — *Pebal* (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCV, 24), — *J. Lehman* (*idem*, CII, 180), — *Babo* (1857), *Heintz* (*Pogg. Ann.*, CIII, 142), — *G. J. Mulder*, — *A. W. Hoffmann* (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CVII, 37), — *Berthelot* (*Compt. rend.*, XLVIII, 469), — *Erleumeyer* (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXXXIX, 17, et *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, 110), — *Leopolder* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 498), — *Donny*, — *Glaser* (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, Suppl. VII, 215, et *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 392).

avec la conduite de gaz. Les becs sont tantôt arrondis à la partie supérieure, tantôt aplatis. La figure représente le support en fer de *Babo*. Les flammes sortent par une fente, enveloppent le tube entouré de magnésie ou d'asbeste et soutenu par de minces supports, puis ressortent en haut par une nouvelle fente. La chaleur est arrêtée, puis renvoyée par des plaques d'argile réfractaire, posées de chaque côté et formant une sorte de dôme : celles qui sont d'un côté sont fixées à demeure, mais celles de l'autre côté peuvent s'élever à volonté séparément, suivant les besoins.

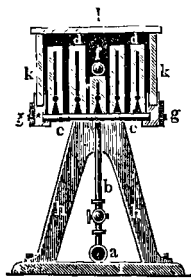


Fig. 129.

Le fourneau qu'a fait construire *A. W. Hoffmann*, et qui est fort en usage en Angleterre, a une forme toute différente et tout à fait commode : il est représenté dans les figures 129 et 130.

Sur le tube en laiton épais *a* (fig. 129), réuni par ses deux bouts avec la conduite de gaz, sont fixés 30 à 54 tubes épais *b*, munis de robinets et de régulateurs du courant d'air : ces tubes ont 50 centimètres de haut, 1 centimètre de diamètre et chacun d'eux se termine par un bras transversal *cc*.

Sur chacun de ces bras sont vissés 5 becs de gaz ordinaires (en papillon, brûlant environ 120 litres de gaz à l'heure pour donner l'effet maximum de lumière) et sur chacun desquels on peut poser des brûleurs en argile. Ceux-

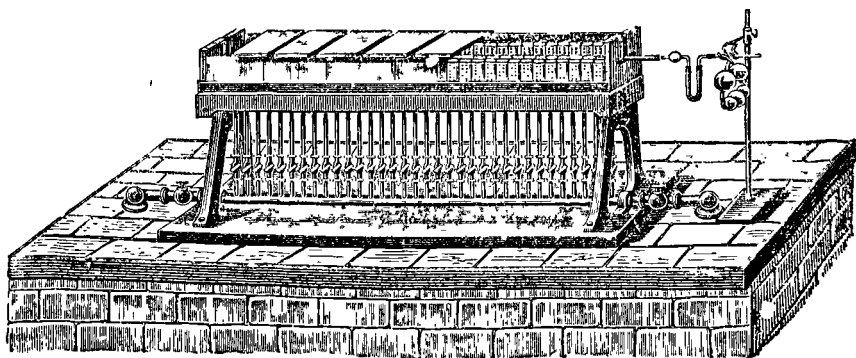


Fig. 130.

ci *d. d. d. d.* sont de simples cylindres creux, fermés en haut, en terre de pipe ordinaire fortement calcinée, ou bien ce sont des masses creuses de même substance, ayant 8,5 centimètres de haut, 2 centimètres de diamètre extérieur, 1 centimètre de diamètre intérieur, dont les parois latérales sont percées d'une multitude de petites ouvertures de la grosseur d'une épingle. Un cylindre de dimensions indiquées ci-dessus à 10 séries de 15 trous chacune. Les brûleurs en argile *e* sont faits de même, mais ils n'ont que 4,5 centimètres de hauteur et 70 à 80 ouvertures. Les brûleurs les plus

bas servent de support au tube à analyse *f*, qui se trouve ainsi dans une sorte de rigole en argile. Tout le système est solidement fixé par un fort cadre en fer *gg*, qui est supporté lui-même par deux forts pieds en fonte *hh*, vissés sur une plaque en fer *i*. En outre le cadre en fer *gg* est muni d'une rainure dans laquelle on peut poser des plaques en argile *kk* que l'on peut enlever ou glisser à volonté. Ces plaques sont de la même hauteur que les grands brûleurs en argile, mais elles les dépassent d'environ 1,5 centimètre quand elles posent sur le cadre en fer. Enfin sur ces plaques latérales on peut en poser d'autres transversales *l* formant couvercle. La figure 130 montre tout l'appareil monté. Dans la partie antérieure, du côté de l'appareil à potasse, on a enlevé les plaques en argile pour qu'on puisse voir la disposition des brûleurs, mais pendant une opération tout est fermé. La distance la plus convenable à laisser entre les brûleurs est d'environ 5 millimètres. Comme il est important, pour la parfaite uniformité de la température, que les bras transversaux portant les brûleurs en argile conservent toujours la même distance, ils sont enchâssés dans des encoches taillées dans le cadre en fer *gg* (fig. 129).

Enfin je rappellerai encore le fourneau construit d'après le principe de *Donny* par *G. Glaser* avec le concours de *Kekulé*: ce fourneau préserve bien les tubes, mais il consomme plus de gaz que celui d'*Erlenmeyer*. Ce qu'il offre de particulier, c'est que le tube à combustion est porté par une série de pièces en fer percées de trous, placées les unes à côté des autres et recouvertes par des plaques d'argile également percées. Les gaz chauds de la flamme, qui chauffent d'abord les pièces en fer, doivent passer à travers les deux systèmes de plaques percées de trous, en sorte que le tube est chauffé de tous les côtés et aussi par en haut. Comme les pièces en fer sont mobiles, on peut les enlever à volonté, si l'on veut empêcher la chaleur de se communiquer par conductibilité.

II. Pratique de l'analyse.

a. On pèse d'abord l'appareil à potasse, puis le tube à chlorure de calcium, et l'on met de la substance, environ 0^{gr},350 à 0^{gr},600 (plus pour les matières riches en oxygène, moins pour les matières pauvres), dans le petit tube qui ne doit plus être chaud : on a soin qu'il n'adhère pas de matière aux parois, au moins en haut, et on le pèse avec son contenu. Comme on connaît le poids du tube vide, on est certain de n'avoir ni trop, ni trop peu de substance.

b. On étale la feuille de papier glacé sur une table propre, on place en son milieu le mortier encore chaud, et on lave celui-ci et le tube à combustion également chaud avec de l'oxyde de cuivre chaud (que l'on met à part). On remplit le tube à combustion jusqu'au point *b* (fig. 131) avec de l'oxyde de cuivre, soit en puisant directement l'oxyde dans le creuset avec le tube, soit au moyen d'un petit entonnoir chaud en cuivre et d'une petite cuiller en argentan. — On verse ensuite une portion de l'oxyde du tube dans le mortier, on y fait tomber la substance qui est dans le petit tube de façon à enlever le tout autant que possible, et l'on remet le tube de côté avec soin, car il faudra le repeser. On mélange avec précaution la substance et l'oxyde aussi intimement qu'on peut en frottant seulement avec le pilon, sans pres-

ser fortement, puis on verse dans le mortier presque le reste de l'oxyde de cuivre du tube, de façon à ne laisser tout au plus que 3 ou 4 centimètres



Fig. 151.

pleins, et l'on mélange avec le tout. Après avoir ensuite bien nettoyé le pilon, on le retire du mortier et on introduit le mélange dans le tube en le prenant avec celui-ci, auquel on imprime un mouvement de rotation entre les doigts. On verse sur une carte glacée ce qui reste dans le mortier et on le fait passer dans le tube. — On met encore un peu d'oxyde de cuivre dans le mortier, on lave le mortier avec cet oxyde qu'on frotte partout avec le pilon, on verse également dans le tube (ce qui le remplit à peu près jusqu'en *a*), on le remplit enfin avec de l'oxyde de cuivre pur jusqu'à environ 3 ou 4 centimètres de l'ouverture : par précaution on ajoute en avant de l'oxyde de cuivre un tampon de tournure de cuivre, oxydée en la chauffant au rouge dans un courant d'air, et l'on ferme aussitôt avec un bouchon. — On fait le remplissage au-dessus de la feuille de papier, afin de pouvoir recueillir et remettre dans le mortier les parcelles qui pourraient tomber (*).

c. On frappe le tube à plat suivant sa longueur sur la table, afin que la partie effilée soit complètement vide d'oxyde de cuivre et qu'il se forme un petit canal tout le long de l'arête supérieure, ainsi que cela est indiqué par l'ombre dans la figure 151. Si l'on n'y parvenait pas par ce moyen (parce que le bec aurait une forme défectueuse), on frappe quelques coups contre la table avec l'ouverture du tube tenu horizontalement. — Ensuite on pose le tube dans la rigole en bois *D* (fig. 152), on le réunit au moyen d'un bouchon au tube à chlorure de calcium *B* et à la pompe pneumatique, et l'on enveloppe le tube à combustion de sable chaud sur toute sa longueur. On enlève l'air lentement (si l'on aspirait trop fortement, on ferait arriver une partie du mélange dans le tube à chlorure) : en ouvrant le robinet *a* on laisse rentrer de l'air desséché en passant sur du chlorure de calcium et l'on répète cette opération dix à douze fois. On est certain de cette façon d'avoir enlevé toute l'humidité qu'a pu absorber l'oxyde de cuivre pendant l'opération du mélange et du remplissage. — Si au lieu d'une pompe à main on fait usage d'une pompe à eau, on interpose entre celle-ci et le tube à chlorure de calcium *B* un tube en verre à deux branches (fig. 153) : on réunit la branche *a* avec le tube à chlorure, l'extrémité *b* avec la trompe, tandis qu'on adapte

(*) J'ai vu dans le laboratoire de *G. J. Mulder* remplir le tube d'une autre façon, qui n'est pas moins commode. Le tube étant maintenu vertical dans un support à cornue, on y verse le mélange, préparé dans une capsule en cuivre, à l'aide d'un petit entonnoir en cuivre poli et chaud : l'opération se fait rapidement et facilement. La partie antérieure du tube est remplie avec de l'oxyde de cuivre en morceaux, dont la couche a au moins 2 décimètres ; on ne pratique pas de canal supérieur, et l'on a soin d'empêcher par un petit tampon d'asbeste ou de tournure de cuivre que de l'oxyde ne soit entraîné par le gaz.

en *c* un bout de tube en caoutchouc fermé avec une pince à ressort. Après avoir fait le vide on laisse chaque fois rentrer l'air par l'orifice *c*.

d. On réunit l'extrémité *b* (fig. 154) du tube à chlorure de calcium pesé

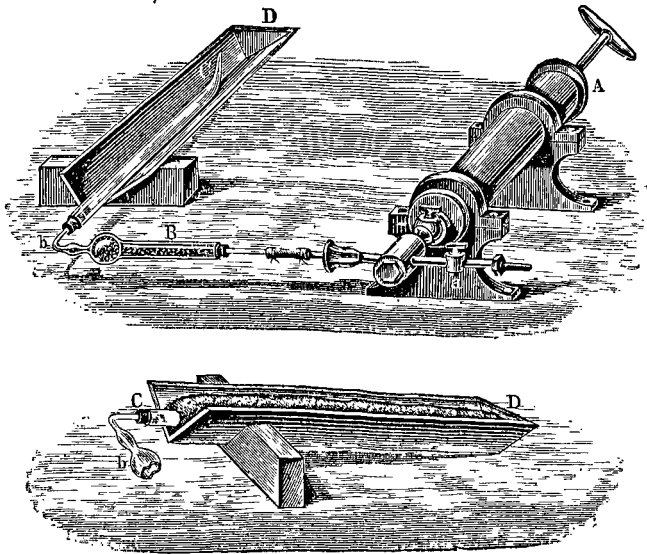


Fig. 132.

au tube à combustion à l'aide du bouchon desséché, on place le tube dans le fourneau: on adapte l'autre extrémité du tube à chlorure au tube à potasse au moyen d'un tube en caoutchouc, et l'on serre les jointures avec du cordonet de soie, si toutefois cela est nécessaire. En tirant les fils pour les serrer on aura soin d'appuyer l'un contre l'autre les bouts des deux ponces, sans quoi, si le fil se rompait, on casserait tout l'appareil. Il vaut mieux faire reposer l'appareil à potasse sur un morceau de drap plié en plusieurs doubles. La figure 134 montre la disposition générale de l'appareil.

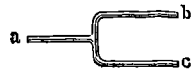


Fig. 135.

e. Il faut maintenant s'assurer qu'il n'y a pas de fuite. Pour cela on donne à l'appareil à potasse la position indiquée dans la figure, c'est-à-dire que sous la boule *r* on place un petit morceau de bois de l'épaisseur d'un doigt, de façon que cette boule soit plus haute; on chauffe la boule *m* en en approchant un charbon incandescent et, quand une portion de l'air a été chassée de l'appareil, on enlève le bois *s* et on laisse refroidir. La lessive de potasse monte dans la boule *m* et la remplit plus ou moins. Si l'équilibre qui s'établit après le refroidissement persiste pendant quelques minutes, on peut regarder l'appareil comme fermant bien; mais si la

lessive tend peu à peu à se mettre au même niveau dans les deux branches, c'est qu'il y a des fuites. (On utilise le temps entre les deux observations en prenant de nouveau le poids du petit tube qui renfermait la substance.)

f. On fait glisser le tube à combustion de façon que son extrémité non effilée sorte du fourneau d'au moins 5 centimètres, on glisse l'écran simple en avant du fourneau pour garantir le bouchon, et l'on place l'écran double sur le tube à 6 centimètres environ de la partie antérieure (voir la fig. 154); on replace le petit morceau de bois *s* sous la boule *r* du tube à

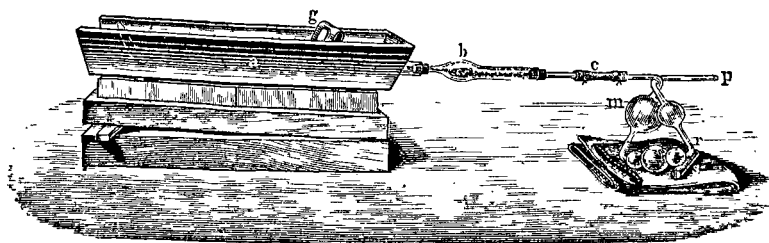


Fig. 154.

potasse et l'on pose de petits morceaux de charbon incandescent d'abord au-dessous de la partie antérieure du tube limitée par l'écran : peu à peu on enveloppe toute cette portion du tube de charbons allumés de façon à l'amener lentement au rouge. Maintenant on recule l'écran de 3 centimètres, on met des charbons et l'on continue de cette façon en avançant peu à peu vers la partie effilée, chaque fois que la portion nouvelle chauffée a été portée au rouge. On a soin que la portion antérieurement chauffée soit constamment maintenue au rouge. La portion du tube qui sort du fourneau doit être assez chaude pour qu'on puisse à peine la tenir entre les doigts sans se brûler. Toute l'opération est généralement terminée au bout de trois quarts d'heure ou d'une demi-heure. Il est tout à fait inutile d'activer la combustion du charbon en agitant l'air au-dessus du fourneau : cela ne doit se faire, comme nous allons le voir, que vers la fin de l'opération.

Pendant le chauffage la lessive de potasse est peu à peu refoulée hors de la boule *m* par l'action de l'air dilaté. Quand la chaleur commence à agir sur l'oxyde de cuivre qui avait servi au lavage du mortier, il se dégage un peu d'acide carbonique et de vapeur d'eau, qui, chassant l'air de l'appareil, déterminent le passage de grosses bulles de gaz dans l'appareil à potasse. — Mais quand on arrive à chauffer le mélange proprement dit, le dégagement de gaz devient rapide. Les premières bulles ne sont qu'incomplètement absorbées parce qu'elles sont mélangées d'air, mais plus tard l'absorption est si complète que parfois on ne voit pas une seule bulle se dégager. On conduit la chaleur de façon qu'entre le passage de deux bulles il s'écoule de 1/2 à 1 seconde. La figure 135 représente l'état normal de l'appareil à potasse pendant l'opération.

On voit qu'une bulle de gaz qui arrive par *m* passe d'abord dans la boule *b*, puis de *b* en *c* et de *c* en *d*; enfin elle traverse la lessive de potasse dans *e* pour sortir en *f*.

g. Lorsque tout le tube est enveloppé de charbons incandescents et que le dégagement gazeux a cessé, on active la combustion des charbons en agitant au-dessus une feuille de carton; si cela ne produit pas un nouveau dégagement de gaz, on redresse l'appareil à potasse, on enlève les charbons vers la partie postérieure du tube et l'on place l'écran en avant de la partie effilée. Le refroidissement du tube d'une part, et de l'autre l'absorption de l'acide carbonique par la potasse, font que la lessive monte dans l'appareil lentement d'abord, puis bientôt avec plus de rapidité quand elle est une fois parvenue dans la boule *m*. (Lorsqu'on a redressé l'appareil à potasse, il n'y a pas à craindre que le liquide remonte jusque dans le tube à chlorure de calcium.) Lorsque la boule *m* est à peu près à moitié remplie, on casse la pointe du tube à combustion avec une pince ou des ciseaux, et aussitôt la potasse se met de niveau dans le tube à boules. On donne de nouveau à celui-ci sa première position inclinée, on couvre la pointe effilée avec le tube de verre (§ 174. 10.) soutenu par le bras du support à entonnoir, on attend quelques minutes pour que l'acide carbonique du tube à chlorure et du tube à combustion soit absorbé par la potasse, puis, au moyen d'une pipette ou d'un tube en caoutchouc, on aspire lentement l'air à travers tout l'appareil, jusqu'à ce que les bulles ne diminuent plus de volume en traversant la potasse.

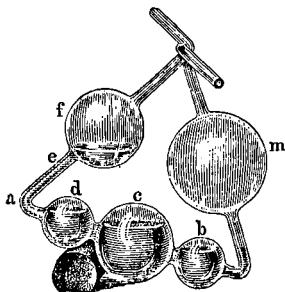


Fig. 155.

La figure 156 montre la disposition de l'appareil à ce moment de l'opération. Si, au lieu d'aspirer avec la bouche, on fait usage d'un aspirateur (fig. 156), on a l'avantage de pouvoir mesurer le volume d'air qui a passé à travers l'appareil. *Liebig* recommande de ne pas aspirer un volume d'air plus grand que ce que peut contenir le tube à chlorure de calcium et le tube à combustion, environ 80 à 100 C. C. — Il ne faut pas en effet en enlever davantage si l'on adopte la disposition simple de *Liebig*, savoir le tube *h* et un appareil à potasse sans petit tube à chaux sodée: autrement on s'exposerait à des erreurs sensibles.

L'analyse est maintenant terminée. — On détache l'appareil à potasse, on enlève le tube à chlorure de calcium avec le bouchon qui ne doit pas être brûlé, on ôte celui-ci, on redresse verticalement le tube à chlorure, la boule en haut. Au bout d'une demi-heure (*), on pèse les deux tubes et l'on calcule les résultats, qui en général sont très justes. Le carbone est presque

L'analyse est maintenant terminée. — On détache l'appareil à potasse, on enlève le tube à chlorure de calcium avec le bouchon qui ne doit pas être brûlé, on ôte celui-ci, on redresse verticalement le tube à chlorure, la boule en haut. Au bout d'une demi-heure (*), on pèse les deux tubes et l'on calcule les résultats, qui en général sont très justes. Le carbone est presque

(*) *Læwe* prétend, au moins en faisant usage de lessive de potasse très concentrée, qu'une demi-heure ne suffit pas pour un refroidissement convenable. Suivant lui, le poids de l'appareil n'est constant qu'au bout de deux ou trois heures. Pendant que l'appareil sera abandonné au refroidissement, il faudra fermer les extrémités du tube avec des bouts de tube en caoutchouc fermés par des morceaux de baguette de verre; mais on aura soin de les enlever pour la pesée.

toujours trouvé très exactement, plutôt un peu en moins, environ 0,1 pour cent. Il y a toutefois quelques causes d'erreur qui ne changent pas cependant les résultats d'une manière sensible et qui se compensent en partie. D'abord pendant la combustion et quand on fait à la fin passer le courant

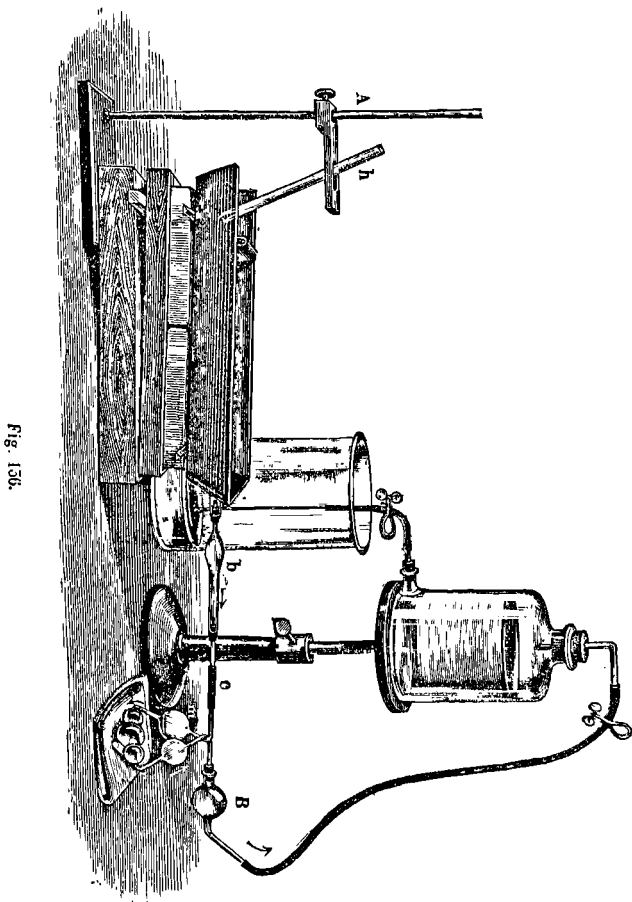


Fig. 150.

d'air, il y a des traces d'humidité enlevées de l'appareil à potasse. Cette perte est plus grande quand le dégagement gazeux est rapide, parce que le liquide s'échauffe, et aussi quand de l'azote ou de l'oxygène traverse l'appareil à boules (voir § 178 et § 183). On peut se mettre à l'abri de cette erreur, en plaçant en avant du tube à boules un petit tube plein de fragments d'hydrate de potasse ou de chaux sodée et que l'on pèse avec l'appareil à

potasse. — En second lieu l'air atmosphérique, avec lequel on balaye l'appareil à la fin, laisse son acide carbonique dans le tube de *Liebig*. On obvie à cet inconvénient en reliant la partie effilée du tube au moyen d'un bouchon ou d'un caoutchouc avec un tube rempli d'hydrate de potasse. — Troisièmement, avec les substances riches en eau ou en hydrogène, il arrive souvent que le poids de l'appareil à potasse est augmenté, parce que l'acide carbonique ne sort pas complètement sec du tube à chlorure de calcium : on pourrait y remédier en remplaçant le tube à chlorure de calcium par un appareil contenant un peu d'acide sulfurique concentré (voir § 182).

Dans la plupart des cas la quantité d'hydrogène trouvée est un peu trop élevée, en moyenne de 0,1 à 0,15 pour 100, ce qui tient surtout à ce que l'air qui traverse l'appareil est humide; mais on évite cette erreur en faisant passer l'air d'abord dans un tube plein de potasse caustique solide. — Je remarquerai toutefois que, dans la plupart des cas, il est superflu de compliquer l'opération pour éviter de faibles erreurs, dont l'influence sur les résultats est connue par un nombre considérable d'expériences.

2. *Modification apportée par Bunsen à la méthode décrite en 1. (*)*.

§ 175.

Lorsque l'on a une substance très hygroscopique ou qui ne pourrait pas être mélangée avec de l'oxyde de cuivre chaud, sans qu'on eût à craindre une décomposition, la méthode 1. est modifiée en ce sens qu'on laisse refroidir l'oxyde de cuivre dans un tube ou un ballon ferré, que le mélange de la substance avec l'oxyde de cuivre ne se fait plus dans un mortier, mais dans le tube lui-même, et qu'enfin on évite de faire le vide dans le tube, puisque, dans ce nouveau procédé, l'oxyde de cuivre n'est plus dans des conditions qui lui permettent d'absorber l'humidité de l'air.

On pèse la substance en l'enfermant dans un petit tube en verre d'environ 20 centimètres de long, fermé à un bout, à paroi mince, de 7 millimètres de diamètre inférieur, dont on ferme l'ouverture pendant la pesée avec un petit bouchon bien lisse.

Outre ce tube le procédé de *Bunsen* exige: le tube à combustion, l'appareil à potasse, le tube à chlorure de calcium, des tubes en caoutchouc vulcanisé, un bouchon percé, un tube aspirateur, un fourneau à combustion et de l'oxyde de cuivre (voir § 174).

Pour laisser refroidir l'oxyde de cuivre récemment calciné et en remplir le tube à combustion sans qu'il puisse attirer l'humidité de l'air, on se sert d'un tube large fermé à un bout ou d'un ballon (*fig. 137*).

On y verse l'oxyde encore chaud et l'on ferme hermétiquement avec un bouchon. On épargne du temps en prenant de suite autant d'oxyde

(*) *Kolbe, Dictionnaire de chimie, supplément, p 186. — A. Strecker, Dictionnaire de chimie, 2^e édit., I, 832.*

qu'il en faudra pour remplir le tube à combustion. Si la fermeture est bonne, on peut faire usage du contenu même après plusieurs jours et encore après qu'on en a employé une partie et qu'on a plusieurs fois ouvert le ballon.

Pour remplir le tube à combustion préalablement desséché et lavé avec de l'oxyde de cuivre, on commence par y faire arriver une couche d'oxyde d'environ 10 centimètres, en l'introduisant dans le tube ou dans le ballon qui contient l'oxyde de cuivre (*fig. 138*), et l'on secoue légèrement en inclinant le tout.

Un peu auparavant on a pesé le tube renfermant la matière à analyser. Après avoir enlevé le bouchon avec précaution de façon que rien ne puisse se perdre, pas même la poussière qui le recouvrirait, on introduit le tube par l'extrémité ouverte aussi avant que possible dans le tube à combustion et,



Fig. 137.

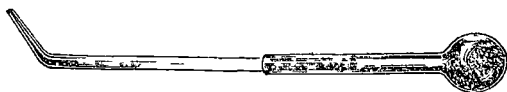


Fig. 138.

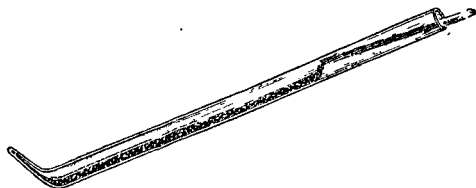


Fig. 139.

en tenant le tout incliné comme le montre la figure 139, on fait tomber, en tournant le tube sur lui-même, la quantité de substance qu'on juge nécessaire à l'analyse. On appuie légèrement le bord du petit tube contre la paroi supérieure du tube à combustion pour empêcher que le premier touche la poudre déjà versée.

Quand on a ainsi introduit la quantité convenable de matière, on remet le tube à combustion dans la position horizontale de façon que le petit tube soit légèrement incliné, l'extrémité fermée en bas : en le retirant alors lentement et en le tournant légèrement sur lui-même, on fait retomber dans le tube les parcelles de poudre qui auraient pu rester adhérentes au bord, de façon à rendre bien nette et propre la partie que fermera le bouchon. On ferme et l'on pèse, après avoir eu soin de boucher aussi le tube à combustion. La différence des deux pesées du petit tube donne le poids de matière qu'on analysera.

On fait ensuite de nouveau arriver du tube ou du ballon contenant oxyde une quantité de celui-ci égale à celle déjà introduite, en lavant aussi les parois pour détacher les parcelles qui pourraient y adhérer.

On fait le mélange avec un fil de fer bien poli, terminé en pointe et tourné en forme de tire-bouchon (à une spire) (*fig. 140*), auquel on imprime deux

mouvements rapides, l'un d'avant en arrière, l'autre de rotation. Le mélange est fait en quelques minutes et si complet, avec des substances en poudre



Fig. 140.

qui ne s'agglomère pas, qu'on n'en peut plus distinguer les moindres parcelles. — On procède alors à la combustion comme il est dit dans le § 174.

β. *Corps solides difficilement combustibles, non volatils* (par exemple certaines matières résineuses et extractives, les houilles, etc.).

Lorsqu'on les traite par les méthodes indiquées plus haut, il peut facilement y avoir des parcelles de carbone qui échappent à la combustion. On obvie à cela par un des moyens suivants.

1. Combustion avec le chromate de plomb, ou avec le chromate de plomb et le bichromate de potasse.

§ 176.

On a besoin de tous les objets énumérés au § 174, sauf l'oxyde de cuivre qu'on remplace par le chromate de plomb (§ 66. 2.). On en chauffe un peu plus que la quantité qu'il faudra pour remplir le tube à combustion, dans une capsule en platine ou en porcelaine, au-dessus de la lampe à gaz ou de la lampe de *Berzelius*, jusqu'à ce que la couleur devienne brune, et l'on a soin qu'au moment de s'en servir la température soit encore d'environ 100° ou un peu au-dessous. On peut prendre le tube à combustion assez étroit, parce que, à volume égal, le chromate de plomb cède beaucoup plus d'oxygène que l'oxyde de cuivre.

On opère tout à fait comme il est dit au § 174. On croyait autrefois qu'avec le chromate de plomb il était tout à fait inutile de dessécher avec la pompe le tube chauffé, parce qu'on pensait que le chromate n'était pas hygroscopique ou l'était beaucoup moins que le bioxyde de cuivre. Mais on ne peut plus s'en dispenser, depuis que *Erdmann* (*Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXI, 180) a démontré que le chromate absorbe l'humidité aussi rapidement que l'oxyde de cuivre.

Comme l'action oxydante plus active du chromate de plomb tient surtout à ce qu'il fond à une température convenable, il faut à la fin, en poussant le feu, chauffer jusqu'à ce que tout le contenu du tube, là où est la substance, soit complètement fondu. Il ne faut cependant pas chauffer aussi fort la partie antérieure, parce qu'alors le chromate perdrait toute sa porosité et les produits de la décomposition, qui auraient pu échapper à l'oxydation, ne subiraient pas une combustion complète.

Comme sous ce dernier point de vue le chromate de plomb laisse un peu

à désirer à cause de sa structure compacte, il vaut mieux achever de remplir le tube avec de l'oxyde de cuivre fortement calciné et grossièrement pulvérisé, ou bien avec de la tournure de cuivre qu'on aura oxydée à la surface, en la chauffant au rouge dans un moufle ou dans un creuset au contact de l'air.

Pour les matières très difficilement combustibles, comme le graphite, il est bon non seulement que toute la masse soit mélangée bien intimement, mais encore qu'à la fin elle cède plus d'oxygène que l'on n'en obtient avec le chromate de plomb. Pour cela on ajoute à ce dernier, après sa fusion, 1/10 de son poids de bichromate de potasse en poudre. De cette façon on peut oxyder complètement les matières les plus difficiles à brûler (*Liebig* *).

On peut aussi obtenir de très bons résultats avec l'oxyde de cuivre et le bichromate de potasse. *Gintl* (*) a une manière d'opérer qui se rapproche beaucoup de la méthode de *Bunsen*. Dans le tube à combustion il met d'abord une couche de 6 centimètres d'oxyde de cuivre en grains, après cela 5 centimètres de bichromate de potasse fondu, puis pulvérisé et conservé à l'abri du contact de l'air, ensuite la substance à brûler et enfin de nouveau 3 centimètres d'oxyde de cuivre. On fait le mélange avec le fil en tire-bouchon, en prenant la précaution qu'il reste au fond du tube au moins 3 centimètres d'oxyde de cuivre non mélangé de bichromate. Enfin le tube est rempli d'oxyde de cuivre à la manière ordinaire et l'on procède à la combustion. Comme à la fin de l'opération la lessive de potasse reçoit de l'oxygène, il faut laver l'appareil avec de l'air un peu mieux débarrassé d'acide carbonique et de vapeur d'eau et aussi munir l'orifice de sortie du tube à potasse d'un petit tube qu'on pèsera avec lui et que l'on remplit au 2/3 avec de la chaux sodée et le reste avec du chlorure de calcium.

2. Combustion avec l'oxyde de cuivre et le chlorate ou le perchlorate de potasse.

§ 177.

Il faut pour cela tous les objets énumérés au § 174 ou 175 et en outre une petite quantité de chlorate de potasse. Pour le débarrasser de son eau, on le chauffe jusqu'à commencement de fusion, et après le refroidissement on le réduit en poudre grossière, que l'on conserve dans un lieu chaud jusqu'au moment d'en faire usage.

L'opération se fait comme au § 174 ou 175, avec cette seule différence que la couche d'oxyde de cuivre dans la partie postérieure du tube est un peu plus longue (5 centimètres) et qu'on y mélange, en secouant, environ 1/8 (3 à 4 grammes) de chlorate de potasse. On ajoute ensuite 2 centimètres d'oxyde de cuivre pur, puis le mélange. — Quand en chauffant on arrive au point où se trouve le chlorate de potasse, il faut, en enlevant du charbon ou en tournant les robinets du gaz, prendre la plus grande précaution pour que le chlorate de potasse ne se décompose que très lentement ; autrement

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 320.

(**) *Meyer* a donné des expériences de contrôle de cette manière très convenable d'opérer (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCIV, 204).

le courant de gaz serait tellement violent qu'il projetterait la lessive de potasse hors du tube à boules et l'analyse serait perdue.

L'oxygène qui se dégage chasse tout l'acide carbonique qui remplit l'appareil, brûle toutes les parcelles de charbon et oxyde le cuivre réduit. Il ne peut donc se dégager d'oxygène que quand toutes les matières oxydables auront été oxydées.

Aussi lorsque beaucoup de gaz a traversé l'appareil à potasse sans être absorbé, il est inutile de casser la pointe du tube et de faire passer un courant d'air, car le tube ne renferme que de l'oxygène, mais ni acide carbonique ni vapeur d'eau. Cependant il faut faire aspirer dans le tube à chlorure et dans celui à potasse de l'air desséché et exempt d'acide carbonique, pour ne pas peser un appareil plein d'oxygène.

On sait que le chlorate de potasse se décompose tumultueusement; aussi on peut le remplacer, comme *Bunsen* l'a conseillé le premier, par du perchlorate de potasse dont la décomposition se fait d'une façon plus calme. On l'introduit fondu et encore chaud dans la partie fermée du tube, on met par-dessus un tampon lâche d'asbeste récemment calciné et l'on remplit comme à l'ordinaire. Si l'on fait le mélange comme l'indique *Bunsen* (§ 175), il faut toujours (même avec le chlorate de potasse) mettre le tampon d'amiante, afin qu'en mélangeant la matière à analyser ne vienne pas en contact avec le sel qui doit dégager l'oxygène.

Comme l'oxygène desséché qui traverse la lessive de potasse entraîne un peu de vapeur d'eau, on adapte en avant du tube à boules, soit avec un bouchon, soit avec un tube en caoutchouc, un petit tube rempli aux $\frac{2}{3}$ avec de la chaux sodée et le reste avec du chlorure de calcium, et l'on pèse ce tube avec l'appareil à boules. L'augmentation de poids de ce dernier et du petit tube donne la quantité d'acide carbonique.

3. Combustion avec l'oxyde de cuivre et l'oxygène gazeux.

§ 178.

Beaucoup de chimistes aujourd'hui brûlent les matières organiques avec l'oxyde de cuivre et l'oxygène gazeux qui se dégage d'un gazomètre. *Hess, Dumas et Stass, Erdmann et Marchand, Piria, Strecker, Wähler, Löwe, Glaser* et d'autres ont décrit la manière d'opérer dans ces circonstances. Ils n'emploient pas cette méthode seulement pour les substances difficilement combustibles, mais ils l'appliquent d'une façon générale au dosage du carbone et de l'hydrogène dans toutes les matières organiques. Depuis plusieurs années ce procédé d'analyses est en pratique avec les autres dans mon laboratoire.

Comme ces méthodes exigent, avec le gazomètre plein d'oxygène, des dispositions convenables pour dessécher complètement le gaz et le débarrasser de toute trace d'acide carbonique, on voit facilement que l'appareil sera bien plus compliqué que celui si simple de *Liebig* ou de *Bunsen*. Aussi on ne saurait recommander ce procédé que dans le cas où l'on aurait à faire une série d'analyses organiques ou en particulier à analyser des substances

non pulvérisables et qui dès lors ne peuvent pas se mélanger intimement avec l'oxyde de cuivre.

Pour chauffer le tube à combustion, *Hess* ainsi qu'*Erdmann* et *Marchand* employèrent l'alcool. Mais depuis que l'usage du gaz est devenu général dans les laboratoires, on a remplacé les fourneaux à alcool par des fourneaux à gaz. On peut du reste fort bien chauffer avec la grille représentée dans la figure 125 en faisant usage du charbon de bois : il faut seulement donner à la grille 70 à 80 centimètres de longueur. Le moyen qu'on emploie pour chauffer n'a aucune influence sur l'opération en elle-même et sur l'exactitude des résultats, il faut seulement pouvoir régler la température et la porter suffisamment haut.

La combustion avec le concours de l'oxygène gazeux peut se faire de deux façons, suivant que l'on mélange ou que l'on ne mélange pas la substance avec de l'oxyde de cuivre. Le dernier mode d'opérer, d'après lequel il faut placer la matière dans une petite nacelle que l'on introduit dans le tube à combustion, est le plus commode, parce qu'une première analyse étant terminée, le tube à combustion est tout prêt pour en recommencer une seconde. C'est ce procédé que je vais décrire le premier; j'indiquerai ensuite ceux dans lesquels on mélange la substance avec l'oxyde de cuivre.

a. Combustion dans une petite nacelle.

Comme il importe surtout dans cette méthode de pouvoir faire un certain nombre de combustions dans le même tube, il faut choisir un fourneau à gaz construit de façon à endommager le tube le moins possible, tel par exemple que le fourneau de *Donny* perfectionné par *Glaser* ou le fourneau de *Hofmann*.

La figure 141 représente l'appareil complet avec le fourneau, tel qu'il est décrit par *Glaser* (*).

Aux deux extrémités du fourneau sont deux supports en fer montés sur une plaque en fer. Ils portent deux bandes parallèles reliées entre elles : verticalement au-dessus de chaque bande se trouve une tringle ronde en fer, boulonnée aux deux bouts à chaque support. Des plaques d'argile portant une rainure en haut et en bas peuvent être facilement placées entre les bandes de fer et la tringle située au-dessus, et servent à supporter, comme l'indique la figure 142, les gouttières en fer qui, rapprochées les unes des autres, forment une sorte de canal semi-cylindrique dans lequel on loge le tube à combustion. On voit une de ces gouttières en bas, à droite dans la figure 141.

Les flammes des brûleurs placés au-dessous des gouttières en fer chauffent d'abord celles-ci : une partie de la flamme passe à travers les trous du canal en fer, se croise par-dessus le tube à combustion et sort ensuite par les orifices du couvercle en argile (fig. 142). La forme de ce couvercle concentre la chaleur sur le tube. Par cette disposition on obtient le résultat important réalisé dans la grille à charbon de *Liebig*, savoir l'échauffement

(*) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, volume supplém. VII, 213, et *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 532.

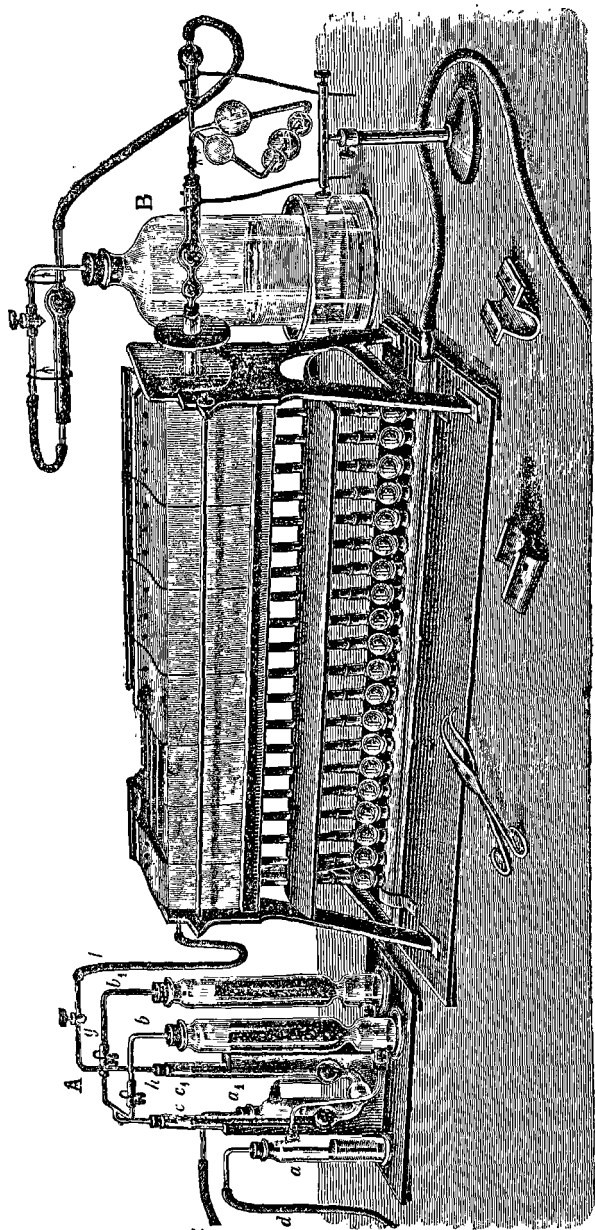


Fig. 141.

du tube en dessus et sur les côtés. (Dans les combustions ordinaires on ne serre pas toutes les rigoles en fer les unes contre les autres, mais à l'endroit où se trouve le mélange de la substance on enlève deux ou trois de ces morceaux du canal. A mesure que la combustion s'effectue, on peut au moyen d'une pince remplacer ces rigoles près des autres, en soutenant d'une main le tube à combustion enveloppé dans une toile métallique.)

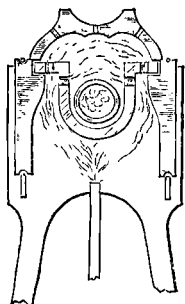


Fig. 142.

Le tube à combustion est ouvert aux deux bouts. De *a* en *b* (fig. 145), il contient de la tournure de cuivre oxydée et de l'oxyde en grain, retenus par des bouchons en toile métallique de cuivre (*). En *bc* est une spirale en cuivre oxydée, faite avec une bande de toile métallique en fil de cuivre.

(On la remplace par une spirale en cuivre métallique, dans les analyses des substances renfermant du chlore, du brome ou de l'azote.) Dans la partie *ad*

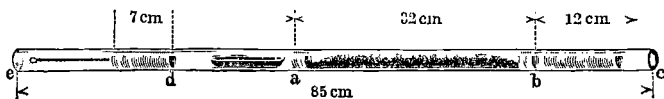


Fig. 145.

se trouve la nacelle avec la substance ; enfin en *de* est une spirale en cuivre métallique fixée à un fil de cuivre. Le tube enveloppé dans une toile métallique est introduit dans le canal du fourneau, après qu'on a enlevé trois rigoles en fer, là où se trouve la nacelle. Alors avec des bouchons en caoutchouc on réunit l'extrémité antérieure du tube avec un tube à chlorure de calcium non pesé et la partie postérieure avec les appareils à purification, à dessiccation et les gazomètres. Dans ces appareils (fig. 141), *a* qui communique par le tube *d* avec le gazomètre à oxygène, et *a*₁ qui communique par *l* avec le gazomètre à air, contiennent tous deux une lessive de potasse : *b* et *b*₁, dans les deux tiers inférieurs renferment du chlorure de calcium et dans le tiers supérieur de la chaux sodée. Enfin le tube en U *cc*, par lequel passeront l'air et l'oxygène, est rempli de chlorure de calcium : il communique avec le tube à combustion par le tube en caoutchouc *f* et le tube de verre *g* muni d'un robinet en verre.

Pour empêcher toute diffusion des gaz provenant de la combustion de la substance dans les tubes à dessécher, *Læwe* interpose entre le tube à combustion et l'appareil dessiccateur une fermeture à mercure, représentée dans la figure 144. L'air ou l'oxygène arrive par *a* et sort par *b*. Au fond du tube *c* se trouvent quelques gouttes de mercure, dans lesquelles plonge l'extrémité effilée du tube *a*. Pour assurer la fermeture hermétique du tube *c*, on enduit le bouchon en caoutchouc d'une solution de gélatine.

Avant de procéder à l'analyse, on chauffe le tube dans le fourneau sur

(*) Au lieu de toile métallique en cuivre, *Læwe* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 218) emploie une sorte de calotte hémisphérique en toile de fil de platine pas trop serrée, dont la convexité est tournée du côté des appareils à absorption.

toute sa longueur, on y fait passer lentement un courant d'air sec et on laisse refroidir en maintenant le courant d'air sec. On enlève la spirale de cuivre en *de*, on introduit la nacelle contenant la substance, on replace la spirale et l'on réunit la partie antérieure du tube aux appareils à absorption, après avoir placé l'écran en tôle et en argile (*Lawe*) que l'on voit dans la figure 144. Au moyen d'un tube de verre à robinet on relie à l'aspirateur B le tube large muni d'une boule, placé au-dessus des tubes à absorption et relié à ceux-ci. Ce tube non pesé renferme dans sa

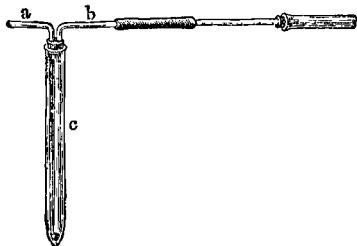


Fig. 144.

boule et dans la moitié de sa longueur du chlorure de calcium et le reste est plein de chaux sodée. Cet aspirateur est formé par une cloche tubulée plongeant dans un cristalliseur plein d'eau. En ouvrant le robinet on aspire l'air et l'on établit une différence de niveau de 12 à 15 centimètres. Cet aspirateur, que *Piria* (*) a employé le premier, a pour but de diminuer la pression que produirait le tube à potasse dans le tube à combustion : c'est aussi un moyen simple de s'assurer si l'appareil ne fuit pas.

Tout étant ainsi préparé, on ferme les robinets de l'appareil à dessécher, on ouvre celui de l'aspirateur et l'on chauffe au rouge faible la partie antérieure du tube à combustion ainsi que la spirale en cuivre à la partie postérieure; on ouvre alors le robinet de l'appareil dessiccateur et l'on fait arriver un courant très lent d'oxygène, qui devra être complètement arrêté par la spirale en cuivre et a pour but d'empêcher les produits de la combustion de se répandre dans la partie postérieure de l'appareil.

L'échauffement de la substance a lieu, suivant sa volatilité, soit directement soit par rayonnement, et l'on règle facilement la température en plaçant ou en enlevant les plaques d'argile formant couvercle. Lorsqu'à la fin il ne reste plus que du charbon dans la nacelle, on laisse refroidir la spirale en cuivre, et l'on fait arriver un plus fort courant d'oxygène, qui achève la combustion complète et transforme en oxyde le cuivre qui a été réduit. On termine l'oxydation par un courant d'air, qui chasse l'oxygène de tout l'appareil. On ferme les robinets des gaz, celui de l'aspirateur, on interrompt la communication entre celui-ci et les tubes à absorption, on laisse ces derniers se refroidir et on les pèse.

Je décrirai dans un chapitre particulier (§ 192) la méthode de *Cloez*, pour la donner dans son ensemble.

b. Combustion de la substance mélangée avec l'oxyde de cuivre.

Il faut pour cette méthode un tube fermé à un bout et recourbé comme le montre la figure 145.

Les opérations sont au commencement tout à fait les mêmes que dans le procédé de *Bunsen* (§ 175). Le tube est long d'environ 50 centimètres :

(*) *Cimento*, V, 521. — *Jahresb. von Kopp u. Will*, 1857, p. 573.

on remplit la partie postérieure fermée de *a* en *b* d'oxyde de cuivre calciné en grains, en *bc* on met la substance mélangée à l'aide du fil de métal avec l'oxyde de cuivre en poudre, on verse en *c d* de l'oxyde calciné en grains, et



Fig. 145.

pour fermer le tout on enfonce en *de* une spirale en toile métallique de cuivre oxydé. Après avoir adapté les tubes à absorption pesés, on opère la combustion à la manière ordinaire en chauffant d'avant en arrière, en ayant soin, avant de chauffer la partie où se trouve la substance, de porter au rouge faible la partie *ab*, pour y brûler les produits de distillation qui pourraient s'y porter. Quand tout le tube est rouge et que le dégagement gazeux s'arrête, on laisse un peu refroidir la partie postérieure du tube, assez pour pouvoir la toucher sans se brûler les doigts; on adapte à la partie effilée du tube un bout de tube mince en caoutchouc, dont l'autre extrémité est reliée au tube *cc* à chlorure de calcium de l'appareil à dessiccation et à purification de la figure 141. On brise dans le tube en caoutchouc la pointe du tube à combustion et l'on termine l'analyse dans un courant lent d'oxygène : on chasse ce gaz par un lent courant d'air, on laisse refroidir et l'on pèse les tubes à absorption.

γ. Corps solides hygroscopiques, corps volatils, ou corps qui subissent une modification à 100°, par exemple qui perdent de l'eau.

§ 179.

aa. Les Substances hygroscopiques, brûlées par un des procédés indiqués plus haut, donnent facilement une quantité d'hydrogène trop grande. — C'est pourquoi Stein (*) propose de les analyser de la façon suivante. La méthode est celle décrite au § 178. a. La partie du tube où doit se trouver la nacelle contenant la substance ne sera pas enveloppée dans la rigole en tôle ou dans la toile métallique, pour empêcher en cette place la propagation de la chaleur par conductibilité. — On pèse dans la nacelle la substance seulement desséchée à l'air ou sous le dessiccateur. Après avoir mis la nacelle dans le tube d'abord chauffé au rouge puis refroidi, et avoir constaté que l'appareil ferme bien, on allume à 9 ou 12 centimètres en arrière de la nacelle un ou deux brûleurs et l'on fait passer sur la substance un courant lent d'air ainsi chauffé. D'ordinaire on voit bientôt paraître de l'eau dans le tube à chlorure de calcium, puis cette eau disparaît au bout de quelques instants, sans qu'on puisse la faire reparaitre en chauffant un peu plus fort le courant d'air et en refroidissant avec de l'éther la boule du tube à chlorure. On enlève alors les tubes à absorption et pendant qu'on

(*) Zeitschr. f. analyt. Chem., V, 55.

les pèse on maintient dans le tube un courant d'air sec non chauffé. La pesée du tube à potasse avec le tube à chaux potassée ou sodée qui l'accompagne permettra de reconnaître s'il y a eu décomposition, tandis que l'accroissement de poids du tube à chlorure de calcium donnera la proportion d'eau. En renouvelant la dessiccation dans le courant d'air sec et chaud et en pesant de nouveau le tube à chlorure de calcium on saura quand la dessiccation sera achevée. Alors seulement on commencera la combustion de la substance parfaitement sèche.

Dans les cas où il faudrait une température plus élevée pour chasser l'eau chimiquement combinée, *Stein* fixe à l'aide de quatre fils fins de cuivre une lame de cuivre entre les brûleurs et le tube, là où se trouve la nacelle, il interpose un thermomètre entre la lame et le tube et il allume un bec sous la lame. La température dans le tube est naturellement inférieure à celle que marque le thermomètre. En coupant les fils après la dessiccation complète, on enlève facilement la lame de cuivre.

bb. *Corps volatils, ou qui subissent une modification à 100°, par exemple qui perdent de l'eau.* — Si, avec de pareilles substances, on opérât comme il est dit au § 174, on perdrait une partie de la substance ou de l'eau en faisant le mélange avec l'oxyde chaud, ou en faisant le vide dans le tube enveloppé de sable chauffé, et il serait impossible d'avoir des résultats exacts. Si l'on faisait de la même façon le mélange à froid, il absorberait une quantité notable d'eau.

On procède alors suivant le § 175 ou suivant le § 178. — On peut aussi fort bien analyser ces substances avec le chromate de plomb : toutefois il faut avoir la précaution de le laisser refroidir dans un tube fermé, et il faut faire le mélange dans le tube à combustion avec le fil métallique en tire-bouchon.

b. Corps liquides.

a. Volatils (par exemple : huiles essentielles, alcools, etc.)

§ 180.

1. Pour l'analyse des matières volatiles il faut tous les objets énumérés au § 174, excepté ceux qui servent à faire la pesée, le mélange et le vide dans le tube. Le tube à combustion sera plus long : avec les substances les moins volatiles on lui donnera 50 centimètres et 60 à 85 pour celles qui le sont beaucoup. Si l'on n'opère pas la combustion dans un courant d'oxygène suivant la méthode du § 178. a., il faut en outre un tube ou un ballon, comme au § 175, pour y puiser l'oxyde de cuivre, et de plus une petite ampoule en verre pour contenir le liquide à brûler. Voici comment on fait ces ampoules :

On étire à la lampe un tube de verre de 50 centimètres de longueur et 8 millimètres de diamètre, comme le montre la figure 146 ; on fond en *d* et l'on souffle A en boule comme dans la figure 146. On coupe en *β* et l'ampoule est faite. On en fait aussi de plus larges. Il faut avoir soin que le tube ne soit pas trop court, pour que l'humidité de l'haleine ne pénètre pas dans

la boule. On pèse d'abord deux de ces boules vides, on les remplit de li-

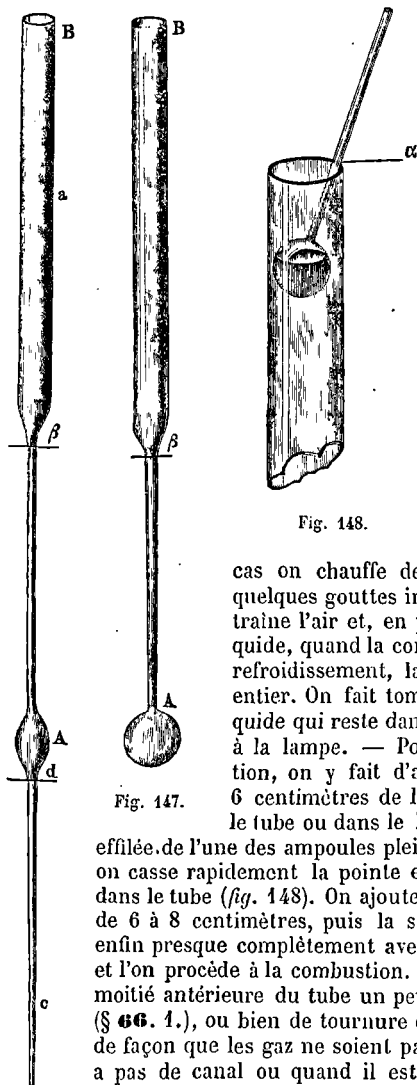


Fig. 148.

Fig. 147.

Fig. 146.

quide, on les ferme à la lampe et on les pèse de nouveau. Pour les remplir on chauffe la boule à la lampe, puis on plonge rapidement la pointe dans le liquide à analyser : une partie de ce dernier monte par le refroidissement. Si le liquide est très volatil, les portions qui arrivent tout d'abord dans la boule encore chaude se transforment subitement en vapeurs, repoussent le liquide; mais quand ces vapeurs sont condensées, le remplissage n'en est que plus complet. — Si le liquide est peu volatil, il n'en arrive tout d'abord que peu dans l'ampoule; dans ce

cas on chauffe de nouveau pour vaporiser les quelques gouttes introduites : alors la vapeur entraîne l'air et, en plongeant la pointe dans le liquide, quand la condensation est produite par le refroidissement, la boule se remplit presque en entier. On fait tomber dans le renflement le liquide qui reste dans la partie effilée et l'on ferme à la lampe. — Pour remplir le tube à combustion, on y fait d'abord tomber une couche de 6 centimètres de l'oxyde de cuivre refroidi dans le tube ou dans le ballon; au milieu de la partie

effilée, de l'une des ampoules pleines on fait un trait à la lime, on casse rapidement la pointe et on laisse tomber l'ampoule dans le tube (fig. 148). On ajoute une nouvelle couche d'oxyde de 6 à 8 centimètres, puis la seconde ampoule : on remplit enfin presque complètement avec l'oxyde de cuivre, on ferme et l'on procède à la combustion. (Il vaut mieux mettre dans la moitié antérieure du tube un peu d'oxyde de cuivre en grains (§ 66. 1.), ou bien de tournure de cuivre oxydée à la surface, de façon que les gaz ne soient pas arrêtés, même quand il n'y a pas de canal ou quand il est fort étroit; si ce canal était large, un peu de vapeur pourrait échapper à la combustion.)

Avec les substances très volatiles, la combustion demande à être dirigée avec beaucoup de précaution, et il faut un peu modifier la manière que nous avons indiquée. D'abord on chauffe au rouge la moitié anté-

rière du tube en la séparant du reste par un écran (et avec les matières très volatiles on prend deux écrans), on place un charbon rouge derrière le tube pour chauffer la partie effilée, afin qu'il ne s'y condense pas de vapeurs, et l'on approche du charbon incandescent de la première ampoule. La chaleur fait sortir et volatiliser le liquide dont la vapeur se brûle en passant sur l'oxyde de cuivre rouge, et le dégagement gazeux commence. On chauffe peu à peu vers la seconde ampoule et l'on a soin que l'opération marche plutôt lentement que vite. — Si l'on ne chauffe pas progressivement, mais tout d'un coup, la lessive de potasse sera inmanquablement projetée hors de l'appareil. — Enfin on entoure tout le tube de charbon et l'on termine à la manière ordinaire. Si l'air qu'on aspire dans l'appareil répand l'odeur de la substance analysée, c'est que la combustion a été incomplète.

2. Avec les liquides dont le point d'ébullition est élevé et qui sont très carburés, tels que les huiles essentielles, il se dépose facilement du charbon sur le cuivre réduit qui entoure la substance; aussi, pour obvier à cet inconvénient, il vaut mieux partager la quantité de matière à analyser dans trois ampoules qu'on sépare par une couche d'oxyde de cuivre.

3. Si l'on a des liquides peu volatils, il vaut mieux vider les boules avant la combustion. Pour cela, quand le tube à combustion est plein on le réunit à la machine pneumatique, on donne un coup de piston: la bulle d'air qui se trouve dans chaque ampoule se dilate et chasse le liquide qui vient imprégner l'oxyde de cuivre environnant.

4. Si l'on craint que la combustion du charbon par l'oxyde de cuivre ne soit pas complète, crainte souvent justifiée, on achève l'opération dans un courant d'oxygène, que l'on fait dégager avec du chlorate ou du perchlorate de potasse placé d'avance à la partie postérieure du tube (§ 177), ou bien on le fait arriver d'un gazomètre dans le tube chauffé au rouge, disposé comme il est indiqué dans la figure 145 (§ 178. 6.).

5. Si l'on doit faire l'analyse dans l'appareil décrit au § 178. a. (dans un courant d'oxygène en faisant usage d'une nacelle), il faut que les ampoules soient étirées en une longue pointe effilée et soient presque complètement remplies de liquide. On ferme les pointes à la lampe et l'on introduit les ampoules dans le tube à combustion sans les ouvrir. Quand les deux moitiés du tube sont portées au rouge, on approche un charbon incandescent de la première ampoule, qui est brisée par la dilatation du liquide. Quand le contenu de cette première est brûlé on opère sur la seconde, etc. — Pour les liquides très volatils, comme les éthers, il n'est pas toujours commode d'appliquer cette méthode, à cause des explosions qui peuvent arriver.

β *Corps liquides non volatils* (par exemple, huiles grasses).

§ 181.

Pour les brûler on procède toujours de l'une ou l'autre de ces deux manières: 1.), ou bien on fait usage de chromate de plomb ou d'oxyde de cuivre avec le chlorate et, s'il le faut, le perchlorate de potasse, ou enfin on achève dans un courant final d'oxygène suivant le § 178. b. Ou bien, 2.) on opère avec l'appareil décrit au § 178. a.

1. Dans le premier cas, on agit en général suivant le § 176, 177 ou § 178. b. On pèse la substance dans un petit tube que l'on maintient avec un pied en laiton sur le plateau de la balance (fig. 149). Pour faire le mélange on introduit d'abord dans le tube à combustion, sur

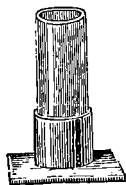


Fig. 149.

une longueur de 6 centimètres, de l'oxyde de cuivre mélangé de chlorate de potasse ou de chromate de plomb, on jette ensuite le petit tube avec la substance et on laisse couler toute l'huile dans le tube. En inclinant convenablement celui-ci, on fait en sorte que le liquide coule dans le tube, de façon à ne pas mouiller le premier tiers ou le premier quart antérieur et la partie de la paroi où se trouvera le canal longitudinal. On achève de remplir avec l'oxyde de cuivre ou le chromate de plomb (refroidi dans un tube ou dans un bal-

lon), en ayant soin que le petit tube soit rempli de l'agent oxydant : on place ensuite dans du sable chaud, afin que l'huile, devenant plus fluide, pénètre complètement l'oxyde de cuivre; on fait le vide, si on le juge nécessaire, et l'on procède au chauffage. Il est bon de prendre un tube assez long. En général on préférera le chromate de plomb; quand on en fera usage on aura soin, à la fin de l'opération, de chauffer assez fortement pour que tout le contenu du tube soit fondu. Si l'on a des corps gras solides ou des matières résineuses qui ne peuvent pas se pulvériser et par



Fig. 150.

conséquent pas se mélanger à la manière ordinaire, on opère comme avec les huiles grasses. Pour les peser on les place dans une petite nacelle en verre pesée, que l'on fait en coupant un tube longitudinalement (fig. 150), on les y fond, on pèse de nouveau et l'on fait glisser cette nacelle dans le tube déjà rempli sur 6 centimètres de longueur avec du chromate de plomb ou de l'oxyde de cuivre mélangé de chlorate. On fait fondre la substance, qui alors se répand dans le tube comme une huile, et l'on achève comme pour ces dernières. — En employant du chromate de plomb on fera bien d'ajouter du bichromate de potasse (§ 176).

2. S'il faut brûler des graisses ou des substances analogues au milieu d'un courant d'oxygène dans l'appareil décrit au § 178. a., on les pèse dans une nacelle en porcelaine, en cuivre ou en platine, que l'on introduit dans le tube, et l'on remplit la partie postérieure avec de l'oxyde de cuivre, comme il est dit plus haut. Il faut conduire la combustion avec beaucoup de précautions. Lorsque l'oxyde des deux moitiés du tube a été porté au rouge, on approche un charbon incandescent de la substance. Les produits volatils de la distillation sèche de la matière brûlent aux dépens de l'oxyde de cuivre. Quand on remarque que ce dernier est réduit à la surface, on cesse de chauffer la substance et l'on ne recommence que lorsqu'on a de nouveau oxydé le cuivre dans le courant d'oxygène. A la fin on a soin de brûler dans l'oxygène tout le carbone qui reste dans la nacelle.

APPENDICE à A. du § 174 au § 181 inclusivement (*).

§ 182.

Appareils modifiés.

1. Jonction du tube à chlorure de calcium avec le tube à combustion.

On sait que *Berzelius* ne réunissait pas, comme le faisait *Liebig*, le tube à combustion au tube à chlorure avec un bouchon, mais qu'il l'étirait en avant en une longue pointe courbée d'abord à angle obtus vers le haut, puis recourbée vers le bas et qu'il introduisait, en la maintenant avec un tube en caoutchouc, dans le tube à chlorure de calcium ayant une forme particulière. Cette disposition est fort incommode pour charger le tube. *Læwe* (**) a dernièrement repris cette disposition, quand on fait usage d'un tube ouvert à l'extrémité postérieure. Il étire la partie antérieure en une pointe étroite, ouverte, pas trop mince, légèrement courbée qu'il fixe à l'aide d'un petit bouchon en caoutchouc, que traverse la pointe, dans la tubulure latérale de la boule d'un tube en U à chlorure de calcium. *Læwe* recommande beaucoup ce mode de fermeture, parce que le tube, en se dilatant, serre de plus en plus le bouchon dans la tubulure, tandis qu'avec le mode ordinaire, quand le bouchon entre dans le tube à combustion, c'est l'inverse qui a lieu : le bouchon est moins serré.

Al. Mitscherlich (***) enveloppe aussi le bout étiré du tube avec un anneau en caoutchouc et l'introduit dans l'appareil à absorption de l'eau (c'est un tube rempli d'acide phosphorique anhydre).

2. Appareils modifiés pour absorber l'eau.

On sait que le chlorure de calcium n'est pas la substance la plus convenable pour enlever la vapeur d'eau aux gaz humides. D'après mes propres recherches (****), l'acide sulfurique concentré vaut mieux, et même il serait surpassé encore dans une certaine mesure par l'acide phosphorique anhydre (*****). Aussi bon nombre de chimistes substituent au tube à chlorure de calcium un tube à acide sulfurique. On peut prendre de petits tubes en U de la forme des figures 121, 122, 123 (page 584). On les remplit de fragments de verre ou de pierre ponce calcinée, que l'on mouille avec de l'acide sulfurique pur et concentré. *Schrætter* (*****) recommande surtout la forme de la figure 151. Les deux tubes contiennent la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique et dans la boule il y a quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

Je ferai ici une observation, c'est que, si l'on emploie l'acide sulfurique pour absorber la vapeur d'eau produite par la combustion, il faut le prendre

(*) Les procédés de dosage direct de l'oxygène, qui se trouvaient indiqués ici dans l'édition précédente, sont traités au § 192.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 218.

(***) *Analyse élémentaire avec l'oxyde de mercure*. Berlin, 1875.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 177.

(*****) Voir aussi *Dibbitts*, *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XV, 134.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 199.

aussi pour dessécher les gaz, oxygène et air, que l'on fait passer dans le tube à combustion. Si l'on desséchait le courant d'air avec du chlorure de calcium et si l'on absorbait l'eau de combustion avec de l'acide sulfurique, ou inversement, il en résulterait de légères erreurs, comme je l'ai montré (*loc. cit.*), ainsi que *Dibbits* (*loc. cit.*).

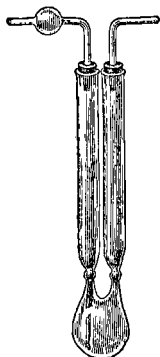


Fig. 151.

Quant à craindre, comme l'a avancé *Illasivetz* (*), que, dans les conditions d'une analyse organique, les appareils à absorption de la vapeur d'eau pourront arrêter de l'acide carbonique, cela n'est pas fondé. Voir mes expériences (*loc. cit.*).

On peut fort bien faire usage de tubes remplis d'acide phosphorique anhydre: *Mitscherlich* les a beaucoup recommandés dans ces derniers temps. On leur donnera la forme de la figure 152.

Le diamètre intérieur est de 15 millimètres et la longueur de 200 millimètres. On maintient l'acide phosphorique anhydre entre deux tampons d'amiante.

L'acide ne doit pas contenir de phosphore mélangé. Si dans une analyse



Fig. 152.

il se fait une quantité reconnaissable d'acide phosphorique aqueux et si l'on craint alors qu'il y ait possibilité qu'il ait retenu du chlore, de l'acide chlorhydrique, de l'acide carbonique, etc., il faut, pour chasser ceux-ci, chauffer

à la fin le tube assez fort pour qu'en le touchant avec un papier à filtre humide, il se produise un léger bruissement. Alors dans ce cas l'eau seule aura été retenue.

Comme nous l'avons dit plus haut, on introduira le bout effilé du tube à combustion dans l'extrémité large du tube à acide phosphorique.

3. Appareils modifiés pour absorber l'acide carbonique.

a. L'appareil à potasse de *Liebig* a été souvent modifié. — Celui de *Geissler* (fig. 153) se tient seul sans support, le gaz y traverse trois fois la lessive alcaline et il est presque impossible que le liquide puisse en être projeté au dehors. Il est très facile à remplir et à vider. Pour le remplir on plonge le bout *a* dans la solution de potasse et l'on aspire par *b*: pour le vider on retourne l'appareil et l'on souffle par *a*. — Un inconvénient, c'est que la solution ne communique pas dans les trois boules; dès lors il se fait facilement dans la première boule du bicarbonate de potasse qui peut obstruer les tubes. À cause de cela aussi il faut renouveler la solution alcaline plus souvent qu'avec le tube ordinaire de *Liebig* (*J. Læwe* **).

La figure 154 représente l'appareil à potasse de *E. Mitscherlich*, un peu

(*) *Chem. Centralblatt*, 1856, 517.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 224.

modifié par *Al. Mitscherlich*. Après avoir mis de *a* en *b* des fragments de potasse caustique, puis de *b* en *c* de l'acide phosphorique anhydre maintenu

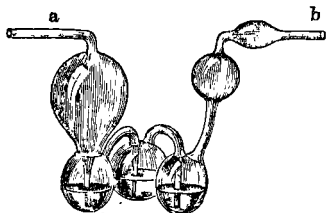


Fig. 153.

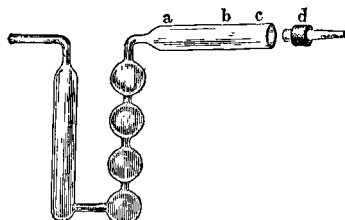


Fig. 154.

entre des tampons d'amiante, on introduit en *c* un petit bout de tube enveloppé par un anneau en caoutchouc *d*. On remplit alors l'appareil avec la lessive de potasse, de façon que le gaz en arrivant chasse un peu de lessive dans la boule supérieure.

De Koninck (*) a modifié l'appareil de *E. Mitscherlich* en réunissant les boules par de petits tubes recourbés qui pénètrent de côté dans les boules.

b. G. J. Mulder (**) remplace le tube à boules par un tout autre appareil à absorption. Au lieu de lessive de potasse il fait usage de chaux sodée. Au tube à chlorure de calcium on adapte d'abord un petit tube en U *a* (fig. 155), qui contient de petits morceaux de verre, 6 à 10 gouttes d'acide sulfurique concentré et en haut de chaque branche un tampon d'amiante. A ce petit tube on en réunit un plus grand *b*, aussi en U, rempli aux $\frac{2}{3}$ avec de la chaux sodée en grains (environ 20 grammes), et le $\frac{1}{8}$ restant en haut de la seconde branche contient du chlorure de calcium (environ 5 grammes). On fait enfin suivre le tube *b* d'un troisième tube en U plus petit *c*, rempli de fragments d'hydrate de potasse. On pèse *a* et *b* ensemble: *c* ne sert qu'à protéger *b* et on ne le pèse pas.

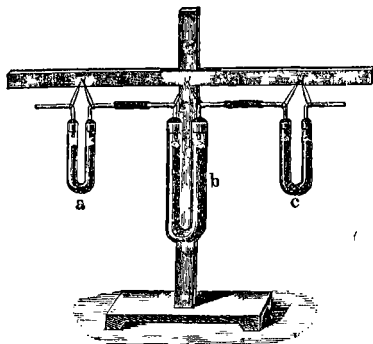


Fig. 155.

— Le tube avec l'acide sulfurique ne sert qu'à pouvoir observer la marche du dégagement gazeux; il suffit d'y mettre juste assez d'acide sulfurique pour intercepter la communication entre les deux branches. Dans une bonne expérience, son poids n'augmente pas de plus d'un milligramme et le plus souvent l'accroissement de poids ne peut pas se mesurer.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 481.(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, 1, 2.

Si après chaque analyse on ferme les tubes avec de petits capuchons en caoutchouc, l'appareil peut servir plusieurs fois. — L'acide sulfurique a sur les autres liquides l'avantage de faire voir si la combustion a été ou non complète : dans le premier cas l'acide reste incolore, dans le second il se colore en brun par les carbures d'hydrogène qui se dégagent, et alors on ne doit pas compter sur de bons résultats. — L'accroissement de poids du petit tube à acide sulfurique vient de ce que l'air, desséché par le chlorure de calcium, renferme encore des traces de vapeur d'eau.

On peut très bien supprimer le petit tube à acide sulfurique et on en aura tous les avantages, en prenant pour arrêter la vapeur d'eau le tube à acide sulfurique de *Schrætter* (voir p. 610, fig. 151).

L'absorption de l'acide carbonique par la chaux sodée est aussi rapide que complète : en faisant passer le courant gazeux dix fois plus vite que cela n'a lieu dans la marche régulière d'une analyse organique, il ne sort pas trace d'acide carbonique du tube. On peut suivre l'absorption du gaz par l'échauffement de la chaux sodée : l'eau qui pourrait se dégager de la chaux sodée est retenue par le chlorure de calcium qui remplit le haut de la seconde branche. On aura soin de garnir de cire fine tous les bouchons. — Le tube plein de chaux sodée pèse environ 40 grammes. — La première fois qu'on en fait usage, on l'emploie seul : la seconde fois qu'on voudra s'en servir, il faudra avoir la précaution de lui adjoindre un second tube, rempli comme lui et pesé à part. Rarement ce second tube change de poids, et alors on peut employer une troisième fois le premier, toujours accompagné du second tube. Si dans cette troisième opération le deuxième tube a augmenté de poids, on met le premier de côté et l'on prend le second seul pour une nouvelle analyse, etc. — Lorsque pour achever la combustion on a fait usage d'un courant d'oxygène, tout l'appareil à la fin est plein de ce gaz. Si l'on a eu soin de remplir les tubes d'oxygène pour la première pesée, on n'aura pas à la fin à chasser ce gaz par un courant d'air. En un mot, il faut que les tubes à peser soient toujours pleins du même gaz, quand on prend leur poids. — Pendant les pesées, *Mulder* ferme les extrémités des tubes avec de petits capuchons faits avec des bouts de tube en caoutchouc. Suivant *Dibbits* (*), cela est inutile.

L'appareil à absorption de *Mulder* est tout à fait convenable quand l'acide carbonique est mélangé avec un autre gaz. L'absorption est complète, il ne se perd pas trace d'eau, et l'on n'a rien à craindre d'un courant trop rapide par suite d'un dégagement subit de gaz. Si pour retenir l'eau on voulait faire usage d'un tube à acide sulfurique, il faudrait à la suite du tube à chaux sodée mettre un petit tube à acide sulfurique qu'on pèserait avec celui-ci, pour ne pas perdre les traces de vapeur d'eau qu'entraînerait le courant de gaz très desséché par l'acide sulfurique et qui traverserait ensuite la chaux sodée et le chlorure de calcium.

Au lieu de chaux sodée, *Kreusler* (**) prend de l'hydrate de baryte, qui arrête aussi complètement l'acide carbonique.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XV, 157.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 216

B. ANALYSE DES COMPOSÉS ORGANIQUES CONTENANT DU CARBONE, DE L'HYDROGÈNE, DE L'OXYGÈNE ET DE L'AZOTE.

Le principe général des analyses de ces composés est le suivant : dans *une première portion* de la substance on dose le carbone et l'hydrogène sous forme d'acide carbonique et d'eau ; — dans *une seconde portion* on dose l'azote soit à l'état gazeux, soit sous forme de sel double de platine et d'ammoniaque, soit par neutralisation de l'ammoniaque produite par l'azote : on détermine l'oxygène par différence.

Comme l'azote a une certaine influence sur le dosage du carbone et de l'hydrogène, nous ne nous contenterons pas d'indiquer ici la manière de mesurer l'azote, mais nous considérerons aussi les modifications rendues nécessaires dans le dosage du carbone et de l'hydrogène par la présence de l'azote.

a. Dosage du carbone et de l'hydrogène dans les matières organiques azotées.

§ 183.

1. Lorsqu'on chauffe au rouge des substances organiques azotées avec du bioxyde de cuivre, il se dégage avec l'acide carbonique et la vapeur d'eau une portion de l'azote à l'état gazeux ; une autre portion très-faible en général, mais qui cependant est assez notable avec les composés très riches en oxygène, passe à l'état de bioxyde d'azote qui, au contact de l'air des appareils, se change en tout ou en partie en acides nitreux. Si donc, avec les substances azotées, on opérât tout simplement d'après les méthodes indiquées plus haut (§§ 174 et suiv.) sans aucune modification, on obtiendrait des nombres trop forts pour le carbone, parce que la potasse absorberait non seulement l'acide carbonique, mais encore les acides nitreux formés et une portion du bioxyde d'azote (qui peu à peu se transforme, au contact de la potasse, en protoxyde d'azote et acide azoteux). On évite cet inconvénient d'abord en faisant le mélange bien intime, en chauffant lentement, et quand c'est possible, en ne faisant pas usage du chromate de plomb soit seul, soit mélangé au bichromate ou au chlorate de potasse (car avec ces comburants et une élévation rapide de température, le dégagement d'oxyde d'azote est bien plus abondant qu'avec l'oxyde de cuivre et un chauffage lent et modéré) : ensuite on a la précaution de prendre un tube à combustion de 12 à 15 centimètres plus long, qu'on prépare d'abord comme à l'ordinaire, mais qu'on achève de remplir sur une longueur de 9 à 12 centimètres avec de la tournure de cuivre fine et bien décapée (§ 66. 5.). (On ne peut pas remplacer la tournure de cuivre par du cuivre pulvérulent obtenu en réduisant l'oxyde par l'hydrogène, parce que cette poudre métallique retient l'hydrogène avec force et par suite décompose une portion notable d'acide carbonique en oxyde de carbone et oxygène. (Schrötter, *Lautemann, Journ. f. prakt. Chem.*, LXVII, 316.) Pendant l'expérience on chauffe d'abord cette portion au rouge et on l'y maintient pendant toute la durée de l'ana-

lysc. Les méthodes ordinaires restent d'ailleurs telles que nous les avons décrites, pour toutes les autres parties du travail. — L'effet du cuivre est de décomposer tous les composés oxygénés de l'azote en oxygène auquel il s'unit et en gaz azote pur. Cette décomposition n'étant produite que par le cuivre fortement chauffé au rouge dans un courant lent de gaz, il faut avoir soin de maintenir constamment la partie antérieure du tube au rouge vif et ne pas conduire l'opération trop rapidement (*). — Comme le cuivre métallique récemment réduit retient de l'hydrogène et que celui que l'on conserve quelque temps absorbe de la vapeur d'eau, il faut l'introduire chaud dans le tube à combustion (à la température d'une étuve à 100°). *Liebig* conseille de donner à la tournure de cuivre la forme de cylindres en la comprimant un peu dans un tube; on peut, de cette façon, l'introduire et la retirer facilement et rapidement du tube à combustion. Les spirales en toile métallique à fil de cuivre sont bien plus commodes.

2. Si les matières azotées doivent être brûlées dans l'appareil décrit au § 178. a., il faut des tubes d'environ 80 centimètres de longueur. A la partie antérieure on mettra de même une couche de 15 à 18 centimètres de tournure de cuivre ou une spirale de même longueur en toile métallique. Il faut avoir soin que la moitié antérieure au moins de cette couche reste non oxydée, pendant qu'on chauffe au rouge dans le courant d'air, et même aussi quand on opère la combustion. — Quand l'opération est terminée, on ferme le robinet à oxygène aussitôt qu'on voit commencer l'oxydation de la couche de cuivre métallique et l'on ouvre un peu le robinet du gazomètre à air pour que le refroidissement se fasse dans un courant d'air bien lent.

5. Comme le cuivre métallique est oxydé presque après chaque analyse et qu'il faut alors le réduire de nouveau, *Steins* (**) le remplace par de l'argent (des copeaux d'argent fin), qui a en outre l'avantage d'arrêter le chlore, s'il s'en dégagait quelque peu. Suivant les expériences de *Calberla* l'argent au rouge vif décompose complètement le bioxyde d'azote, sans avoir la moindre action sur l'acide carbonique.

b. Dosage de l'azote dans les composés organiques.

Comme nous l'avons déjà dit, il y a deux procédés essentiellement différents. Suivant l'un, on élimine l'azote à l'état gazeux et pur et l'on mesure son volume; — suivant l'autre, on le change en ammoniacque, que l'on dose soit à l'état de sel double de platine, soit en la neutralisant.

a. Dosage de l'azote en volume.

Toutes les méthodes qu'on a proposées pour atteindre ce but peuvent se ramener à deux. Dans les unes on recueille tout le gaz azote qui provient de la décomposition d'une portion pesée de la matière; — dans les autres on

(*) Voir les expériences de *Thorp* (*Journ. of the Chem. Soc.*, série 2, vol. IV, p. 559. — *Chem. Centralbl.*, 1867, 205. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 415).

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 85.

détermine seulement le rapport entre l'acide carbonique et l'azote mélangés puis se dégagent et l'on en conclut la quantité d'azote, ce qui nécessite la connaissance de la quantité réelle de carbone. Les méthodes fondées sur le premier principe peuvent s'appeler *méthodes absolues* ou *quantitatives* et les autres *méthodes relatives* ou *qualitatives*. Je choisirai dans chaque groupe les procédés les plus commodes et qui donnent les meilleurs résultats.

1. Dosage relatif de l'azote en volume.

§ 184.

aa. D'après Liebig (*).

On ne peut appliquer cette méthode qu'aux substances qui ne renferment pas trop peu d'azote comparativement à la proportion de carbone. Il faut avoir 6 à 8 tubes en verre fort, exactement gradués, ayant 50 centimètres de longueur et 15 millimètres de diamètre, et en outre une éprouvette assez haute, élargie à la partie supérieure (*voir plus loin la fig. 157*).

On prend un tube à combustion de 60 centimètres de longueur, fermé à un bout, on y introduit une couche d'oxyde de cuivre de 6 centimètres; on prend environ 0^{rs},500 de la substance réduite en poudre très fine, mais il n'est pas nécessaire d'avoir ce poids exactement, et l'on mélange intimement avec une quantité d'oxyde de cuivre suffisante pour remplir le tube jusqu'à la moitié : on introduit le mélange dans le tube, par-dessus on verse une couche d'oxyde de cuivre pur, puis enfin on achève avec de la tournure de cuivre de façon qu'il y en ait au moins une longueur de 12 centimètres. On adapte le tube à dégagement et l'on pose le tube à combustion dans le fourneau; on enveloppe la partie antérieure avec des charbons incandescents, en protégeant avec un écran la partie où se trouve la substance : on chauffe peu à peu vers le mélange en reculant chaque fois l'écran de 5 centimètres. Lorsqu'on a brûlé à peu près le quart de la matière et que par les produits de la combustion on a ainsi expulsé tout l'air atmosphérique de l'appareil, on place au-dessus de l'orifice du tube à dégagement plongé sous le mercure un des tubes gradués complètement plein de mercure (**); on le remplit aux $\frac{3}{4}$ de gaz, on l'enlève en laissant échapper le mercure et l'on regarde dans le tube suivant sa longueur. Si l'on n'y reconnaît pas de coloration rouge, on peut être certain que le gaz n'est pas mélangé de la moindre trace de bioxyde d'azote. (Il faut répéter cet essai au milieu et vers la fin de l'opération, si l'on veut avoir la certitude qu'il n'y a pas de bioxyde d'azote dans tous les tubes.) Après cet essai préliminaire, on remplit les tubes gradués les uns après les autres (*fig. 156*), en conduisant la combustion lentement et régulièrement. Il faut avoir un appareil qui permette de supporter à la fois 6 à 8

(*) *Analyse des matières organiques*, 2^e édit., p. 66.

(**) Pour remplir un tube avec du mercure de façon qu'il ne reste pas de bulles d'air, on verse le liquide avec un entonnoir dont le tube plonge jusqu'au fond de l'éprouvette, on laisse un petit espace vide, on ferme avec le pouce, on retourne doucement, de façon à ramasser avec la grosse bulle d'air les petites, qui adhèrent encore aux parois, puis on achève de remplir le vide.

tubes (*), ou bien il faut faire tenir les tubes pleins par un aide. On marque l'ordre suivant lequel le remplissage s'est fait. — Pendant toute l'opération

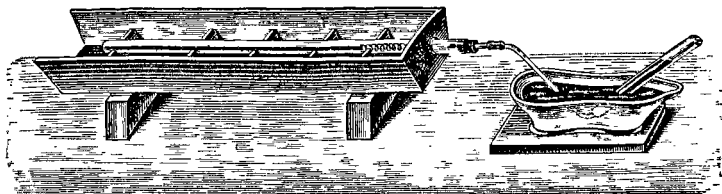


Fig. 156.

on maintiendra au rouge vif la partie antérieure du tube à combustion.

Lorsque tous les tubes sont pleins, on mesure le volume du gaz dans chacun. On plonge d'abord complètement le tube dans une éprouvette remplie de mercure (fig. 157), afin

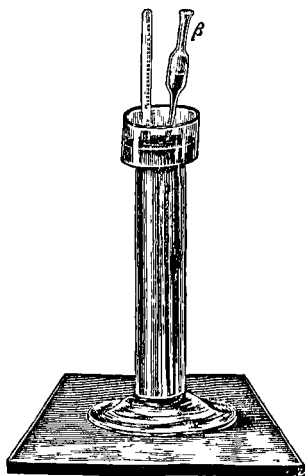


Fig. 157.



Fig. 158.

que la température soit bien uniforme et égale à celle du mercure : on soulève le tube de façon que le niveau soit le même à l'intérieur et à l'extérieur, on fait la lecture (§ 13) et on note le volume. Ensuite, au moyen de la pipette (fig. 158) presque pleine de potasse, on

fait arriver un peu de l'alcali dans le tube ; on favorise l'absorption de l'acide carbonique en agitant l'éprouvette de haut en bas, mais en maintenant toujours l'ouverture sous le mercure et en l'appuyant contre la paroi de l'éprouvette : on plonge le tube de nouveau dans le mercure pour redonner au gaz une température connue, on amène le niveau intérieur à être le même que le niveau extérieur et l'on fait la lecture. — (On peut négliger la pression produite par la petite couche de lessive

alcaline.) En retranchant du volume primitif (azote + acide carbonique) le second volume (azote), on a le volume d'acide carbonique. — Quand on a ainsi analysé le contenu de l'un des tubes, on lave le mercure avec un peu d'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure, on essuie avec du papier à filtre et l'on passe au deuxième tube. — En général on trouve que les résultats obtenus avec les différentes éprouvettes sont assez concordants ; cependant il arrive parfois que les nombres, fournis par les divers tubes, diffèrent d'une façon qui n'est pas négligeable, sur-

(*) Un appareil de cette façon est décrit et figuré dans « le Laboratoire chimique de Giessen » par J. P. Hoffmann. Heidelberg, 1842.

tout quand la matière azotée se décompose avant la combustion complète en produits volatils différents. En général on prend la moyenne arithmétique des résultats, qui s'écartera d'autant moins de chaque analyse gazeuse partielle que l'opération sera meilleure. — Toutefois, si les premiers tubes fournissent beaucoup plus d'azote que les autres, cela semblera indiquer que tout l'air n'était pas chassé de l'appareil, et dans ce cas on ne tiendra pas compte de ces premiers mélanges gazeux.

Le rapport du volume d'acide carbonique à celui de l'azote donne immédiatement, et sans qu'il y ait d'autre calcul à faire, le rapport entre les équivalents du carbone et ceux de l'azote; car 1 équivalent de carbone brûle avec 2 équivalents d'oxygène pour donner 2 volumes d'acide carbonique, et 1 équivalent d'azote donne également 2 volumes de gaz azote.

Supposons que le volume d'acide carbonique soit au volume d'azote comme 4 : 1, c'est que la combinaison renferme, pour 4 équivalents de carbone = $4 \times 6 = 24$, un équivalent d'azote = 14. Donc si sur 100 parties nous avons trouvé 26 parties de carbone, le composé renferme 15,17 d'azote, car on a la proportion : $24 : 14 = 26 : x$; $x = 15,17$.

Comme dans ce procédé l'air n'est jamais complètement expulsé du tube à combustion, il y a là une cause d'erreur infaillible qui a pour effet de donner une proportion d'azote toujours un peu trop forte. Cependant, quand la quantité d'azote est un peu considérable, on ne saurait avoir de doute sur le véritable rapport : si l'on trouvait, par exemple, la proportion de 1 à 4,1, on verrait de suite que le résultat exact serait 1 : 4. Toutefois avec des matières peu azotées les résultats seraient fort douteux et l'expérience a démontré que la méthode ne peut plus s'appliquer quand la matière renferme moins de 1 équivalent d'azote pour 8 équivalents de carbone.

bb. Suivant *Bunsen* (*).

Cette méthode donne des résultats plus exacts que celle décrite en aa., mais elle demande plus de temps et exige plus de peine et plus d'adresse.

On étire d'abord à un bout un tube en verre fort, difficilement fusible, de 38 centimètres de longueur et 2 centimètres de diamètre, et cela comme l'indique la figure 159, A : puis on ramasse le verre en *a* ainsi que le montre la même figure B. Cette dernière manipulation est nécessaire pour donner au verre la force suffisante pour résister à la pression qui agira de dedans en dehors. En général la portion étirée doit conserver une épaisseur aussi forte que possible.

Le tube étant parfaitement nettoyé, on y introduit un mélange intime d'environ 5 grammes d'oxyde de cuivre poreux, calciné, avec 3 à 6 centigrammes de la matière à analyser (il n'est pas nécessaire de peser

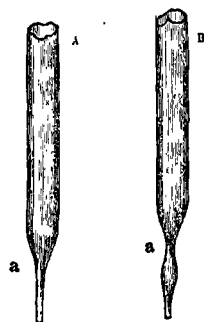


Fig. 159.

(*) Voir l'article de *Kolbe* dans le *Dictionnaire de chimie*, supplément de la première édition.

exactement), et l'on ajoute une petite quantité de tournure de cuivre pur. On étire ensuite l'autre bout du tube comme plus haut à 17 ou 20 centimètres de la première extrémité. — Pour les corps liquides volatils, on les enfermera dans un tube capillaire fermé à un bout ou aux deux extrémités.

Cela fait, on réunit le tube, comme le représente la figure 160, d'une part avec le ballon B à moitié rempli d'acide sulfurique destiné à dessécher l'hy-

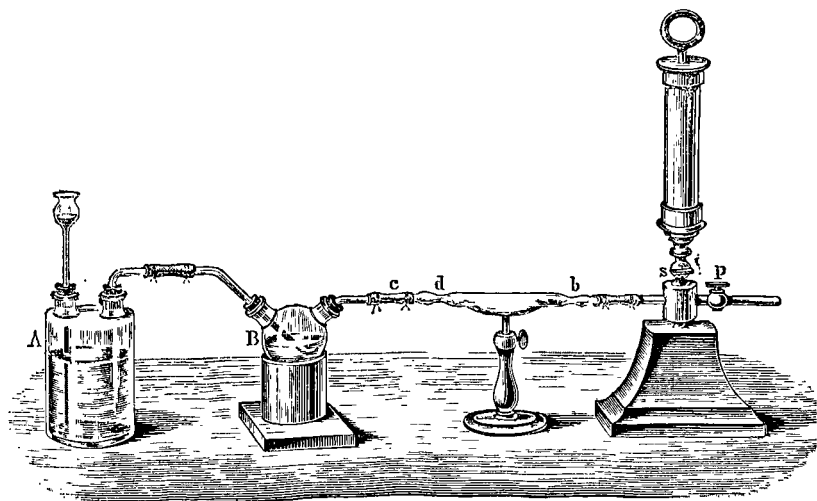


Fig. 160.

drogène qui se dégage du flacon A, d'autre part avec une pompe pneumatique, dont le robinet *p* est ouvert.

Lorsqu'on est certain que l'hydrogène (qui sort par *p*) a traversé l'appareil assez longtemps pour chasser tout l'air, on tourne le robinet *p*, on ferme en *c* avec une pince, on élève rapidement le piston de la pompe et on ferme aussitôt le robinet *s*. L'hydrogène se trouve ainsi raréfié dans le tube et on peut, sans craindre de boursoufflures, fondre le verre au chalumeau en *d*. On fait alors le vide autant que possible et l'on ferme également en *b* en fondant le verre.

Si l'on chauffait au rouge le tube ainsi préparé, sans prendre plus de précaution, il arriverait infailliblement qu'il se soufflerait et pourrait s'ouvrir par l'effet de la pression interne; on évite cet inconvénient en l'enfermant dans une enveloppe (*fig. 161*) faite en forte tôle.

Les deux moitiés s'adaptent exactement l'une sur l'autre et forment un espace cylindrique creux de 50 centimètres de longueur et 5 à 6 centimètres de diamètre. On les remplit toutes deux d'une bouillie de plâtre fraîchement gâché avec une poignée de poil de vache; on applique le tube à com-

bustion dans le milieu d'une des demi-enveloppes, on le recouvre avec l'autre, aussitôt que le plâtre commence à se solidifier, et l'on maintient fermé avec de petites chevilles (fig. 162). La paroi latérale de chaque partie

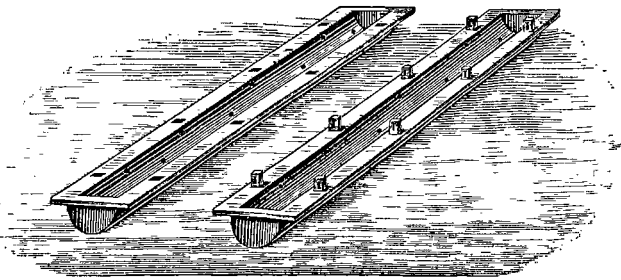


Fig. 161.

de l'enveloppe est percée de 10 à 12 trous pour livrer passage à la vapeur d'eau.

Lorsque le plâtre est complètement solidifié, on chauffe lentement la forme au rouge sombre dans un fourneau convenable. Quand on ne sent plus

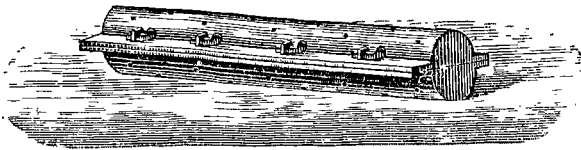


Fig. 162.

l'odeur des poils brûlés et que la forme entourée de charbon est complètement rouge, on couvre les charbons de cendres et l'on chauffe encore au rouge de cette façon pendant une demi-heure. Après refroidissement, on retire le tube avec précaution : il doit être mat et non transparent, avoir une surface bulbeuse, en un mot, présenter des signes certains qu'il a été ramolli. On casse une des pointes sous le mercure, de façon que le contenu gazeux passe dans un tube gradué rempli de mercure et dans lequel on a eu la précaution de déposer une goutte d'eau (§ 16). Celle-ci aura pour effet de saturer de vapeur d'eau le gaz qui est déjà humide par lui-même. Il n'est pas nécessaire de faire arriver tout le gaz dans le tube gradué ; toutefois, plus le volume sera grand, et mieux ce sera.

On observe le baromètre, le thermomètre, le niveau du mercure ; on fait passer dans l'éprouvette une boule humide de potasse fixée à un fil de fer ou de platine, pour absorber l'acide carbonique. Après avoir desséché le gaz azote restant, en substituant à la première boule de potasse une autre boule de la même substance, mais non humide, on mesure le volume du gaz. En

réduisant enfin les deux volumes à la même température, à la même pression et à l'état sec, on obtient le rapport des volumes d'acide carbonique et d'azote, et par suite celui des équivalents de carbone et d'azote dans la substance.

cc. Suivant *Marchand* (*), avec les modifications de *Gottlieb* (**).

On étire une des extrémités du tube à combustion, que l'on prend assez long; on y introduit d'abord un tampon d'asbeste, puis le mélange de 0^{sr},1 à 0^{sr},12 de la substance avec beaucoup d'oxyde de cuivre, ensuite 6 centimètres d'oxyde de cuivre pur, 12 à 14 centimètres de tournure de cuivre, et enfin 6 centimètres de chlorure de calcium fondu en poudre grossière. A l'autre bout du tube on adapte un tube à dégagement coudé à angle droit, dont la branche verticale a environ 80 centimètres de longueur, et pendant 2 heures on fait passer dans l'appareil un courant d'hydrogène sec; vers la fin, on plonge l'ouverture du tube à dégagement dans le mercure d'une cuve. On fond alors l'extrémité effilée du tube à combustion, on chauffe l'oxyde de cuivre pur (dont l'oxygène brûle l'hydrogène en produisant le vide dans l'appareil), on place l'éprouvette graduée remplie de mercure au-dessus de l'ouverture du tube à dégagement, et l'on procède à la combustion de la matière organique. On recueille 90 à 100 C.C. de gaz dont la moitié sert à l'analyse et le reste à essayer s'il n'y aurait pas de bioxyde d'azote. Les résultats donnés par *Gottlieb* ne laissent rien à désirer (***) .

dd. *Simpson* (****) a proposé une quatrième méthode : la combustion se fait avec un mélange d'oxyde de cuivre et de bioxyde de mercure.

2. Dosage absolu de l'azote en volume.

§ 185.

aa. Suivant *Dumas*.

On peut l'appliquer à toutes les matières azotées. — Il faut avoir une éprouvette graduée de 250 C.C. à bords rodés, pour qu'on puisse la fermer avec un verre dépoli.

Dans le tube à combustion, qui doit avoir 70 à 80 centimètres de longueur et est fermé à un bout sans être effilé, on introduit d'abord une couche de 12 à 15 centimètres de bicarbonate de soude pur et sec, puis 4 centimètres d'oxyde de cuivre, et par-dessus le mélange intime d'oxyde de cuivre et de la substance pesée (0^{sr},500 à 0^{sr},600 ou plus encore pour les matières pauvres en azote); par-dessus on verse l'oxyde qui a servi à nettoyer le petit mortier et une couche d'oxyde pur, enfin une colonne d'environ 15 centimètres de tournure de cuivre (****). Après avoir formé un petit

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, XLI, 177.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXVIII, 241.

(***) C'est sur le même principe que repose le moyen indiqué par *Heintz* (*Journ. f. prakt. Chem.*, LV, 229) pour le dosage absolu de l'azote.

(****) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCV, 64.

(*****) *Melsens* emploie des tubes de 1^{sr},1 à 1^{sr},25, qu'il remplit ainsi : bicarbonate de

canal le long de la partie supérieure du tube, en le frappant à plat sur la table, on le réunit au tube abducteur *cf* (fig. 163), on le place dans le fourneau et l'on chauffe lentement au rouge la partie postérieure (sur une longueur d'environ 6 centimètres) en garantissant avec des écrans les autres portions du tube. Le bicarbonate de soude est décomposé; l'acide carbonique qui se dégage chasse l'air de l'appareil. Quand le dégagement gazeux a duré un certain temps, on plonge l'extrémité ouverte du tube à dégagement sous le mercure et sous un tube à essai rempli de lessive de potasse,

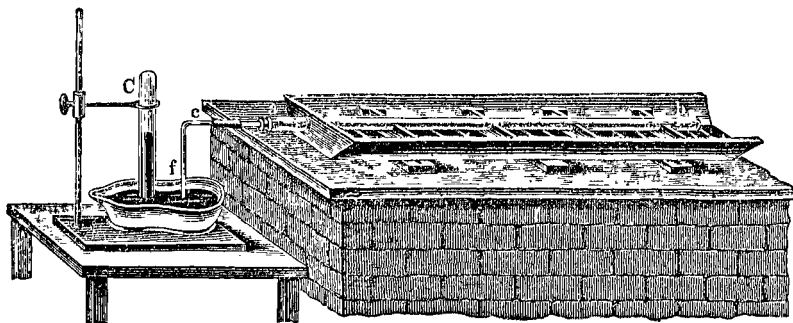


Fig. 163

puis on avance un peu le charbon. Si les bulles de gaz sont complètement absorbées, c'est que tout l'air a été chassé, et l'on procède alors à la combustion; dans le cas contraire, il faut continuer le dégagement d'acide carbonique jusqu'à ce qu'on arrive à l'absorption complète du gaz. — On fait rendre le gaz provenant de la décomposition dans l'éprouvette graduée remplie aux $\frac{2}{3}$ de mercure, et pour l'autre tiers avec une lessive concentrée de potasse et qu'on a retournée sur la petite cuve à mercure au moyen de la lame de verre (*). On chauffe comme dans une combustion ordinaire : d'abord on porte au rouge la partie antérieure, puis on avance peu à peu les charbons vers l'autre extrémité. A la fin on décompose le reste du bicarbonate de soude, pour chasser dans l'éprouvette avec l'acide carbonique tout le gaz azote qui remplit l'appareil. On attend que le volume du gaz ne diminue plus, même quand on agite l'éprouvette, et l'on transporte celle-ci, en

soude, 10 cm.; oxyde de cuivre en grains, 50 cm.; substance mélangée d'abord avec de l'oxyde en poudre, puis avec de l'oxyde en grains, 50 cm.; oxyde en grains, 50 cm.; cuivre métallique, 20 cm. — *Stromeyer* recommande d'ajouter du carbonate de soude à l'oxyde de cuivre, pour s'opposer à la formation de composés oxygénés de l'azote (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXVII, 250).

(*) Voici comment on fera pour remplir et transporter l'éprouvette. On y verse d'abord le mercure, on enlève les bulles d'air adhérentes aux parois à la manière ordinaire, on verse la lessive de potasse jusqu'à quelques millimètres du bord, on achève de remplir avec de l'eau pure, de façon qu'elle déborde, on glisse sur les bords rodés la lame de verre dépoli, on retourne, on plonge l'ouverture sous le mercure et on retire l'obturateur. De cette façon l'opération est facile, la lessive ne touche pas les mains. — Voir la note 29.

la fermant au moyen d'une petite capsule en porcelaine pleine de mercure, dans un vase en verre large, élevé et plein d'eau. Il est plus commode de faire usage d'une petite capsule en fer à laquelle on a rivé (et non pas soudé) deux lames opposées en fer, comme le montre la figure 164 (*). Le mercure et la potasse tombent au fond et sont remplacés par de l'eau. On plonge l'éprouvette dans l'eau, on rétablit le niveau intérieur sur le même plan horizontal que le niveau extérieur, on mesure le volume, on note la température, la pression, et l'on calcule le volume d'azote à 0°, à la pression normale de 760 millimètres, en tenant compte de la vapeur d'eau; enfin on en déduit le poids (*voir* Calcul des analyses) (**). — Les résultats sont en général un peu trop forts, environ de 0,2 à 0,5 pour 100; ce qui tient à ce que le courant d'acide carbonique même prolongé n'enlève pas tout l'air qui reste adhérent à l'oxyde de cuivre, et à ce que l'azote est souvent mélangé avec une petite quantité de bioxyde d'azote (*voir* plus bas).



Fig. 164.

Il est bon, avant de procéder à des analyses véritables, d'essayer la méthode en employant les mêmes matériaux et une substance non azotée, par exemple du sucre; on connaîtra, de cette façon, la grandeur de l'erreur d'une façon approchée. On ne doit pas avoir dans ce cas plus de 1 à 1 1/2 C.C. de gaz non absorbable.

Avec les substances difficilement combustibles, *Streckker* (***) conseille d'ajouter de l'acide arsénieux en poudre fine à l'oxyde de cuivre destiné à faire le mélange. Le premier se transforme en vapeurs et brûle tout le charbon, comme ferait un courant d'oxygène. De l'acide arsénieux se sublime à la partie antérieure du tube et il s'y forme de l'arséniure de cuivre.

Cette méthode a été aussi modifiée de bien des façons.

Thudichum et *Vanklym* (***) produisent le courant d'acide carbonique avec un mélange intime pulvérulent de 5 parties de carbonate anhydre de soude et 15 parties de bichromate de potasse fondu. — Il a l'avantage de ne pas donner d'eau. Ils regardent en outre comme nécessaire de suivre la recommandation de *Franckland* (****) et de mesurer le bioxyde d'azote presque toujours mélangé à l'azote en petite quantité. Pour cela, on mesure d'abord le volume du gaz, puis on y fait arriver un peu d'oxygène, et l'on mesure avec le pyrogallate de potasse l'excès d'oxygène non employé à l'oxydation du bioxyde d'azote. Ce dernier gaz est donné par la différence du volume, et le reste est de l'azote pur. Un volume de bioxyde renferme un demi-volume d'azote. Enfin les mêmes chimistes préfèrent mesurer les gaz sur le mercure plutôt que sur l'eau, qui renferme toujours de l'air dissous.

(*) *Reichhardt, Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 57.

(**) *Brown* a publié dans le *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 4 des tables qui abrègent la transformation des volumes en poids.

(***) *Dictionn. de Chimie*, 2^e édit., I, 879.

(****) *Journ. of the Chem. Soc.*, 2^e sér., VII, 295. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 270

(*****) *Philos. Transact.*, CXLVII, 62. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 490.

L. Kessler (*) conseille de recevoir d'abord les gaz dans un sac en caoutchouc désulfuré contenant une lessive de potasse, puis de les faire passer de là dans les tubes gradués.

Au lieu de dégager l'acide carbonique dans le tube même à combustion, on peut produire le courant avec du gaz préparé dans un appareil à part. Le tube à combustion sera alors ouvert à la partie postérieure, à laquelle on adaptera un tube pouvant se fermer avec un robinet en verre ou une pince de Mohr. Entre ce tube et celui à combustion, on intercalera une fermeture à mercure comme celle de la figure 144, page 603. L'appareil à acide carbonique doit être disposé de façon qu'on puisse, sans interrompre le dégagement du gaz, fermer le robinet, et en outre fournir le gaz pur et sec sous une pression qui lui permette de surmonter la contre-pression du mercure à l'autre bout de l'appareil.

bb. Suivant Simpson (**).

Le principe de cette méthode est le même que celui du procédé de Dumas; il n'y a de différence caractéristique que dans la mise en pratique: on peut l'appliquer à toutes les matières azotées, et les résultats sont exacts même avec les substances difficilement combustibles. L'acide carbonique qui doit expulser l'air de l'appareil provient du carbonate de manganèse; — la combustion se fait aux dépens de l'oxyde de cuivre mélangé de bioxyde de mercure; — l'oxygène gazeux libre est arrêté par le cuivre chauffé au rouge; — on recueille le mélange gazeux dans un appareil particulier, on absorbe l'acide carbonique avec une lessive de potasse et l'on fait passer l'azote dans un tube gradué pour connaître son volume. La mesure se fait sur le mercure.

On choisit un fort tube à combustion de 80 centimètres de longueur et on le ferme à un bout. On y introduit d'abord un mélange de 12 grammes de carbonate de manganèse séché à 100° et 2 grammes de bioxyde de mercure. (L'addition de ce dernier empêche la formation possible d'oxyde de carbone, par suite d'un peu de matière organique qui pourrait se trouver dans le sel de manganèse). A environ 2 centimètres du mélange on pousse un tampon d'asbeste récemment calciné et de telle façon que lorsque le tube sera horizontal il y ait un canal suffisamment large: par-dessus on verse 1 gramme d'oxyde de mercure. On mêle la substance exactement pesée (de 0^{sr},5 à 0^{sr},6) avec 45 fois son poids d'un mélange de 4 parties d'oxyde de cuivre récemment calciné et 6 parties de bioxyde de mercure, qu'on a préparé d'avance et desséché, puis on verse sans perte le tout dans le tube. On lave le mortier avec de l'oxyde de cuivre pur et un peu du mélange des oxydes, que l'on introduit dans le tube à combustion. On enfonce un nouveau tampon d'asbeste, qui sera à 30 centimètres du premier; le mélange ne doit pas former une couche trop épaisse: il faut y faire attention et avoir soin aussi de profiter du deuxième bouchon d'amiante, pour repousser toutes les parcelles du mélange qui auraient pu rester adhérentes à la paroi

(*) *Compt. rend.*, LXXIV, 685.

(**) *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCV, 71.

antérieure du tube. On ajoute de 6 à 9 centimètres d'oxyde de cuivre pur, puis un nouveau tampon d'asbeste et 20 à 24 centimètres de cuivre métallique (préparé en réduisant par l'hydrogène à une température relativement basse de l'oxyde de cuivre grenu) (*). On étire maintenant le tube en avant et on le réunit à l'aide d'un tube en caoutchouc avec un tube à dégagement, recourbé à angle droit et plongeant dans une cuve à mercure.

Après avoir formé le canal longitudinal, on pose le tube dans le fourneau et l'on prépare l'appareil destiné à recueillir le mélange gazeux. Il est représenté dans la figure 165. Il est en verre fort et a une capacité de 200 C.C.; la partie supérieure a 7 ou 8 millimètres de diamètre extérieur. On enfonce le tube supérieur dans un bout de tube épais en caoutchouc vulcanisé de 5 centimètres de long, de façon que celui-ci dépasse de 3 centimètres, on lie fortement avec du cordonnet de soie, on enfonce dans le tube en caoutchouc, jusqu'à la rencontre avec le tube en verre, un morceau de 15 millimètres d'une baguette en verre massive de même diamètre que l'intérieur du tube en caoutchouc et dont les extrémités sont coupées bien nettes, et enfin on adapte au bout un tube à dégagement à diamètre intérieur très petit et ayant la même dimension extérieure que le bout de la baguette en verre. Ce tube à dégagement étant lui-même bien serré contre le caoutchouc

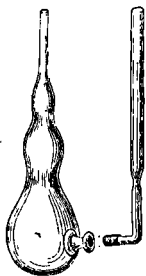


Fig. 165.

avec un fil de soie, on ficelle également la portion occupée intérieurement par la baguette en verre, de façon à avoir une fermeture bien hermétique. Pour s'assurer qu'il n'y a pas de fuite, on remplit l'appareil à moitié de mercure, on le maintient sur la cuve et l'on examine si le niveau reste constant. S'il en est ainsi, on remplit tout le vase avec du mercure et 16 à 17 C.C. de lessive concentrée de potasse, on le retourne dans la cuve et on le fixe comme l'indique la figure 166.

On chauffe la moitié postérieure du carbonate de manganèse avec quelques charbons(**) en protégeant le reste avec un écran; lorsqu'au bout de quelques minutes l'acide carbonique a chassé l'air de l'appareil, on enlève les charbons et l'on chauffe au rouge peu à peu la partie du carbonate de manganèse voisine de l'écran, et en même temps le cuivre et l'oxyde de cuivre de la partie antérieure: pendant ce temps on protège toujours le mélange avec des écrans. Quand le dégagement d'acide carbonique cesse, on introduit l'extrémité du tube à dégagement, qui depuis le commencement plongeait sous le mercure, dans la tubulure inférieure de l'appareil, sans les retirer de dessous la surface du liquide de la cuve, et l'on chauffe lentement le mélange en allant d'avant en arrière. Pendant toute la combustion il ne faut pas seulement maintenir au rouge la partie antérieure du tube, mais encore celle qui renferme le sel de manganèse déjà épuisé.

(*) Voir le travail original pour la manière de remplir le tube quand il s'agit d'analyser des liquides, page 85.

(**) Bien entendu qu'au lieu d'une grille à charbon on pourra se servir d'un fourneau à gaz.

Quand la combustion est achevée, on décompose le sel de manganèse derrière l'écran, et par l'acide carbonique on chasse tout le gaz azote dans l'appareil. On enlève le tube abducteur aussitôt que toutes les bulles sont complètement absorbées par la potasse.

Il faut maintenant faire passer le gaz dans le tube gradué. Pour cela, sous le mercure on fixe solidement, à l'aide d'un bouchon, dans la tubulure

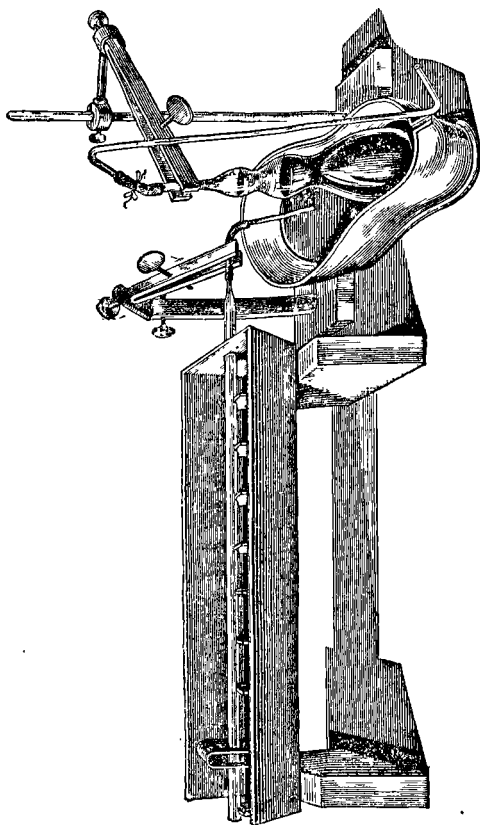


Fig. 166

du vase, un tube ayant la forme représentée dans la figure 165. Pour que le bouchon n'introduise pas d'air dans le mercure, on le mouille avec une solution de bichlorure de mercure. On verse du mercure dans le tube de façon que le niveau y soit notablement plus haut que dans le vase, et l'on abandonne pendant deux heures pour que l'absorption de l'acide carbonique soit complète.

Dans l'intervalle on remplit de mercure le tube gradué après y avoir dé-

posé une goutte d'eau et on le retourne sur la cuve. On fait passer sous son ouverture inférieure le bout du tube lié à l'appareil à gaz, on délie la ficelle qui serre la baguette en verre et l'on verse du mercure par le tube vertical (fig. 167). Quand presque tout le gaz a été ainsi chassé, on ne verse plus le mercure que goutte à goutte, jusqu'à ce que la lessive de potasse commence à apparaître dans le tube à dégagement. De cette façon il reste hors de l'éprouvette graduée juste autant d'azote qu'il y avait d'air au

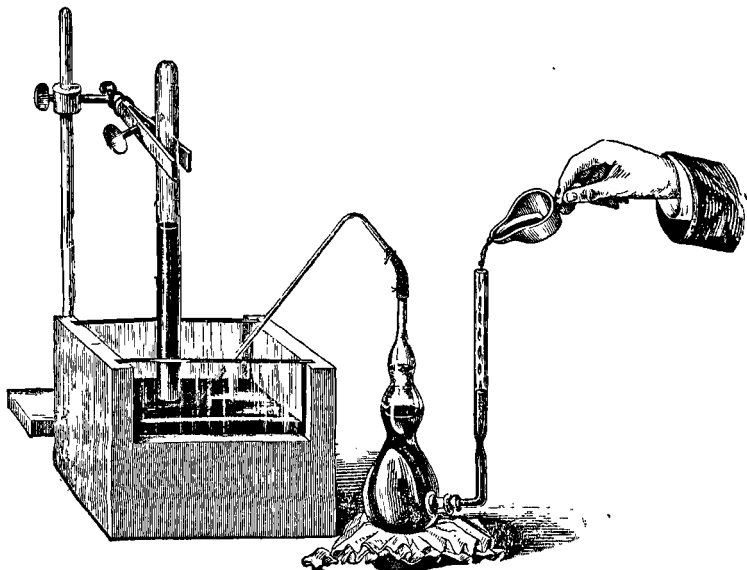


Fig. 167.

commencement (le contenu du tube à dégagement). Il faut avoir soin, en versant le mercure, de ne pas entraîner d'air. Pour cela on maintient toujours, dès le début, le tube presque plein, et l'on choisit la baguette de verre de dimension telle que le gaz ne puisse sortir qu'en éprouvant une notable résistance. Après avoir observé le baromètre et le thermomètre, on mesure le volume du gaz humide et l'on calcule son poids. Les résultats que *Simpson* donne pour l'analyse des alcaloïdes, du salpêtre et du chlorhydrate d'ammoniaque sont très satisfaisants.

cc. Suivant *W. Gibbs*.

E. Franckland et *H.-E. Armstrong* (*), dans leur travail sur le dosage du carbone et de l'azote des matières organiques dans les eaux potables, avaient décrit un moyen de doser l'azote, dans lequel, au moyen d'une pompe à air

(*) *Journ. of the Chem. Soc.* [II], VI, 77. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 489.

de *Sprengel*, on enlève l'air dans le tube à combustion avant et après la combustion. *W. Gibbs* (*) a indiqué un procédé dans lequel on fait aussi usage de la pompe de *Sprengel* et qui dans son ensemble est une combinaison des méthodes de *Franckland* et d'*Armstrong* d'une part et de *Simpson* de l'autre. Il y a cependant des différences essentielles en quelques points, et ce procédé a donné d'excellents résultats pour le dosage de l'azote dans l'asparagine et dans l'allantoïne. Je renvoie au mémoire original pour ce qui regarde la construction de la pompe pneumatique à mercure de *W. Gibbs*, laquelle est bien moins fragile que celle de *Franckland* et d'*Armstrong*. Voici comment on dirige l'opération.

Dans un tube à combustion assez court on met d'abord quelques grammes de carbonate de magnésie, par-dessus la substance à analyser mélangée avec du chromate de plomb et 5 à 6 grammes de chromate de protoxyde de mercure. La partie antérieure du tube est enfin remplie avec du cuivre métallique bien divisé, récemment réduit. On relie le tube avec la pompe à mercure au moyen d'un bouchon en caoutchouc, traversé par un tube de verre, dont l'autre extrémité est reliée au tube en T de la pompe. Il faut s'assurer que tout l'appareil tient bien le vide. Pour cela on fait marcher la pompe quelques instants et l'on regarde si la colonne de mercure reste bien stationnaire dans le tube manométrique. Lorsque le vide est fait complètement dans le tube à combustion, ce qui exige de 5 à 10 minutes, on chauffe avec précaution le carbonate de magnésie jusqu'à ce que tout l'appareil soit rempli d'acide carbonique et que la pression soit la même en dedans et en dehors. On procède alors à la combustion à la manière ordinaire. Lorsqu'elle est terminée, on fait marcher la pompe pour refaire le vide complet. Comme récipient du gaz, on prend celui de *Simpson* (fig. 165), rempli seulement de mercure. L'opération terminée, on absorbe l'acide carbonique avec 50 C. C. d'une lessive de potasse de densité 1,2; on fait passer l'azote dans le tube mesureur et l'on achève comme en bb. (**).

β. Dosage de l'azote en le transformant en ammoniaque (***) , suivant *Varrentrapp* et *Will*.

§ 186.

La méthode que nous allons décrire s'applique à tous les composés azotés qui ne renferment pas l'azote à l'état d'acide azotique, hypoazotique, etc. Elle repose sur le même principe que celui qui fait découvrir l'azote dans les matières organiques (§ 172. 1. a.), savoir que, si l'on chauffe au rouge une substance organique azotée avec un alcali hydraté, l'eau de celui-ci est décomposée, l'oxygène et le carbone forment de l'acide carbonique qui s'unit à l'alcali, tandis que l'hydrogène, à l'état naissant, se combine à tout l'azote pour donner de l'ammoniaque. — Avec les matières très azotées, comme l'acide urique, le mellon, etc., au commencement de la décomposition tout

(*) *Americ. Journ. of Sciences and Arts*, XLVIII. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 208.

(**) Voir la note 30 à la fin du volume.

(***) Voir la note 31 à la fin du volume.

l'azote n'est pas employé à faire de l'ammoniaque : une portion avec le carbone de la substance se change en cyanogène qui s'unit au métal de l'alcali, ou en acide cyanique qui se combine à l'alcali lui-même. Toutefois, comme l'a montré l'expérience directe, avec un excès d'hydrate alcalin et un chauffage suffisamment prolongé, on obtient toujours comme résultat final la transformation complète de tout l'azote en ammoniaque.

Dans toutes les matières organiques azotées la proportion de carbone est bien supérieure à celle de l'azote ; il en résulte que, lorsque le premier s'oxyde aux dépens de l'eau, il y a toujours une quantité d'hydrogène libre plus que suffisante pour transformer l'azote en ammoniaque, par exemple : $C^2Az + 4.HO = 2.CO^2. + AzH^3 + H$. Tantôt l'excès d'hydrogène se dégage libre, mais tantôt aussi il s'unit au carbone non oxydé et forme avec lui, suivant les proportions et la température, du gaz des marais, du gaz oléfiant ou des vapeurs de carbures d'hydrogène facilement condensables, et dans tous les cas des gaz qui étendent en quelque sorte l'ammoniaque. Or cette sorte de dilution étant nécessaire pour le succès de l'opération, je dirai de suite ici que, si la substance est très riche en azote, on fera bien de la mélanger en plus ou moins grande proportion avec une substance non azotée, comme par exemple du sucre pur.

On admettait autrefois que la méthode était applicable à toutes les substances azotées qui ne renfermaient pas l'azote sous formes de composés oxygénés de l'azote. Mais des expériences répétées ont démontré que cela ne pouvait pas être accepté dans toute sa généralité. Il est vrai que beaucoup ont affirmé que la méthode de *Will* et *Varrentrapp* ne donnait que des résultats erronés, parce qu'ils ont mal opéré et avec des produits impurs, par exemple de la chaux sodée contenant de l'azotate de soude ; cependant il y a d'autres expérimentateurs auxquels on ne peut pas faire ce reproche. Ainsi *Strecker* a trouvé que, pour la guanidine, on obtient des résultats trop faibles, et *Koninck* et *Marquart* sont arrivés à la même conclusion pour la bryonicine. *Bitthausen* et *Kreusler* (*) ont également obtenu des nombres trop faibles avec la leucine et n'ont eu des résultats à peu près exacts qu'en mêlant la leucine avec du sucre. De vives discussions se sont élevées pour savoir si la méthode était bonne pour les matières albumineuses et leurs congénères. Tandis que *Nowack* et *Seegen* (**) le contestent, *Kreusler* (***) au contraire l'affirme et attribue à la présence de l'azotate de soude dans la chaux sodée la différence des résultats qu'il a obtenus avec ceux de *Nowack* et *Seegen*. *Abesser* et *Maerker* (****), en dosant l'azote dans le foie, la viande de cheval et l'albumine du sang, ont obtenu des nombres de 0,22, 0,23 et 0,53 au-dessous de ceux fournis par les mesures de l'azote en volume.

D'autre part, *E. Schulze* (*****) a trouvé que la méthode de *Will* et *Varrentrapp*, contrairement à ce qu'on pensait, pouvait s'appliquer aux matières végétales contenant des azotates (betteraves, tabac), lorsque la proportion d'acide azotique ne dépassait pas une certaine limite : ainsi avec 2 à 5

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 350.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 321 ; — XII, 316 ; — XIII, 460.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 534.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 447.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, 584.

pour 100 d'acide azotique les résultats sont tout à fait exacts, tandis que pour 6 à 7 pour 100 on trouve environ 0,2 pour 100 d'azote en moins.

Le dosage de l'ammoniaque se fait en le recueillant dans de l'acide chlorhydrique, en transformant le sel ammoniac en sel double de platine, que l'on pèse directement ou que l'on calcine, et qui fait connaître, par le platine obtenu, l'ammoniaque ou la quantité correspondante d'azote.

Certains composés organiques azotés ne donnent pas d'ammoniaque avec la chaux sodée, mais des bases volatiles azotées et non oxygénées : c'est ainsi qu'avec le bleu d'indigo on obtient l'aniline, avec la narcotine, la morphine, la quinine, la cinchonine, de nouvelles bases volatiles. Toutes celles-ci donnent avec l'acide chlorhydrique un sel double de platine comme l'ammoniaque. Si on le pesait, pensant que c'est le sel de platine et d'ammoniaque, et si l'on en concluait l'azote, on commettrait naturellement une grave erreur. Mais si on le calcine et si d'après le poids de platine on calcule l'azote, la faute est évitée, parce que ces bases donnent, comme l'ammoniaque, un sel double de platine qui, pour 1 équivalent de platine, renferme 1 équivalent d'azote (*Liebig*). — Il n'est pas nécessaire de donner d'autres explications sur le reste de l'opération (absorption et dosage de l'ammoniaque).

aa. Appareils et matériaux nécessaires.

1. La substance. Il faut la réduire en poudre aussi fine que possible. On n'y parvient pas toujours facilement, par exemple avec les substances albumineuses desséchées. Cela est cependant indispensable pour obtenir de bons résultats avec beaucoup de substances. *H. Ritthausen* (*), qui a appelé l'attention sur ce point, indique comment il faut s'y prendre pour réduire en poudre les matières albumineuses. Après la dessiccation on met la substance dans un petit tube pour la peser : on prendra un tube comme celui de la fig. 110, page 582, si le mélange peut se faire avec la chaux sodée dans un mortier : on le choisira plus long et plus mince, s'il faut faire le mélange avec le fil métallique en tire-bouchon (voir § 175).

Un tube à combustion. Il aura 40 centimètres de longueur, à peu près 12 millimètres de diamètre, il sera étiré à un bout en une pointe retournée vers le haut, et les bords de l'autre extrémité seront fondus et arrondis (§ 174. 3.). — On le place dans un fourneau ordinaire à combustion (§ 174. 16.).

3. De la chaux sodée (**). Bien que nous ayons donné au § 66. 4. la préparation de la chaux sodée en poudre sablonneuse ou en grains, et que nous ayons recommandé d'employer pour cela une lessive de soude faite avec du carbonate de soude cristallisé, parce que la soude caustique préparée en grand contient toujours ou presque toujours de l'azotate de soude, nous croyons devoir revenir encore sur cette opération qui peut être l'origine de nombreuses erreurs. Il faut s'assurer que la chaux sodée est bonne et bien exempte d'azote, et le moyen le plus sûr, c'est de la chauffer avec du sucre

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, N. F., VIII, 10. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 240.

(**) *S. W. Johnsonn* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 222 et 446) remplace la chaux sodée par un mélange de 1 volume de carbonate ou de sulfate de soude sec avec 1 volume d'hydrate de chaux sec.

chimiquement pur. Dans cet essai la chaux sodée doit seulement se concrétiser même en la chauffant le plus possible ; elle ne doit pas fondre : puis, en évaporant avec du chlorure de platine l'acide chlorhydrique dans lequel on a recueilli les gaz et en reprenant le résidu par l'alcool, on ne doit pas avoir de chlorure double de platine et d'ammoniaque.

On fera bien de chauffer dans une capsule en platine ou en porcelaine la quantité de chaux sodée en poudre ou en grains nécessaire pour remplir le tube, afin de la bien complètement dessécher. Pour les substances non volatiles on emploiera la chaux sodée encore chaude.

4. De l'asbeste. Avant de s'en servir on en calcine une petite quantité dans un creuset en platine.

5. Un appareil à boules de *Varrentrapp et Will*. On peut se le procurer à peu près partout. On voit sa forme dans la figure 168. On le remplit

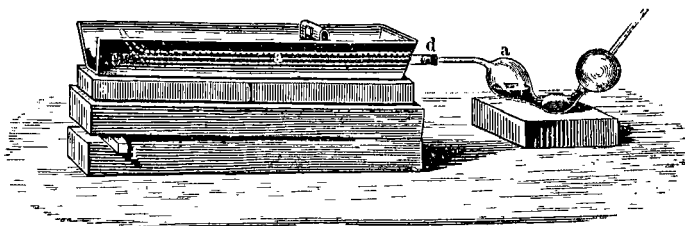


Fig. 168.

d'acide chlorhydrique de densité 1,07 en plongeant une extrémité dans le liquide et en aspirant par le tube *d*, ou bien on fait usage d'une pipette. La quantité d'acide sera telle que le niveau soit comme il est représenté dans la figure 168.

Pour éviter que l'acide arrive dans le tube à combustion, on fera mieux de donner à l'appareil la forme de la figure 169, recommandée par *Arendt et Knop*.

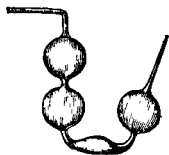


Fig. 169.

Le tube en U à boules de *Péligot* peut très bien servir de récipient (voir § 187).

6. Un bon bouchon mou en liège ou en caoutchouc, bien percé, fermant hermétiquement le tube à combustion et à travers lequel passe le tube *d* de l'appareil à boules. *E. Mulder* (*) recommande de recouvrir le bouchon de liège avec une feuille d'étain pour l'empêcher d'absorber de l'ammoniaque.

7. Une pipette aspiratoire remplie d'hydrate de potasse en morceaux, fermée avec un bouchon à travers lequel passe la pointe du tube à boules.

8. Un mortier pour le mélange (§ 174. 8).

9. Une feuille de papier glacé.

(*) *Chem. Centralbl.*, 1861, 44. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 98.

Je ne parlerai pas des réactifs nécessaires pour traiter le liquide après la combustion, parce qu'en général on n'a pas à les préparer au commencement de l'expérience.

bb. Marche de l'opération.

On remplit la moitié du tube à combustion avec de la chaux sodée en poudre comme du sable, on mélange cette quantité peu à peu avec un poids connu de la substance (§ 174), en prenant le mortier un peu chaud, si c'est possible, et en évitant toute pression forte; on verse 3 centimètres de chaux sodée sablonneuse dans le fond du tube, puis le mélange (environ 18 centimètres), ensuite la chaux sodée employée pour laver le mortier (5 centimètres), et enfin de la chaux sodée pure, plutôt en grains (10 centimètres), de sorte qu'il reste encore à peu près 4 centimètres vides. On ferme avec un tampon d'asbeste, on frappe le tube à plat sur la table pour former un petit canal dans la partie du tube remplie avec de la chaux sodée en poudre, on le réunit à l'aide d'un bouchon avec l'appareil à boules et on le place dans le fourneau à combustion (fig. 168).

On s'assure d'abord que l'appareil ferme bien, en approchant un charbon allumé de la boule *a* ou un morceau d'argile chaud, et en observant si, après le refroidissement, le liquide se maintient dans cette boule à un niveau constant supérieur à celui de l'autre boule. Si cela a lieu, on chauffe d'abord la partie en avant du tube, puis peu à peu celui-ci tout entier, en avançant progressivement et lentement, et en général on procède comme pour une combustion ordinaire (§ 174). — On a soin de maintenir toujours la partie antérieure à une température rouge modérée. Si cette partie était trop froide, il se dégagerait trop de carbures d'hydrogène dont la présence dans l'acide chlorhydrique est toujours désagréable; si elle était trop chaude, on courrait risque de décomposer l'ammoniaque en azote et en hydrogène.

On maintient le tampon d'amiante assez chaud pour que de l'eau ne puisse pas s'y condenser, eau qui retiendrait toujours de l'ammoniaque. — Il faut diriger la combustion de façon que le dégagement gazeux soit continu et régulier. On ne doit pas craindre que le gaz arrive trop rapidement et que de l'ammoniaque ne soit pas absorbée, mais bien plutôt que l'acide chlorhydrique ne remonte dans le tube, ce qui ne manquerait pas d'arriver, si le dégagement gazeux s'arrêtait; dans ce cas l'opération serait manquée. Avec les composés très azotés on n'évite cet inconvénient qu'avec les plus grandes précautions, parce que l'affinité de l'acide chlorhydrique pour l'ammoniaque qui remplit presque tout l'appareil est très grande. On peut cependant se mettre à l'abri de cet accident; il suffit d'introduire dans le mélange une quantité de sucre pur, du sucre candi cristallisé dans l'alcool (*), à peu près égale à celle de la substance, et qui pendant la combustion donne du gaz non absorbable qui étend l'ammoniaque.

Lorsque tout le tube est porté au rouge et que le gaz a complètement cessé de se dégager (ce qui arrive quand tout le charbon déposé à la surface du

(*) Voir *Kreusler (Zeitschr. f. analyt. Chem., XII, 362)* pour la proportion d'azote contenu dans les divers sucres du commerce. Le sucre candi blanc renferme environ 0,012 pour 100 d'azote, le beau sucre blanc des colonies 0,055, le sucre de betterave 0,039.

mélange est oxydé et que la masse est redevenue blanche), on casse la pointe du tube à combustion et par aspiration on fait passer dans l'appareil, et à travers le tube à boules, un volume d'air égal à plusieurs fois le volume du tube à combustion, afin de faire arriver toute l'ammoniaque dans l'acide chlorhydrique. Pour que les vapeurs acides n'arrivent pas dans la bouche, on fait usage de la pipette aspiratoire remplie de potasse ou bien on se sert d'un aspirateur (*).

Si la substance à analyser renferme un sel ammoniacal, il y aura inévitablement une perte d'ammoniaque en faisant le mélange avec la chaux sodée dans le mortier. Il faut alors mélanger dans le tube à combustion même (§ 175). Beaucoup de chimistes préfèrent même ce mode d'opérer pour toutes les matières azotées (**).

S'il fallait opérer avec des liquides volatils, on les pèserait dans une ampoule en verre et l'on agirait comme pour le dosage du carbone (§ 180), en remplaçant l'oxyde de cuivre par la chaux sodée. Il vaut mieux, avec les liquides, prendre un tube à combustion plus long que pour les solides. — En général on dirige l'opération en chauffant le tiers antérieur du tube, rempli de préférence avec de la chaux sodée en grains, et en chassant le liquide de l'ampoule par l'échauffement graduel de la partie postérieure : de cette façon la matière se répand dans la partie moyenne sans s'y décomposer et, en poussant le feu d'avant en arrière, il est facile de produire un dégagement de gaz régulier.

La combustion achevée, on vide l'appareil à boules dans une petite capsule en porcelaine, on le lave avec de l'eau, jusqu'à ce que le liquide de lavage n'ait plus de réaction acide. S'il s'était formé des carbures d'hydrogène volatils, on les séparerait par filtration à travers un filtre mouillé. — On ajoute à la liqueur une dissolution de chlorure de platine *pur* (***) en excès, on évapore le tout à siccité au bain-marie et l'on traite le résidu par un mélange de 2 volumes d'alcool concentré et 1 volume d'éther. Si le liquide prend une couleur jaune foncé, on peut être certain que la quantité de chlorure de platine est suffisante, autrement il faut en ajouter de nouveau (le mieux dissous dans de l'alcool) (****). — Enfin on rassemble sur un filtre séché à 125° et pesé le sel double de platine, on le lave avec le mélange d'alcool et d'éther et on le pèse (§ 90. 2.). On pèse le filtre séché entre deux verres de montre qui se recouvrent exactement et qui sont serrés l'un contre l'autre par une pince. Le sel double ainsi obtenu n'est pas toujours d'un beau jaune, mais plus souvent il est de couleur foncée, jaune brun. C'est ce qu'on observe

(*) Si l'on voulait éviter cette aspiration, on pourrait, suivant *Bouis*, placer au fond du tube une couche d'oxalate de chaux desséché à 110°.

(**) *Ritthausen, Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 240.

(***) Si le chlorure de platine renferme du chlorure de potassium ou du chlorhydrate d'ammoniaque, on trouve trop d'azote, tandis qu'il y en a trop peu, s'il contient de l'acide azotique. Ce dernier est nuisible parce que, pendant l'évaporation, il se dégage du chlore qui décompose une partie de l'ammoniaque. Il ne faut jamais manquer d'essayer le sel de platine avant de l'employer.

(****) Comme les sels doubles de platine et de quelques-unes des bases volatiles, que donnent en se décomposant plusieurs matières organiques azotées, sont plus solubles dans l'alcool que le sel de platine et d'ammoniaque, on fera usage pour le lavage, au lieu d'alcool étheré, d'éther auquel on ajoute quelques gouttes d'alcool. (*A. W. Hoffmann.*)

surtout avec les matières difficiles à brûler et riches en carbone, parce qu'alors il est difficile d'éviter la formation de carbures d'hydrogène volatils, qui se carbonisent pendant l'évaporation avec l'acide chlorhydrique. Toutefois des expériences directes ont montré que cette coloration foncée du précipité n'a pas d'influence fâcheuse sur le résultat. — On peut purifier le sel double de platine, surtout quand il n'y en a pas une trop grande quantité. Pour cela on le dissout sur le filtre avec de l'eau bouillante, on reçoit le liquide filtré dans une petite capsule en platine pesée ou dans un petit creuset en porcelaine pesé, et l'on chasse l'eau par évaporation. Après avoir séché à 125°, l'augmentation de poids de la capsule ou du creuset donne le poids du sel double.

Pour s'assurer si le sel de platine est pur, il faut toujours le transformer en platine suivant le § 99. 2. — S'il s'était formé des bases azotées volatiles avec l'ammoniaque, on ne pourrait conclure l'azote de la matière que du *poids de platine métallique obtenu* (page 629).

Avec les substances auxquelles la méthode s'applique (*) et en faisant usage de chaux sodée pure, les résultats sont exacts : plutôt un peu plus faibles que trop forts, environ dans le rapport de 100 : 99,5. Cela peut tenir à ce que des traces de sel ammoniac en vapeur sont entraînées par les gaz non condensés (**). Il se peut aussi que la combustion ne soit pas complète, c'est-à-dire qu'il se dégage des produits de décomposition encore azotés et non précipités par le sel de platine ; enfin il serait possible qu'un peu d'ammoniaque soit décomposée en azote et en hydrogène dans la partie antérieure du tube trop fortement chauffée. Si l'on voulait, pour éviter l'avant-dernière cause d'erreur, augmenter, suivant la recommandation de *Mulder*, la couche antérieure de chaux sodée grenue, on courrait le danger d'accroître les chances de décomposition de l'ammoniaque (*W. Knop* ***). Si le résultat est trop élevé, c'est le plus souvent parce que le chlorure de platine n'est pas pur. Le meilleur moyen de tenir compte de cette cause d'erreur ou de celle qui proviendrait de ce que l'acide chlorhydrique renfermerait de l'ammoniaque serait de traiter exactement comme on le fait dans l'analyse des quantités d'acide chlorhydrique et de chlorure de platine égales à celles employées dans l'analyse et de retrancher la petite quantité de chlorure double de platine et d'ammoniaque qu'on pourrait trouver ainsi de celle obtenue dans l'analyse.

La présence d'azotate ou d'azotite de soude dans la chaux sodée pourrait non seulement fournir des résultats trop élevés, mais aussi des résultats trop faibles par suite de la combustion par le nitrate ou le nitrite de l'ammoniaque produite (*Kreusler* ****).

(*) *Liebermann* (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CLXXXI, 103), en dosant dernièrement l'azote dans le lait par le procédé *Will et Varrentrapp*, a toujours obtenu des nombres bien sensiblement plus faibles que par la méthode de *Dumas*.

(**) C'est pour cette raison que *Mulder* remplace l'appareil à boules par un tube en U rempli de fragments de verre mouillés avec de l'acide chlorhydrique.

(***) *Chem. Centralbl.*, 1860, 44.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 365.

γ. Modification de la méthode Varrentrapp et Will, par Pélégot.

§ 187.

Cette modification consiste à recevoir l'ammoniaque formée dans une quantité connue d'acide sulfurique ou d'acide oxalique titré et à déterminer, à l'aide de la lessive de soude titrée (ou d'eau de baryte également titrée), l'acide qui reste libre, afin d'en conclure celui qui a été neutralisé par l'ammoniaque et par suite aussi la quantité de cette dernière (voir § 99. 5.).

On fera usage, pour plus de commodité, de l'acide oxalique normal ou de l'acide sulfurique normal (§ 215). 10 C.C. de ces acides renferment 0^{sr},65 d'acide oxalique cristallisé ou 0^{sr},49 d'acide sulfurique monohydraté, et correspondent par conséquent à 0,17 d'ammoniaque ou à 0,14 d'azote : ils suffisent quand on prend 0^{sr},5 d'une substance qui contient de 10 à 20 pour 100 d'azote. On peut mettre l'acide dans l'appareil de la figure 168 ou 169. Dans le premier cas, on verse dans un vase à précipité le volume mesuré d'acide, on en fait passer par aspiration autant qu'on peut dans l'appareil à boules, dont on lave le tube avec soin en ne perdant pas l'eau de

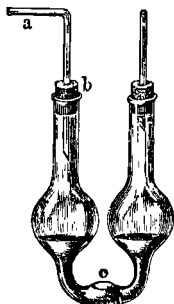


Fig. 170.

lavage; après la combustion on reverse dans le vase à précipité, on lave les boules avec soin et l'on procède à la neutralisation. Il est plus commode de prendre le récipient de la figure 170. Le tube *a* muni du bouchon en caoutchouc *b* est d'abord relié au tube à combustion avec un bon bouchon, puis au tube en U *c*, dans lequel on a versé un volume connu d'acide avec une burette à pince. La combustion achevée, on lave d'abord le tube *a*, en recevant l'eau dans le récipient *c*, on ajoute un peu de teinture de tournesol et l'on fait couler d'une seconde burette de la soude normale jusqu'à ce que la couleur soit presque bleue. On verse le tout dans un vase à précipité, on lave avec de l'eau et l'on achève de titrer. — Avec ce récipient on n'a pas à craindre de perte d'acide, ni d'absorption ou de

projection au dehors. En ne transvasant le liquide que quand le point de saturation est presque atteint, on n'a besoin de laver qu'avec peu d'eau.

Bien entendu qu'on peut donner au récipient toute autre forme : par exemple *J. Volhard* (*) prend le tube de *Will* et *Varrentrapp*, qui, au lieu de se terminer par une boule effilée, se termine par un petit ballon d'*Er-lenmeyer* de 150 à 200 C.C.

Il faut que la lessive de soude employée pour saturer l'excès d'acide soit parfaitement exempte d'acide carbonique. Je l'étends en général de façon qu'il faille 3 C.C. pour 1 C.C. d'acide. Plusieurs chimistes préfèrent l'eau de baryte. Avec des liquides fortement colorés, le papier de tournesol sensible est préférable à la teinture pour saisir le point de neutralité.

La méthode de *Will* et *Varrentrapp* modifiée par *Pélégot* est surtout fort commode pour les recherches de chimie technique et de chimie agricole. Si l'on est bien habitué à la manipulation des liqueurs titrées, si celles-ci

(*) *Ann. Chem.*, CLXXVI, 282. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIV, 332.

sont bien exactement préparées, et si enfin les vases gradués sont bien jaugés, ce procédé ne le cède en rien en exactitude à celui décrit au § 186.

Disons cependant que, sous ce point de vue, les résultats obtenus par différents chimistes ne paraissent pas d'accord. Ainsi, d'une part, *Maerker* (*) avance qu'avec des substances riches en carbone et en azote on obtient avec la liqueur titrée des résultats plus faibles qu'avec le sel de platine, parce qu'il se formerait des produits analogues à l'aniline, qui échappent au titrage. D'un autre côté, *Kreussler* (**), en analysant la chair de bœuf, des résidus d'extrait de viande et la congélation, a trouvé des nombres presque tout à fait concordants avec les méthodes par le platine, par les liqueurs titrées et par le dosage de l'azote d'après *Dumas*.

Si l'on applique le procédé *Péligot* industriellement, comme on le fait dans les fabriques d'engrais, il sera bon de remplacer le tube de verre par un tube en fer. Voici comment procède *Thibault* (***). Il prend un tube en fer forgé de 20 millimètres de diamètre et de 90 centimètres de longueur. On laisse déborder de chaque côté 15 centimètres en dehors du fourneau. Les deux extrémités sont fermées par des bouchons traversés par des tubes de verre. Dans la partie antérieure du tube, on met une couche de chaux sodée en grains de 35 millimètres environ de longueur, que l'on retient entre deux tampons de fils de fer. La substance à analyser, mélangée avec de la chaux sodée en poudre, est placée dans une nacelle de 20 centimètres en tôle, qu'on introduit par la partie postérieure du tube. On met l'acide titré dans le récipient ordinaire. On chauffe d'abord au rouge tout le tube vide pour le nettoyer, et l'on fait passer un courant d'hydrogène pur. Après refroidissement, on charge la partie antérieure de chaux sodée en grains, on introduit la nacelle avec la chaux sodée en poudre, on fait passer le courant d'hydrogène, et l'on chauffe le tube au rouge. On laisse refroidir la partie postérieure, on retire la nacelle avec un bout de fil de fer disposé à cet effet, on enlève un peu de la chaux sodée en poudre, on mélange la substance dans la nacelle avec ce qui reste de chaux sodée, et l'on recouvre le mélange avec la chaux qu'on avait mise de côté. On remet la nacelle dans le tube, et l'on chauffe de nouveau peu à peu au rouge, en maintenant le courant lent d'hydrogène. L'opération terminée, on détache le récipient à acide, on enlève la nacelle, on chauffe le tube plus fortement, on fait passer un courant plus rapide d'hydrogène, pour débarrasser la couche de chaux sodée en grains des carbures d'hydrogène qui s'y seraient condensés. Le tube est alors prêt pour une nouvelle analyse que l'on peut recommencer de suite et, avec un nombre suffisant de nacelles, on peut faire sans interruption une série d'analyses.

C. ANALYSE DES COMPOSÉS ORGANIQUES SULFURÉS (****).

§ 188.

Si l'on voulait y doser le carbone par la méthode ordinaire, en le brûlant

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 221.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 357.

(***) *Journ. de Pharm. et de Chim.* [4], XXII, 59. — *Journ. of the Chem. Soc.*, CLIX, 435.

(****) En donnant dans la recherche qualitative du soufre dans les matières organiques la méthode basée sur l'emploi du sodium, nous avons dit qu'elle était due à *Schönn*. Je dois

avec de l'oxyde de cuivre ou du chromate de plomb, on aurait des résultats trop forts, parce que, surtout avec l'oxyde de cuivre, une partie du soufre passerait à l'état d'acide sulfureux, qui serait absorbé avec l'acide carbonique dans l'appareil à potasse. Pour éviter cette erreur, *Liebig* et *Wöhler* placent, entre le tube à chlorure et l'appareil à potasse, un petit tube de 10 à 20 centimètres de long rempli de bioxyde de plomb parfaitement sec. Suivant les expériences de *Carius* (*), ce moyen n'est pas suffisant pour arrêter tout l'acide sulfureux avec les matières riches en soufre, et d'autre part il nuit à la rigueur du dosage du carbone, parce que l'oxyde de plomb arrête toujours une quantité non négligeable d'acide carbonique (*Bunsen*). D'après *Carius*, il vaut mieux brûler les substances sulfurées dans un tube de 60 à 80 centimètres de long avec du chromate de plomb, en ayant soin que les 10 à 20 centimètres en avant, remplis de chromate pur, ne soient portés qu'au rouge faible. Le chromate de plomb peut, sans une nouvelle fusion, être employé trois ou quatre fois et, en le traitant par la méthode de *Vohl* (page 115), il peut servir de nouveau, comme si on ne l'avait jamais employé à brûler de substance sulfurée.

Nous dirons au § 192 comment *Cloëz* analyse ces matières.

La présence du soufre n'a pas d'influence sur le dosage de l'azote par les méthodes des §§ 185, 186 et 187. — Quant au dosage du soufre, on le transforme toujours en sulfate de baryte: on y arrive soit par voie sèche, soit par voie humide. Les deux modes d'opérer peuvent être appliqués de bien des façons, et comme, suivant les circonstances, tantôt une méthode, tantôt une autre conduira au but plus exactement, plus facilement ou plus rapidement, je suis forcé de décrire dans ce qui suit un certain nombre de ces procédés.

Si la matière contient en outre de l'oxygène, on le détermine par la perte de poids.

a. Méthodes par la voie sèche (**).

1. Méthode qui s'applique surtout au dosage du soufre dans les substances peu sulfurées non volatiles, par exemple les matières protéiques; suivant *Liebig*.

On met un morceau d'hydrate de potasse exempt de sulfate (§ 66. 6. c.) dans une capsule en argent assez grande, on ajoute 1/8 de salpêtre pur, et l'on fond les deux ensemble, après addition de quelques gouttes d'eau. Après refroidissement, on introduit un poids connu de la matière réduite en poudre fine, on fond sur la lampe en remuant avec une spatule en argent, et l'on maintient en fusion en activant le feu, jusqu'à ce que la masse soit devenue blanche, c'est-à-dire jusqu'à ce que le charbon, d'abord éliminé,

dire ici qu'elle a été indiquée pour la première fois par *Vohl* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 442).

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXVI, 28.

(**) Outre les méthodes décrites ici, il y en a encore beaucoup d'autres que je rappellerai seulement ici, par exemple celle de *Heintz* (*Poggend. Ann.*, LXXXV, 424; *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXXXVI, 225, — celle de *R. Otto* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 117), — celle de *W. F. Gintl* (*id.*, VII, 501), — celle de *Mulder* (*id.*, IX, 271), et d'autres encore. Quant à celle de *Al. Mitscherlich*, j'y reviendrai au § 192.

soit complètement brûlé. Si cela tardait à arriver, on ajouterait encore un peu de salpêtre, par petites portions. On dissout la masse refroidie dans l'eau, on sursature avec de l'acide chlorhydrique la dissolution placée dans un vase qu'on recouvre avec une capsule en verre, et l'on précipite par le chlorure de baryum. On lave d'abord le précipité par décantation avec de l'eau bouillante, puis on achève le lavage sur le filtre. Après la calcination, le sulfate de baryte doit toujours être traité comme il est dit au § 132. 1.; sans cela les résultats sont toujours trop forts. Comme la présence de composés sulfurés dans le gaz de l'éclairage pourrait occasionner des erreurs, il vaut mieux chauffer avec la lampe à alcool de *Berzelius*. Comme en outre il n'est pas toujours facile d'avoir des réactifs absolument dépouillés d'acide sulfurique, il sera bon de faire une expérience parallèle avec les mêmes quantités d'hydrate de potasse, de salpêtre et d'acide chlorhydrique, sans y mettre de la substance sulfurée. Si de cette façon on trouve un peu de sulfate de baryte, on le retranchera de la quantité fournie par l'analyse.

2. *Méthode qui s'applique surtout aux substances non volatiles ou difficilement volatiles et qui renferment plus de 5 pour 100 de soufre; suivant Kolbe (*)*.

Dans la partie postérieure d'un tube à combustion fermé à un bout, long de 40 à 45 centimètres, on met une couche de 7 à 8 centimètres d'un mélange intime de 8 parties de carbonate de soude pur et anhydre avec 1 partie de chlorate de potasse pur (**), par-dessus la substance sulfurée pesée, puis de nouveau 7 à 8 centimètres du même mélange; on mêle intimement la matière avec les sels à l'aide du fil métallique en tire-bouchon (*fig. 140*, page 597), de façon que la substance soit bien uniformément répartie dans la masse, et enfin on achève de remplir avec du carbonate de potasse ou de soude anhydre auquel on a ajouté un peu de chlorate; on détermine un canal le long du tube en le frappant à plat sur la table, on le pose dans un fourneau à combustion, on chauffe la partie antérieure au rouge et, en avançant les charbons vers l'autre extrémité, on enveloppe la partie qui contient la substance. — Avec les matières très carburées, il est bon de mettre au fond du tube quelques morceaux de chlorate de potasse pur, pour brûler tout le charbon et pour transformer complètement en sulfate les composés de potasse et d'acides inférieurs du soufre qui pourraient se produire. Dans le contenu du tube, on dose l'acide sulfurique comme en 1, en ayant soin toutefois d'évaporer d'abord à siccité le liquide acidulé avec de l'acide chlorhydrique, pour éliminer la silice qui aurait pu être enlevée au verre.

3. *Méthode applicable aussi bien aux substances volatiles qu'aux substances fixes; suivant Debus (***)*.

On dissout dans de l'eau 1 équivalent (149 parties) de bichromate de potasse purifié par cristallisation et 2 équivalents (106 parties) de carbonate de soude, on évapore à siccité, on pulvérise la masse saline jaune-citron

(*) *Supplément au Diction. de Chimie*, p. 205.

(**) Au lieu du mélange de chlorate de potasse et de carbonate de soude, *Hobson* employait un mélange de chlorate de potasse et de carbonate de magnésie.

(***) *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVI, 90.

($\text{KO}, \text{CrO}^5 + \text{NaO}, \text{CrO}^5 + \text{NaO}, \text{CO}^2$), on la chauffe au rouge dans un creuset de Hesse et on l'introduit encore chaude dans un ballon, comme il est indiqué à la figure 137, page 596 (*). Dans un tube à combustion ordinaire, on verse de 7 à 10 centimètres de la masse saline réduite en poudre, on y ajoute la substance, puis on introduit par-dessus 7 à 10 centimètres de la même poudre saline. On mélange avec le fil en tire-bouchon, on remplit le vide avec le sel, et l'on chauffe comme à l'ordinaire. Quand le tout est chauffé au rouge, on fait passer pendant une demi-heure ou une heure un courant lent d'oxygène sec. Après le refroidissement, on nettoie l'extérieur du tube pour enlever les cendres, on le coupe en plusieurs morceaux au-dessus d'une feuille de papier, et l'on fait dissoudre dans un vase à précipité avec la quantité suffisante d'eau. On ajoute de l'acide chlorhydrique en excès notable, un peu d'alcool, on chauffe légèrement jusqu'à ce que la liqueur soit d'un beau vert, et l'on sépare par filtration l'oxyde de chrome (qui retient de l'acide sulfurique) formé pendant la combustion, on le lave d'abord avec de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'alcool : on le sèche, on le met dans un creuset de platine, on ajoute les cendres du filtre, on mélange avec 1 partie de chlorate de potasse et 2 parties de carbonate de potasse (ou de soude), et l'on chauffe au rouge jusqu'à la transformation complète de l'oxyde de chrome en chromate de potasse. On dissout la masse fondue dans de l'acide chlorhydrique étendu, on réduit en chauffant avec de l'alcool, on ajoute cette dissolution à celle séparée plus haut de l'oxyde de chrome par filtration, et dans le liquide bouillant on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum (§ 132. 1.). En appliquant cette méthode à des substances renfermant des quantités connues de soufre, *Debus* a obtenu de bons résultats : ainsi, au lieu de 100 de soufre, il a eu 99,76 et 99,50; — dans la xanthogénamide, il a trouvé 50,2 de soufre au lieu de 50,4, etc.

4. *Méthode qui s'applique aux substances volatiles solides ou liquides ; suivant J. Russell (**)* (d'après les idées de *Bunsen*).

Dans un tube à combustion long de 40 centimètres, fermé à un bout, on met 2 à 3 grammes de bioxyde de mercure pur, puis un mélange de parties égales d'oxyde de mercure et de carbonate de soude anhydre pur; on mêle avec cela la substance. On remplit le reste du tube avec du carbonate de soude auquel on ajoute un peu d'oxyde de mercure. On réunit l'extrémité ouverte du tube avec un tube à dégagement, qui plonge sous l'eau pour condenser les vapeurs de mercure. Avant de chauffer, on place un écran en avant de la partie qui renferme la substance, on chauffe fortement la partie antérieure, et l'on maintient cette température pendant toute l'opération. En même temps on chauffe une autre portion du tube, vers l'extrémité fermée, mais pas aussi fortement, afin qu'il y ait dans le tube des places où l'oxyde de mercure ne soit pas décomposé. Quand la partie en

(*) Il faut avant tout s'assurer que la masse saline ne contient pas de soufre. Pour cela, on en réduit un essai avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, on ajoute du chlorure de baryum, on laisse reposer 12 heures et l'on examine attentivement s'il n'y a pas trace de précipité.

(**) *Journ. f. pract. Chem.*, LXIV, 250.

avant de l'écran est rouge, on enlève celui-ci, et l'on chauffe le mélange de façon que la décomposition soit terminée en 10 ou 15 minutes : en même temps on chauffe les parties antérieures qui ne l'avaient pas été, et à la fin l'oxyde pur qui est à l'extrémité. De temps en temps on essaye si le gaz contient de l'oxygène libre. On dissout le contenu du tube dans de l'eau, on ajoute un peu de bichlorure de mercure pour décomposer le peu de sulfure de sodium qui aurait pu se former, on acidule avec de l'acide chlorhydrique, on oxyde avec du chlorate de potasse le peu de sulfure de mercure produit, et enfin on précipite l'acide sulfurique avec du chlorure de baryum. — Les résultats que *J. Russell* a obtenus avec du soufre pur, du sulfocyanure de potassium et du sulfure de carbone, ne laissent rien à désirer.

5. *Méthodes fondées sur la combustion de la matière sulfurée par l'oxygène gazeux* (*).

Ces méthodes ont été indiquées par *C. M. Warren* (**), *W. G. Mixter* (***), *A. Sauer* (****) et *G. Brügelmann* (*****). Elles ont l'avantage d'amener le soufre à l'état d'acide sulfurique dans un liquide qui contient peu d'autres substances : elles donnent en outre de bons résultats et peuvent s'appliquer aux matières organiques de toute sorte. Je ferai remarquer d'abord que le procédé de *Waren*, en même temps qu'il fournit la proportion de soufre, permet aussi de doser le carbone, l'hydrogène et le chlore, tandis que celui de *Brügelmann* rend possible le dosage du soufre, du phosphore et du chlore dans la même portion de la substance.

a. *Waren* brûle la substance dans un tube ouvert aux deux bouts, dont le tiers postérieur est recourbé vers le haut à angle obtus. La substance se trouve dans cette partie recourbée qui est chauffée avec une lampe à gaz spéciale. Le mélange de l'excès d'oxygène et du produit de la combustion passe d'abord sur une longue couche d'amiante : à la suite de celle-ci il y a un espace vide d'environ 6 centimètres ; puis un tampon serré d'amiante, une nouvelle couche d'amiante pure avec de l'oxyde de plomb (assez fortement chauffé pour qu'il ne puisse pas s'y condenser de vapeur d'eau), et enfin de nouveau un tampon d'amiante. C'est dans la couche de peroxyde de plomb qu'après la combustion se trouve le soufre de la matière sous forme de sulfate de plomb. On prend donc ce mélange de sulfate de plomb, d'amiante et d'oxyde de plomb, on le fait digérer 24 heures avec une solution concentrée de bicarbonate de soude, qui décompose le sulfate de plomb, et dans le liquide filtré on dose l'acide sulfurique suivant le § 132. 1.

b. La méthode de *Mixter* repose sur l'emploi de l'oxygène mélangé avec de la vapeur de brome, que l'on renferme dans un flacon de 4 à 10 litres. Son tube à combustion ressemble à celui de *Waren*. L'appareil est fermé par lui-même et l'on y fait circuler d'une façon continue l'oxygène bromé. Cette circulation se produit par l'échauffement de la portion relevée du

(*) Voir la note 52 à la fin du volume.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 169.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 212.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 52, et XII, 178.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XV, 1, et XV, 175.

tube à combustion dans laquelle se trouve la matière. En lavant toutes les parties de l'appareil, on obtient une dissolution qui renferme tout le soufre de la substance sous forme d'acide sulfurique, plus de l'acide bromhydrique et un peu de brome libre; on y dose l'acide sulfurique suivant le § 132. 1.

c. L'appareil de *Sauer* est relativement plus simple, nous allons le décrire ici. Le principe est le suivant : brûler la matière dans un courant d'oxygène et recueillir l'acide sulfureux formé dans de l'acide chlorhydrique additionné de brome, dans lequel acide on dosera l'acide sulfurique suivant le § 132. 1., après avoir chassé par évaporation la plus grande partie de l'acide chlorhydrique et tout le brome libre.

α. Avec les substances qui, chauffées, donnent peu de vapeur et surtout n'abandonnent pas de soufre (par exemple le coke), l'opération est bien simple.

On prend l'appareil de la figure 171. Dans un tube en verre de 60 à 80 cen-

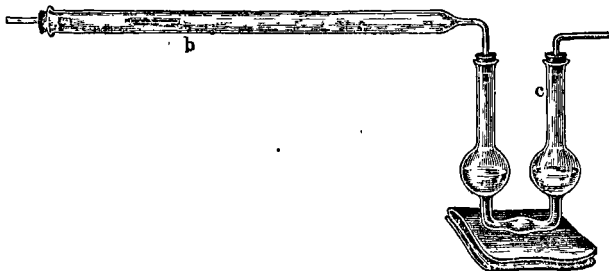


Fig. 171.

timètres de longueur, placé dans le fourneau à combustion, on met la substance en *b* dans une petite nacelle de porcelaine. Le récipient *c* contient de l'acide chlorhydrique bromé. — On fait passer dans le tube un courant d'oxygène purifié et l'on chauffe au rouge la partie où se trouve la nacelle. On reçoit dans une solution de potasse ou dans de l'acide chlorhydrique le brome qui se dégage en *c*, pour ne pas en être incommodé. — Lorsque la substance est brûlée, on fait passer dans le récipient *c* le liquide qui pourrait s'être condensé et l'on chasse, avec un courant d'oxygène ou d'air, le contenu gazeux du tube à combustion.

Comme il y a assez souvent un peu d'acide sulfurique anhydre dans la partie antérieure du tube, même après le passage de l'air ou de l'oxygène on lave le tube avec de l'eau que l'on réunit au liquide du récipient (*F. Munch* *).

On peut peser les cendres qui restent dans la nacelle et y doser les sulfates, si celles-ci en contiennent, en traitant directement par l'acide chlorhydrique s'il n'y a pas trop de peroxyde de fer, où, dans le cas contraire, en fondant d'abord avec le mélange de carbonate de potasse et de soude (§ 132. II).

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, 16.

β. Avec les *substances volatiles avec ou sans décomposition*, l'appareil est un peu plus compliqué. Il est représenté dans la figure 172. Le tube à combustion long d'environ 85 centimètres est rétréci en *b* sur une étendue d'à peu près 5 millimètres. La substance, que nous supposons ici n'être pas volatile à la température ordinaire, est placée dans la petite nacelle en porcelaine *d* : on place le tube dans le fourneau à combustion; le tube *xx* qui amène l'oxygène est fixé en dehors du fourneau. Ce tube est un peu élargi en *b* (dans l'intérieur du tube large). Le bout du tube en caoutchouc *x* peut, suivant les besoins, être relié à un appareil donnant de l'acide carbonique sec et pur, ou de l'oxygène pur ou de l'air atmosphérique purifié. Au récipient *y*, contenant l'acide chlorhydrique bromé, on joint un appareil destiné à arrêter la vapeur de brome avec de la chaux hydratée ou de l'acide chlorhydrique étendu. — Suivant *Sauer*, on laisse vide l'espace compris entre la nacelle et la partie étranglée *b* du tube. Je pense toutefois, d'après *Warren* (*) et mes propres expériences (**), qu'il vaut mieux remplir cette portion de tube, au moins en partie, avec de l'amiante.

L'appareil étant monté, on chauffe la partie étranglée *b* au rouge vif, on fait passer par le tube *xx* un courant lent d'oxygène, par le tube *z* on fait arriver un courant d'air très lent et l'on chauffe peu à peu la substance. Les vapeurs qui se dégagent, et les gaz, arrivent peu à peu en *b* en contact avec l'oxygène et brûlent. Quand la combustion s'opère, on laisse arriver une quantité d'oxygène plus que suffisante.

Lorsqu'il ne se dégage plus de gaz et que la partie *a b* du tube a été portée au rouge en allant de *a* en *b*, on augmente un peu le courant d'air jusqu'à ce qu'on ne voie plus de combustion en *b*, puis par le tube *z* on fait arriver, au lieu d'air, de l'oxygène pour brûler le résidu dans la nacelle et tout ce qui est combustible et adhère aux parois du tube.

Il faut surtout avoir bien soin, en chauffant la substance avec précaution, qu'il ne se ramasse pas, entre *b* et *c*, des produits goudronneux non brûlés.

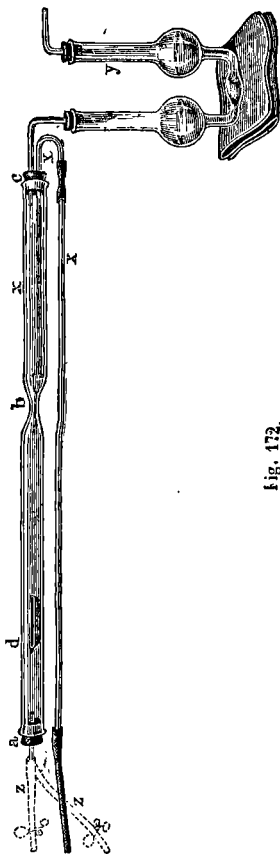


Fig. 172.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 272.(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 359.

Si cela arrivait, il faudrait à la fin les brûler avec précaution dans un courant d'oxygène.

Il faudra toujours examiner si dans la nacelle une partie du soufre ne serait pas restée à l'état de sulfate, parfois même aussi à l'état de sulfure. Ainsi, par exemple, dans l'analyse du caoutchouc vulcanisé on trouve souvent, dans le résidu, du sulfure de zinc. On dissoudra donc le résidu dans de l'acide chlorhydrique bromé et l'on dosera à part l'acide sulfurique dans ce liquide ou on le réunira à celui du récipient.

γ. Pour doser le *soufre dans le gaz de l'éclairage*, on peut opérer de la même façon. On commence par remplir l'appareil avec de l'acide carbonique, on fait passer dans le tube le volume mesuré du gaz et on le brûle dans la partie étranglée en y faisant arriver de l'oxygène. A la fin on fait passer un nouveau courant d'acide carbonique pour balayer tout le gaz et l'amener à être brûlé.

δ. Pour doser le *soufre dans les substances liquides et facilement volatiles*, comme par exemple le sulfure de carbone, on pèse la matière dans un petit tube de la forme indiquée dans la figure 173 et de 5 à 6 millimètres de diamètre. On a pesé d'abord le tube vide et ouvert, et on le pèse plein et fermé aux deux bouts à la lampe. Dans la partie postérieure du tube on met quelques fragments de porcelaine, qu'on introduit en les forçant un peu. Après avoir rempli tout l'appareil d'acide carbonique, on introduit dans le bouchon *a* (fig. 172) l'une des branches, qui doit être étirée en pointe, du petit tube en U. Lorsque la partie étranglée du tube à combustion est portée au rouge, on fait arriver l'oxygène par le tube *x x*, on pousse un



Fig. 173.

peu le tube en U, pour briser la pointe contre les fragments de porcelaine, et l'on chauffe modérément le liquide pour que les vapeurs n'arrivent que lentement dans la partie chauffée. Je crois qu'ici, tout comme dans le cas précédent, il est nécessaire de remplir

d'amiante la partie entre *d* et *b* du tube à combustion. Lorsque tout le liquide a été chassé du tube en U, on introduit la branche libre dans le tube en caoutchouc qui amènera l'acide carbonique, on brise la pointe dans ce tube, et l'on fait passer un courant d'acide carbonique jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus de combustion en *b*.

d. *G. Brügelmann* brûle aussi la matière dans un tube ouvert aux deux bouts, mais il fait absorber les produits de la combustion par une courte colonne de chaux vive en grains ou de chaux sodée pure également en grains (4 parties de chaux pure et 1 partie d'hydrate de soude pur).

Il y a bien des choses à dire à propos de la chaux. Quelquefois on peut directement employer la chaux du commerce préparée avec du marbre, surtout si l'on y mesure tout d'abord la petite quantité de sulfate qu'elle peut renfermer et si l'on en tient compte dans le calcul de l'analyse. Mais, dans la plupart des cas, il vaudra mieux préparer soi-même la chaux dont on pourra avoir besoin. A cet effet on éteint avec de l'eau de la chaux de marbre, on y ajoute de l'acide azotique pur, de façon qu'il reste encore un peu de chaux non dissoute et que le liquide ait encore une réaction alcal-

line. On évapore sans filtrer à feu nu, jusqu'à ce que le point d'ébullition soit monté à 140°. La solution bouillante se recouvre d'une pellicule d'azotate de chaux qui tend à se déposer. On mélange alors le tout en remuant intimement dans un vase à précipité avec 2 volumes d'un mélange de 2 volumes d'alcool absolu et 1 volume d'éther et on laisse déposer pendant 12 heures dans un flacon fermé. On décante la dissolution pure d'azotate de chaux dans une capsule en porcelaine et l'on évapore d'abord avec précaution pour chasser l'alcool et l'éther, puis on achève à siccité complète en remuant la masse. On conserve l'azotate de chaux ainsi obtenu dans un flacon bien bouché. On en prend une portion que l'on met dans un ballon en porcelaine non vernissé à l'intérieur et l'on chauffe au rouge dans un fourneau convenable. Quand le sel est décomposé, ce qu'on reconnaît à ce qu'il ne se dégage plus de gaz, on jette dans le ballon une nouvelle quantité de nitrate et l'on continue jusqu'à ce que le ballon soit rempli de chaux vive. On casse le ballon, on détache la chaux des fragments de porcelaine, on la divise, dans un mortier en porcelaine, en grains dont les plus gros auront environ encore 5 millimètres de diamètre. Enfin on sépare la poussière avec un tamis à mailles d'un millimètre. Il faudrait diviser de même la chaux de marbre qu'on se procurerait dans le commerce.

L'application de la méthode est un peu différente suivant la nature de la substance.

a. Substances solides de toutes sortes, volatiles ou non. On prend un tube à combustion de 50 centimètres de longueur et 12 millimètres de diamètre. A l'extrémité tournée vers le gazomètre à oxygène, on enferme une lame de platine roulée en spirale et fermant bien, de façon à laisser environ 2 centimètres vides à cette extrémité. Par l'autre bout, on verse une colonne de chaux vive ou de chaux sodée en grains, on frappe le tube pour bien tasser la colonne de chaux, on nettoie le tube et l'on fixe la colonne de chaux par une seconde spirale en platine, ou bien, avec les substances phosphorées, par des fragments de verre sur une longueur de 5 centimètres. Avec les substances dont la volatilité ou la nature pourrait déterminer un mélange explosible, on ajoute une couche d'amiante de 15 à 20 centimètres, puis enfin la matière elle-même en morceaux (par exemple, avec les matières végétales) ou dans une nacelle. Les 15 derniers centimètres du tube doivent rester vides. On pose le tube dans le fourneau, de telle façon qu'il sorte d'environ 3 centimètres du côté du gazomètre, et l'on a soin que la gouttière en tôle, dans laquelle on pose le tube, ne recouvre que la partie du tube dans laquelle se trouvent la chaux, la spirale en platine (ou les fragments de verre qui la remplacent) et 1 centimètre de la colonne d'amiante. Si la substance doit être prise en trop grande quantité pour qu'on puisse se servir d'une nacelle, comme lorsqu'il s'agit de parties de végétaux, on l'introduit dans le tube et l'on relie celui-ci avec le tube qui amènera l'oxygène et n'aura pas plus de 5 millimètres de diamètre. On règle le courant de façon que ce gaz soit toujours en excès, sans quoi tout le soufre ne se transformerait pas en sulfate de chaux. En général il faut régler le courant de façon à faire passer 100 C.C. de gaz en une minute. On chauffe maintenant au rouge les 5 centimètres antérieurs de la couche de chaux, puis lentement au rouge aussi les 5 suivants, et enfin la substance.

— Si l'on peut mettre la matière dans une petite nacelle, on chauffe d'abord au rouge toute la couche de chaux, les morceaux de verre ou la lame de platine, et un centimètre de la colonne d'amiante, on fait passer le courant d'oxygène, puis on enlève le bouchon du côté du gazomètre, on introduit rapidement la nacelle et l'on referme aussi vite.

Il faut conduire la combustion de la matière en la chauffant avec précaution et en maintenant toujours un excès d'oxygène, ce dont on s'assurera en approchant de temps en temps de l'extrémité, par laquelle sort le gaz, un bout d'allumette présentant un point en ignition. Il faut avoir soin que pendant toute l'opération la couche de chaux reste parfaitement blanche : en outre, lorsque la matière commence à devenir incandescente (il faut éviter une combustion avec flamme), il ne faut pas lui donner de chaleur du dehors, jusqu'à ce que l'incandescence cesse. Les irrégularités de combustion peuvent se corriger en réglant le courant d'oxygène. — A la fin on chauffe lentement au rouge tout le reste du tube. Cela fait, tout le charbon étant brûlé et l'oxygène sortant toujours bien franchement de l'appareil, l'opération est terminée. — Si l'on a séparé la substance de la chaux par une couche d'amiante et des fragments de verre ou une spirale de platine, à l'aide d'une goutte d'eau froide jetée sur le tube encore chaud, on casse celui-ci à l'endroit où la spirale de platine touche l'amiante ; mais si l'on n'a pas mis d'amiante, il faut traiter tout le contenu du tube.

On commence d'abord par nettoyer le tube ou son fragment à l'extérieur, on retire la spirale de platine qui est tout au bout du tube, et l'on verse les deux premiers centimètres cubes de chaux dans un vase à précipité pour essayer s'ils renferment de l'acide sulfurique, en les dissolvant dans de l'acide chlorhydrique. Si l'on en trouve, l'opération est manquée. Mais s'il n'y en a pas, on verse tout le contenu du tube dans le vase à précipité (excepté les spirales en platine et la nacelle qu'on lavera dans le tube), on traite par l'eau et l'acide chlorhydrique (additionné, s'il le faut, d'un peu de brome), on filtre et dans le liquide on dose l'acide sulfurique suivant le § 132. 1.

β. Les *composés liquides volatils* seront pesés dans de petites boules en verre mince, figurant un petit ballon à col long d'au moins 8 centimètres et très étroit (§ 180). Après avoir introduit la matière, on fond le tube à la lampe. On remplit le tube à combustion comme en α : la colonne d'amiante aura 20 centimètres. Lorsqu'on l'aura introduite, on étranglera le tube à la lampe tout contre l'amiante. Lorsque la partie du tube remplie par la chaux, la spirale de platine ou les fragments de verre et un centimètre d'amiante, sera portée au rouge, on introduira la petite boule fermée, en dirigeant la pointe du côté de la partie rétrécie du tube. On ferme alors hermétiquement le tube avec un bouchon en caoutchouc bien graissé, traversé par le tube à parois épaisses qui doit amener le courant d'oxygène ; on fait passer celui-ci, et en enfonçant le tube qui amène le gaz, on pousse l'ampoule de façon à faire casser la pointe. On ramène la boule un peu en arrière, s'il le faut, de façon qu'elle soit à environ 4 centimètres de la partie étranglée du tube à combustion, on retire le tube qui amène l'oxygène, de sorte qu'il ne dépasse le bouchon que de quelques millimètres. Il faut chauffer la petite boule avec la plus grande précaution et fort lentement, en se guidant sur le degré de volatilité de la substance. Lorsque tout le liquide

a disparu dans l'ampoule, on la brise en enfonçant le tube qui amène l'oxygène, on ramène ce tube à sa première position, on chauffe tout le tube au rouge et l'on achève l'analyse comme en α .

γ . *Dosage du soufre dans le gaz de l'éclairage.* On dispose le tube à combustion comme en α . La colonne d'amiante a 20 centimètres de longueur. — La partie postérieure est fermée avec un bouchon percé de deux trous, dans lesquels on fait passer des tubes étroits. Quand la partie antérieure du tube est chauffée au rouge, on fait arriver l'oxygène par un des tubes, à raison de 110 à 120 C.C. par minute, puis ensuite, avec précaution, le gaz de l'éclairage renfermé dans un ballon en verre de capacité connue, ou bien dont on détermine le volume à l'aide d'un compteur. Pour amener le gaz il faut éviter les longs tubes en caoutchouc. Il faut régler le courant de gaz de façon que l'oxygène soit toujours en excès. Si à l'orifice d'arrivée du gaz on voyait une petite flamme, il faudrait ralentir l'écoulement du gaz. La combustion ne doit se faire que dans la portion chauffée du tube, et il n'y a que si l'opération marche trop vite que la combustion se fait dans la couche d'amiante. On emploie environ 10 litres de gaz de l'éclairage, qui doivent mettre une heure $1/2$ à 2 heures pour bien brûler. A la fin on chauffe au rouge toute la colonne d'amiante et l'on arrête l'opération quand l'oxygène sort bien nettement de l'ouverture du tube. On achève comme en α . — Le travail original renferme tous les détails pour la mesure du gaz, etc.

6. *Dosage du soufre dans les charbons minéraux et dans le coke.*

Eschka (*) emploie la méthode suivante assez simple. Avec une baguette en verre on mélange intimement dans un creuset en platine 1 gramme de la substance, en poudre aussi fine que possible, avec un gramme de magnésie calcinée et 0^{sr},5 de carbonate de soude anhydre. Avec une lampe à alcool on chauffe le creuset ouvert et incliné, de façon que la moitié seulement du creuset soit portée au rouge. Pour activer la combustion, qui suivant la nature de la substance peut durer $5/4$ d'heure à une heure, on remue le mélange avec un fil de platine. Quand le charbon est brûlé et que la couleur, de grise qu'elle était, est devenue jaunâtre ou brune, on ajoute au mélange 0^{sr},5 à 1 gramme de nitrate d'ammoniaque déshydraté *en poudre fine*, que l'on mêle *intimement* dans le creuset, et l'on porte de nouveau au rouge pendant 5 à 10 minutes, en ferant cette fois le creuset avec son couvercle. De cette façon on change certainement en sulfates les sulfures qui auraient pu se former au commencement.

On met dans un vase à précipité le mélange, qui a dû conserver son état pulvérulent, on lave le creuset avec de l'eau que l'on recueille dans le vase, on chauffe le tout dont le volume peut être de 150 C.C., on filtre, on acidule avec de l'acide chlorhydrique et l'on précipite l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum (§ 132. 1.). — Si la magnésie calcinée et le carbonate de soude renfermaient des sulfates, il faudrait en mesurer la proportion et retrancher l'acide sulfurique correspondant de celui trouvé. — On peut, au lieu de calciner au rouge avec l'azotate d'ammoniaque, dissoudre

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 344.

le produit de la première calcination dans de l'acide chlorhydrique bromé.

Dans cette manière d'opérer, comme dans toutes les autres données précédemment, on a sous forme de sulfate de baryte tout le soufre du charbon, c'est-à-dire aussi celui qui pourrait s'y trouver à l'état de sulfate de chaux. Si l'on voulait doser le soufre qui n'est pas sous forme de sulfate, il faudrait d'abord débarrasser le charbon du gypse, en faisant bouillir pendant 24 heures l'essai en poudre fine avec de l'eau dans laquelle on a dissous un poids égal au sien de carbonate de soude. De cette façon le sulfate de chaux est décomposé, tandis que le sulfure de fer n'est pas attaqué. On filtre, on lave avec de l'eau bouillante et l'on prend le résidu pour y doser le soufre. Dans le liquide filtré on peut mesurer l'acide sulfurique correspondant au sulfate de chaux (*Grace-Galvert* *).

II. MÉTHODE PAR VOIE HUMIDE

1. Suivant *Beudant, Daquin et Rivot* (**).

On peut doser facilement le soufre dans beaucoup de matières organiques en les chauffant avec une lessive de potasse pure, ajoutant deux volumes d'eau et faisant passer un courant de chlore. L'oxydation achevée, on chasse l'excès de chlore en chauffant, on acidule, on filtre et l'on précipite avec le chlorure de baryum. *G. J. Mertz* a comparé cette méthode dans son laboratoire à celle de *Liebig* décrite en I. 1. : il a opéré sur des copeaux de corne et il a trouvé que le procédé était commode et exact (***)

2. Suivant *Carius*.

Ce savant a soumis à de nombreuses recherches, faites avec le plus grand soin sur des substances très diverses, le dosage du soufre (et celui du phosphore, du chlore, du brome, de l'iode, de l'arsenic et d'autres métaux) dans les matières organiques. Nous lui devons les méthodes suivantes, caractérisées par ce fait que l'oxydation a lieu dans un tube fermé avec un liquide volatil acide et qui sont faciles à appliquer pour des expérimentateurs exercés. — Les nombreux exemples cités à l'appui par l'auteur ne laissent rien à désirer sous le rapport de l'exactitude.

Lorsque *Carius* publia pour la première fois sa méthode (****), il employait comme agent oxydant de l'acide azotique de 25 à 60 p. 100. Mais comme par ce moyen plusieurs composés sulfurés, surtout les acides sulfoniques (*****), ne sont pas oxydés ou ne le sont que très incomplètement, il conseilla d'abord de neutraliser leur dissolution dans l'acide azotique par du carbonate de soude, puis de fondre avec un excès de carbonate de soude. Plus tard (*****) il employa pour oxyder ces composés sulfurés réfractaires le bi-

(*) *Chem. News*, XXIV, 76. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 351.

(**) *Compt. rend.*, 1853, 835.

(***) Suivant la méthode de *Liebig*, on a trouvé, sur 100 parties de corne séchée à 100, 3,37 et 5,345 pour 100 de soufre, et avec le procédé *Beudant, Rivot* : 5,51 et 5,55.

(****) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXVI, 41.

(*****) Ce sont des dérivés organiques, dans lesquels un ou plusieurs H sont remplacés par le reste HSO^3 (acide sulfurique H^2SO^4 — OH) ou par le reste HSO^2 (acide sulfureux H^2SO^3 — OH).

(*****) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXXXVI, 129. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 451.

chromate de potasse avec de l'acide azotique de densité 1,4, jusqu'à ce qu'enfin il reconnût dans son dernier travail (*) que l'hydrate d'acide azotique de densité 1,5 oxyde complètement tous les corps entre 200° et 520°. Dans ces limites de température l'acide azotique subit déjà seul une décomposition croissante en oxygène, eau et autres acides nitreux. Pour opérer l'oxydation complète il suffit de prendre 1,5 à 2 fois la quantité d'acide hydraté qui serait théoriquement nécessaire. Tout excès plus grand, au lieu de favoriser la réaction, la gêne plutôt. Par exemple, pour 0,24 gramme de mercaptan méthylique, l'une des substances qui exigent le plus d'oxygène, il ne faudrait prendre que 3,3 au plus 4,4 grammes d'acide azotique hydraté.

Les différentes substances organiques sont plus ou moins facilement oxydées par l'acide azotique : pour les unes il suffit de les chauffer à peu près une heure entre 150° et 200° ; enfin pour les acides sulfoniques très difficilement oxydables ainsi que leurs dérivés, il faut chauffer plusieurs heures entre 250° et 260° ; mais à 300° l'oxydation est complète en peu de temps.

Pour appliquer ces méthodes il y a certaines règles à suivre avec soin.

On choisira un tube tel que ceux qu'on emploie pour la combustion ordinaire, de 13 millimètres de diamètre intérieur et 45 à 50 centimètres de long. L'épaisseur de la paroi devra être de 1,5 à 2 millimètres. Pour opérer sans avoir à craindre d'explosion, il ne faut jamais sous aucun prétexte mettre plus de 4 grammes de l'hydrate d'acide azotique pour 50 C.C. de capacité du tube.

On pèse la substance dans un petit tube comme le représente la figure 174 en grandeur naturelle.

On prend un poids d'acide déterminé d'après les considérations précédentes, on l'introduit dans le tube à expérience contenant déjà le petit tube avec la substance, et l'on ferme le mieux possible le tube à analyse en le tirant en un tube capillaire à paroi épaisse.

Le chauffage doit se régler, pour la durée et l'élévation de la température, d'après la nature de la substance. En général on ne doit pas chauffer plus d'une heure et demie, en ne comptant pas la première demi-heure nécessaire pour atteindre la température.

On chauffe les tubes dans l'étuve à air en tôle représentée dans la figure 175. On introduit les tubes en verre dans les tubes en fer. Ceux-ci ne sont pas hermétiquement fermés et leurs ouvertures sont dirigées du côté de la paroi d'une cage en bois fermée, pour éviter les accidents dans le cas d'une explosion possible.

Après refroidissement on chauffe avec précaution la partie effilée du tube pour chasser tout le liquide qui y serait condensé, puis on porte au



Fig. 174.

(*) *Ber. der deutsch. Chem. Gesellsch.*, III, 697. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 103.

rouge la pointe même du tube. Sous l'action de la pression intérieure la pointe s'ouvre et les gaz se dégagent. Si l'on avait quelque doute sur l'achèvement complet de l'oxydation, on refermerait la pointe quand les gaz ne se dégagent plus, et l'on chaufferait de nouveau. Cette manière d'opérer se commande aussi lorsqu'avec des substances très difficilement oxydables il faut chauffer jusqu'à 500° et que l'on craint que la solidité du tube ne lui permette pas de supporter, en un seul coup, la pression qui se produira pendant l'opération faite en une seule fois à cette température.

Enfin on retire le liquide acide du tube, on étend d'eau et l'on dose l'acide sulfurique suivant le § 132. 1. — *Külz* (*) (à propos du dosage du soufre dans la bile) évapore plusieurs fois le contenu du tube avec de l'acide chlorhydrique concentré pour décomposer l'acide azotique, il reprend par

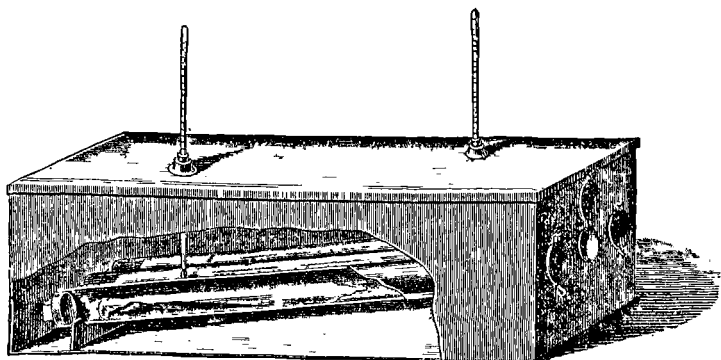


Fig. 175.

de l'eau, filtre, et dans le liquide filtré il précipite l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum.

3. Suivant A. H. Pearson (**).

On met la substance pesée dans une capsule en porcelaine, on ajoute de l'acide azotique marquant 39° Baumé (densité 1,37), puis du chlorate de potasse, et l'on chauffe doucement en couvrant la capsule avec un entonnoir dont on a recourbé le tube à angle droit. On ajoute peu à peu du chlorate de potasse et l'on chauffe jusqu'à complète oxydation. La quantité de chlorate et la durée de la réaction dépendent de la nature de la substance. Pour l'oxydation complète de 1 gramme de sulfocyanure de potassium il faut de 5 à 10 minutes, tandis que pour 1 gramme de soufre il faut de 3/4 d'heure à une heure. Dans la dissolution on dose l'acide sulfurique suivant le § 132. 1. — Ce moyen ne peut pas convenir naturellement pour les composés sulfurés volatils.

(*) *Zeitschr. f. anal. Chem.* XI, 335.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 271.

Les substances sulfurées, qui laissent des cendres après l'oxydation, pourraient bien renfermer à l'état de sulfate une partie du soufre que l'on trouve dans l'analyse. Il faut donc dans un essai à part chercher les sulfates que peut renfermer la matière et retrancher du poids total de soufre le soufre correspondant au sulfate trouvé. Nous avons déjà indiqué comment on opère avec les charbons minéraux (page 645). En général avec les autres substances on y arrive en les faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique; les sulfates sont dissous et dans la liqueur on dose l'acide sulfurique suivant le § 132. 1.

D. DOSAGE DU PHOSPHORE DANS LES MATIÈRES ORGANIQUES.

§ 189.

Le dosage du phosphore dans les matières organiques se fait comme celui du soufre : c'est-à-dire que l'on oxyde la matière soit par voie sèche, soit par voie humide, et l'on mesure l'acide phosphorique dans le liquide obtenu.

Pour faire l'oxydation on pourra parfaitement suivre les méthodes indiquées au § 188. I. 1. 2. 4 et 5. d., ainsi que en II. 2.

Dans le liquide contenant l'acide phosphorique on pourra, suivant les circonstances, ou bien précipiter de suite à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien avec la mixture magnésienne (ammoniaque plus chlorures de magnésium et d'ammonium), ou bien prendre la solution d'acide molybdique (§ 134. b. α . et β .), après avoir chassé par évaporation avec de l'acide azotique l'acide chlorhydrique qui pourrait se trouver dans la solution.

On ne peut pas doser le phosphore par l'incinération de la matière et le dosage de l'acide phosphorique dans les cendres. La vitelline, qui oxydée avec l'acide azotique fournit 3 pour 100 d'acide phosphorique, ne donne que 0,3 pour 100 de cendres (*Baumhauer*).

Si une substance renferme des phosphates outre le phosphore en combinaison organique, on chauffe à l'ébullition une partie spéciale avec de l'acide chlorhydrique, on filtre, s'il le faut, et dans la liqueur on dose le phosphore qui existe sous forme de phosphate. On le retranche du poids total de phosphore trouvé, pour avoir la quantité qui n'est pas oxydée dans la matière.

E. ANALYSE DES MATIÈRES ORGANIQUES CONTENANT DU CHLORE, DU BROME OU DE L'IODE.

§ 190.

Lorsqu'on brûle une substance organique chlorée avec de l'oxyde de cuivre, il se forme du chlorure de cuivre qui, dans la méthode ordinaire d'analyse, vient se condenser dans le tube à chlorure de calcium et rend inexact le dosage de l'eau. — On obvie à cet inconvénient en prenant du chromate de plomb et en opérant exactement suivant le § 176. Le chlore est dans ce cas transformé en chlorure de plomb qui reste dans le tube.

Si l'on brûle avec l'oxyde de cuivre dans un courant d'oxygène, le chlorure de cuivre est changé en oxyde de cuivre et en chlore, qui est retenu en partie dans le tube à chlorure de calcium, en partie dans l'appareil à potasse. — Pour éviter ces causes d'erreur, *Stædler* (*) recommande de remplir la partie antérieure du tube avec de la tournure de cuivre bien décapée, que l'on maintient au rouge faible et qui dans cet état retient le chlore. Il faut interrompre le courant d'oxygène aussitôt que la tournure commence à s'oxyder. — Suivant *A. Vælker* on évite facilement le dégagement de chlore en question en mêlant $\frac{1}{5}$ d'oxyde de plomb à l'oxyde de cuivre. — *Kékulé* place dans la partie antérieure du tube quelques morceaux de chromate de plomb fondu.

K. Kraut (**) modifie le procédé de *Stædler* en plaçant en outre tout à fait en avant dans le tube environ 15 centimètres de feuilles d'argent roulées en spirale. On peut alors sans inconvénient continuer le courant d'oxygène, jusqu'à ce que le gaz passe à travers l'appareil à potasse. En adoptant cette modification on peut opérer aussi bien sur les matières bromées ou iodées que sur les substances chlorées. Lorsqu'il n'y a que de l'iode, l'emploi du cuivre concurremment avec l'argent est superflu. Lorsque la lame d'argent a servi un certain nombre de fois, il suffit de la chauffer au rouge dans un courant d'hydrogène.

En chauffant la tyrosine bibromée avec du chromate de plomb, ou avec un mélange de chromate de plomb et de chromate de potasse, ou enfin avec de l'oxyde de cuivre dans un courant d'oxygène, *Gorup-Besanez* (***) a toujours obtenu des nombres trop faibles pour le carbone, parce que le bromure métallique fusible formé au début enveloppe du carbone et le soustrait à la combustion. Les résultats n'ont été exacts qu'en prenant un tube à combustion étiré à une extrémité en une longue pointe en forme de baïonnette : dans ce tube il met d'abord une colonne de 9 centimètres d'oxyde de cuivre, puis un tampon d'amiante, ensuite une nacelle de porcelaine contenant la substance en poudre fine, bien mêlée avec environ son poids d'oxyde de plomb parfaitement desséché, un nouveau tampon d'amiante, de l'oxyde de cuivre en grains, enfin du chromate de plomb ou du cuivre métallique. Il chauffe d'abord au rouge la portion antérieure, puis les couches postérieures et enfin avec beaucoup de précaution et peu à peu la petite nacelle. De cette façon tout ce qui est combustible distille et, arrivant en vapeur sur la couche d'oxyde de cuivre, s'y brûle complètement. Dans la nacelle reste un mélange de bromure de plomb et d'oxyde du même métal. Il terminait la combustion dans un courant d'oxygène, en ne chauffant pas trop fort la nacelle. — Si l'on met dans la partie la plus antérieure du tube une lame d'argent, on peut aussi obtenir exactement la quantité d'hydrogène.

Quant à ce qui est du dosage des halogènes, on appliquera une des méthodes suivantes.

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXIX, 535.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 242.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 455.

I. Méthodes par voie sèche.

1. Calcination avec la chaux ou la chaux sodée.

Comme la calcination du marbre fournit facilement de la chaux exempte de chlore, on emploie de préférence cette base pour décomposer les matières organiques chlorées, bromées ou iodées. Il faudra cependant essayer la chaux pour s'assurer si par hasard elle ne renfermerait pas de chlore. Si l'on en trouvait des traces, on les mesurerait dans une portion de chaux et, en faisant l'analyse organique avec un poids connu de chaux, on retrancherait le poids connu de chlore qui s'y trouve du poids total trouvé (*).

Dans un tube à combustion de 40 centimètres, fermé à un bout en une extrémité arrondie on verse d'abord 6 centimètres de chaux, puis la substance, de nouveau 6 centimètres de chaux : on fait le mélange avec le fil de fer en tire-bouchon, on remplit presque complètement avec de la chaux, on forme un canal longitudinal en frappant un peu le tube à plat sur une table et enfin on chauffe comme à l'ordinaire. On enferme les liquides volatils dans de petites ampoules. La combustion achevée, on jette la chaux dans de l'eau, on ajoute de l'acide azotique étendu et l'on précipite avec la solution d'argent (§ 141). Voici la nouvelle manière d'opérer : quand on a cessé de chauffer on ferme l'ouverture du tube avec un bouchon, on nettoie l'extérieur du tube et on le plonge par la partie fermée dans un vase à précipité rempli aux 2/3 d'eau distillée. Le tube se brise en plusieurs fragments. On ajoute de l'acide azotique de façon à dissoudre toute la chaux, on sépare du charbon par filtration et l'on précipite par la solution d'argent. Comme avec les matières très azotées il peut se faire du cyanure de calcium, on aura nécessairement à faire une séparation du cyanure d'avec le chlore, le brome ou l'iode, suivant le § 169. 6.

Si la chaux contenait un peu de sulfure de calcium, comme cela arrive quelquefois (*F. Sestini*), il faudrait opérer à la fin la séparation du chlorure et du sulfure d'argent.

Si, au lieu de chaux, on fait usage de chaux sodée (qui naturellement doit être exempte de chlore ou en contenir en proportion connue), on a l'avantage de transformer tout le charbon en acide carbonique, de sorte qu'il ne se forme pas de cyanure (**).

Si l'on procède de cette façon avec des matières organiques iodées, avant d'ajouter l'azotate d'argent il faut, avec quelques gouttes d'une solution aqueuse d'acide sulfureux, transformer en acide iodhydrique l'iode mis en liberté.

Classen (***) pour cette raison préfère, avec les substances iodées, faire pendant plusieurs heures passer un courant d'acide carbonique humide sur la masse, après la calcination; il chauffe ensuite avec de l'eau, filtre, et

(*) *F. Sestini* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 51) et *Brügelmann* (*id.*, XV, 5) ont donné des procédés particuliers pour préparer de la chaux pure, c'est-à-dire ne contenant ni chlorure ni sulfure de calcium.

(**) *Traité d'analyse chim.* de *H. Rose*, 6^e édit., par *R. Finkener*, II, 753.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 202.

dans le liquide filtré il précipite l'iode en iodure d'argent, après avoir neutralisé avec précaution avec l'acide azotique.

Dans les substances à caractère acide (par exemple l'acide chlorospiroylique), les halogènes se dosent souvent d'une façon plus simple. Il suffit de dissoudre ces composés dans une lessive de potasse étendue, d'évaporer la solution à siccité et de calciner légèrement au rouge le résidu, pour transformer tout le chlore, le brome ou l'iode, en sel haloïde soluble (*Læwig*).

2. Calcination avec le peroxyde de fer et le fer (*E. Kopp**).

On se sert d'un tube en verre de 60 centimètres environ de longueur, 5 à 6 millimètres de diamètre intérieur, et fermé à un bout. Pour pouvoir bien régler la décomposition, on mêle intimement la substance avec du peroxyde de fer préparé en calcinant à l'air du sulfate de fer pur, et l'on verse d'abord le mélange dans le tube. On ne tassera pas la colonne qui aura 12 à 18 centimètres de longueur. Après avoir lavé le mortier avec du peroxyde qu'on verse dans le tube, on introduit quelques spirales serrées de fil de fer assez fin, sur une longueur de 20 à 25 centimètres. On achève de remplir avec des fragments poreux de carbonate de soude déshydraté par la chaleur, comme on en obtient facilement en chauffant modérément le sel cristallisé dans une capsule en platine.

On chauffe d'abord au rouge la partie du tube qui renferme les spirales en fer, puis le mélange d'avant en arrière jusqu'au bout fermé du tube. La matière organique est par là complètement détruite. Les halogènes sont complètement transformés en chlorure, bromure ou iodure de fer; si un peu de ces composés ferriques était emporté, il serait décomposé par le carbonate de soude qui retiendrait le radical halogène. Après refroidissement, on nettoie le tube à l'extérieur, on le casse en morceaux, et l'on fait bouillir le tout assez longtemps avec de l'eau. Les composés haloïdes du fer sont alors complètement décomposés par le carbonate de soude; on filtre, on lave, on acidule avec précaution le liquide avec de l'acide azotique, et l'on précipite avec le nitrate d'argent.

3. Combustion de la matière dans un courant d'oxygène.

z. C. M. Warren (**), pour doser le chlore dans les matières organiques, applique son procédé d'analyse organique, que nous avons déjà eu l'occasion de décrire à propos du dosage du soufre dans ces substances (§ 188. I. 5. a.), et sur lequel nous reviendrons encore plus loin dans le § 192. La manière d'opérer est la même que celle déjà indiquée plus haut au § 188. Le chlore mis en liberté par la combustion de la matière dans le courant d'oxygène est absorbé par la couche d'oxyde brun de cuivre, placé entre deux tampons d'amiante dans la partie antérieure du tube à combustion (l'oxyde se prépare en précipitant une solution de cuivre avec une lessive de potasse et en chauffant au rouge sur la lampe à gaz).

Si dans la même portion de substance on voulait aussi doser le carbone et l'hydrogène en même temps que le chlore, il faudrait chauffer la partie antérieure du tube convenablement, pour que l'oxyde de cuivre puisse rete-

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XV, 107.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 174.

nir le chlore, sans cependant retenir une trace d'acide carbonique ni d'eau. *Warren* y arrive en enveloppant cette partie du tube d'un bain d'air chauffé avec une lampe à gaz et dont on peut facilement régler la température.

Les substances difficilement combustibles, comme le chloroforme, exigent un autre traitement, sans quoi, dans l'espace vide entre la couche d'asbeste et le tampon qui retient l'oxyde de cuivre, il se condense des produits liquides difficilement volatils. Dans ce cas, on mélange l'amiante du côté postérieur du tube avec de l'oxyde de zinc (environ 3 grammes), et dans la partie antérieure on met aussi un mélange d'amiante et d'oxyde de zinc (environ 1 gramme). La température du bain d'air ne doit pas dépasser 160°.

Après la combustion, on enlève à l'amiante avec de l'acide azotique étendu le chlorure et l'excès d'oxyde, et l'on précipite la dissolution avec l'azotate d'argent.

Les exemples cités par *Warren* donnent des résultats en moyenne satisfaisants. Il reste encore à savoir si la méthode peut s'appliquer aux composés bromés. *Warren* croit que c'est probable.

β. Le procédé de dosage du soufre (et du phosphore) de *G. Brügelmann*, décrit au § 188. I. 5. d., est très convenable pour doser en même temps le chlore, si l'on a soin de choisir de la chaux exempte de chlore; et si l'on remplace la chaux par de la chaux sodée, on pourra doser aussi le brome et l'iode. La combustion achevée, et après avoir essayé si les 2 centimètres antérieurs de chaux ou de chaux sodée sont bien exempts de chlore, on dissout la chaux avec de l'acide azotique très étendu, qui a d'abord servi à nettoyer le tube, on fait ensuite digérer assez longtemps avec de l'acide azotique étendu la portion du tube attaquée par le chlorure de calcium fondu formé, on filtre et l'on précipite avec le nitrate d'argent.

Les résultats cités par *Brügelmann* sont très satisfaisants. La décomposition de la matière se faisant, comme dans la méthode de *Warren*, dans un courant d'oxygène, il faudra pour l'analyse des substances difficilement combustibles, telles que le chloroforme, introduire nécessairement une modification analogue à celle indiquée en α.

II. Méthodes par voie humide.

1. Méthode de *Carius* (*).

Comme pour son procédé de dosage du soufre, *Carius* a perfectionné successivement sa méthode de dosage du chlore, du brome et de l'iode dans les matières organiques, méthode qui du reste est basée comme la première sur l'oxydation de la matière par l'acide azotique dans un tube fermé. Ce qu'il y a de mieux, c'est de faire usage d'acide azotique de densité 1,5 comme nous l'avons déjà dit au § 188. II. 2., à propos du dosage du soufre. De cette façon il n'est plus nécessaire d'employer concurremment du bichromate de potasse, comme le faisait d'abord *Carius*. — La manière d'opérer est absolument la même que pour le dosage du soufre, avec cette seule précaution en plus d'ajouter un léger excès d'azotate

(* *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 240; IV, 481; X, 103.

d'argent à la substance pesée et aux 4 grammes d'acide azotique. Tout le chlore, le brome ou l'iode de la matière se sépare à l'état de chlorure, bromure ou iodure d'argent. Il ne peut pas se former d'iodate ou de bromate, qui serait aussitôt réduit par l'acide azoteux formé pendant la réaction. En présence de l'azotate d'argent la décomposition de la matière organique se fait avec une facilité extraordinaire : le plus souvent elle a lieu déjà à froid, au moins en partie. Avec les composés de la série aromatique la séparation des halogènes est plus difficile, mais il suffit toujours de chauffer entre 250 et 260° pour que la décomposition soit complète. — On sépare par filtration et l'on pèse le précipité de chlorure, bromure ou iodure d'argent. *Carius* conseille avant la filtration de neutraliser la plus grande partie de l'acide azotique libre avec du carbonate de soude pur. Il faut aussi faire bien attention qu'avec les matières iodées l'iodure d'argent avec l'excès d'azotate d'argent fond dans le tube chauffé en formant un composé jaune qui, par le refroidissement, se solidifie en une masse jaune opaque. Pour enlever complètement à cette dernière l'azotate d'argent, il faut la chauffer de une à deux heures sous le liquide étendu : on a alors l'iodure d'argent tout à fait pur.

• Suivant *Linnemann* (*) le dosage de l'iode est moins satisfaisant que celui du brome et celui du chlore. Il attribue les pertes qu'il a obtenues à ce que l'iodure d'argent serait un peu soluble dans un liquide renfermant de l'acide azotique et de l'azotate d'argent. Aussi recommande-t-il de ne pas prendre un trop grand excès d'azotate d'argent, par exemple, seulement la quantité correspondante à 1 $\frac{1}{2}$ équivalent.

2. Avec les composés bromés, iodés ou chlorés facilement décomposables, par exemple ceux obtenus par substitution dans les acides, on peut doser les halogènes facilement, en décomposant la combinaison à l'aide de l'eau et de l'amalgame de sodium, au contact desquels on la laisse pendant quelques heures : puis on précipite avec l'azotate d'argent, en acidulant avec de l'acide azotique, s'il s'agit de composés chlorés ou bromés. Avec les composés iodés, on ajoute d'abord l'azotate d'argent au liquide encore alcalin, puis après seulement l'acide azotique pour redissoudre l'oxyde d'argent précipité avec l'iodure (*Kékulé* **).

3. Pour mesurer l'iode dans l'iodhydrate d'éthyltropine, *K. Kraut* (***) a employé un moyen fort simple qui a l'avantage de ne pas faire perdre la substance. Ce même procédé a été mis en usage par *R. Maly* (****) pour doser le brome extra-radical dans un composé obtenu en faisant agir le brome sur la thiosinamine.

On dissout dans de l'acide azotique un poids connu d'argent pur, on précipite la solution étendue avec de l'acide chlorhydrique, on décante sur un filtre pesé pour retenir les traces de chlorure d'argent entraîné et on lave avec soin. On ajoute au chlorure d'argent un poids connu de la substance.

Au bout de quelques minutes en chauffant, tout l'iode s'est porté sur l'argent et la substance est combinée avec l'acide chlorhydrique. On ras-

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 525.

(**) *Jahresb. von Kopp und Will*, 1861, 832.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 167.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 68.

semble le mélange de chlorure et d'iodure d'argent sur le premier filtre, et l'on calcule la quantité d'iode d'après la différence entre le poids du mélange des deux sels d'argent et le poids total du chlorure déduit du poids d'argent pur primitivement pesé.

La méthode ne donne que l'iode ou le brome qui prend la place du chlore dans le chlorure d'ammonium (*Maly. Loc. cit.*).

4. Enfin, dans les composés des bases organiques avec l'acide chlorhydrique ou bromhydrique ou iodhydrique, on précipite tout simplement les halogènes dans la solution aqueuse avec l'azotate d'argent.

F. ANALYSE DES MATIÈRES ORGANIQUES RENFERMANT DES MATIÈRES MINÉRALES.

§ 191.

Si la substance organique à analyser contient des principes minéraux, il faut naturellement chercher d'abord la proportion de ceux-ci avant de procéder au dosage du carbone, etc., car autrement on ne connaîtrait pas la quantité réelle de matière organique contenue dans la substance et dont les éléments doivent fournir l'acide carbonique, l'eau, etc. ; en outre on ne pourrait pas doser l'oxygène par différence.

Si l'on a à analyser des sels ou d'autres composés analogues, on y détermine les bases d'après les méthodes décrites au quatrième chapitre ; — si les matières minérales doivent être regardées comme des impuretés, par exemple les cendres dans les houilles, on en détermine aussi exactement que possible la quantité, en brûlant un poids connu de la substance dans un creuset de platine incliné ou une capsule en platine, et en faisant usage d'un cylindre qui facilite le tirage (voir analyse des cendres). — Si les cendres restaient encore mélangées avec du charbon, il faudrait à plusieurs reprises mêler avec de l'oxyde de mercure pur et calciner jusqu'à poids constant. Les substances qui contiennent des sels fusibles ne se laissent quelquefois pas complètement brûler, quand on renouvelle souvent la calcination même avec l'oxyde de mercure, parce que le charbon est préservé de l'action de l'oxygène par l'enveloppe de sel fondu. Dans ce cas, le mieux est de carboniser d'abord, de lessiver avec de l'eau, puis d'incinérer le résidu. Il faut, bien entendu, évaporer à siccité la solution aqueuse et ajouter son résidu aux cendres.

Si simple qu'il paraisse au premier abord, le dosage des matières minérales dans les substances organiques n'est cependant pas toujours facile. Souvent les cendres ne donnent pas simplement la somme des composés inorganiques tels que la matière les contenait d'abord, parce que, par exemple, les bases peuvent s'unir à des acides qui se sont produits pendant la combustion, parce que des chlorures volatils se sont perdus pendant l'incinération (*Behaghel v. Adlerskron* *) etc. Je renvoie donc ici au chapitre des spécialités qui traitera de l'analyse des cendres.

Si l'on a des combinaisons dont les cendres contiennent de la potasse, de la soude, de la baryte, de la chaux ou de la strontiane, et si on les brûle avec de l'oxyde de cuivre, une partie de l'acide carbonique est retenue par

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 390.

les bases. Comme cette quantité arrêtée n'est pas constante et qu'abstraction faite de cela les résultats ne sont exacts qu'autant que tout le charbon est chassé et pesé à l'état d'acide carbonique, on ajoute à la substance, avant de la mélanger à l'oxyde de cuivre, un corps qui décompose le carbonate de chaux, etc., par exemple de l'oxyde d'antimoine, du phosphate de cuivre, de l'acide borique (*Fremy*), etc., ou bien on brûle la substance, d'après le § 176, avec du chromate de plomb additionné de 1/10 de bichromate de potasse. Je recommande cette méthode tout particulièrement : des expériences exactes ont montré qu'alors il n'y a pas trace d'acide carbonique arrêté par les bases.

Si l'on pèse la substance qui fournit des cendres dans une petite nacelle en porcelaine ou en platine et si l'on opère suivant la méthode du § 178. a., ou peut, avec un seul essai, doser les cendres, le carbone et l'hydrogène. A l'acide carbonique obtenu il faut ajouter celui que les cendres ont pu retenir ; si ce dernier ne peut pas se calculer exactement, on pourra le doser soit avec le verre de borax, soit en fondant avec le bichromate de potasse suivant la méthode de *Persoz*, soit de toute autre façon (§ 139).

Dans la combustion des matières renfermant du mercure, on empêche ce métal d'aller se condenser dans le tube à chlorure de calcium en achevant de remplir le tube avec une couche de cuivre métallique (tournure, lame roulée en spirale ou spirale de toile métallique) et en ne chauffant pas trop la partie antérieure.

Les substances à radicaux métalliques ou celles qui contiennent des métaux volatils se laissent très bien analyser par la méthode de *Carius* (page 646). Dans la dissolution azotique on dose le métal à la façon connue. Si les corps renferment en outre du soufre, on peut d'abord précipiter les métaux avec le carbonate de soude, autant toutefois que c'est possible, puis dans la liqueur filtrée doser l'acide sulfurique.

Avec les substances qui renferment en même temps du chlore, du brome ou de l'iode, il faut d'abord avec l'acide chlorhydrique précipiter l'argent dans la liqueur séparée par filtration du bromure, chlorure ou iodure d'argent, puis dans le second liquide filtré doser le métal que contient la matière organique.

Par une modification convenable de l'appareil ordinaire à analyse élémentaire, on peut avec les composés à mercure doser le mercure en même temps que le carbone et l'hydrogène (*Franckland* et *Duppa**). — Les composés arséniés s'analyseront de la même façon que les composés phosphorés avec la méthode de *Brügelmann* (voir pages 643 et 649 (**)).

APPENDICE AUX §§ 174 A 191

§ 192.

Dans cet appendice je donne d'abord en A. les méthodes qui permettent de doser directement l'oxygène, soit que ce dosage se fasse en même temps que celui des autres éléments, soit qu'on l'exécute séparément : — en B. je

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXXX, 107. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 438.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, fascicule 1.

décrirai quelques méthodes spéciales qui diffèrent essentiellement des procédés ordinaires, soit par le principe même, soit par la disposition des appareils.

A. Méthodes qui permettent de doser directement l'oxygène, soit seul, soit concurremment avec les autres éléments dans les substances organiques.

Comme nous l'avons dit, dans les méthodes ordinaires d'analyse élémentaire on ne dose l'oxygène que par différence. Autrefois on ne connaissait pas de procédé pour le mesurer directement, maintenant, il est vrai, on en a plusieurs, mais on ne s'en sert en général que tout à fait exceptionnellement, parce que la plupart sont compliqués, ennuyeux, et ne donnent de bons résultats que lorsqu'on les applique avec de grandes précautions. Je ferai remarquer en outre que les méthodes que je vais décrire, soit en détail, soit très sommairement, n'ont été jusqu'à présent vérifiées, sous le rapport de la rigueur, que par ceux qui les ont imaginées.

a. *Baumhauer* (*) fut le premier qui proposa une méthode pour doser directement l'oxygène. Elle consistait à employer, dans le procédé ordinaire de dosage du carbone et de l'hydrogène, un volume mesuré d'oxygène, qui servait à oxyder de nouveau le cuivre réduit par la formation de l'acide carbonique et de l'eau. La différence entre la quantité contenue dans les produits de l'analyse et la quantité disparue dans l'appareil est égale à la quantité d'oxygène de la substance analysée.

Comme par ce moyen il n'est pas facile de connaître le volume exact de l'appareil et de tenir compte des effets de la température et de la pression, que dès lors il en résulte une incertitude difficile à éviter, *Baumhauer* (**) a préféré prendre un poids connu d'un composé pouvant par calcination fournir une quantité déterminée d'oxygène : il a trouvé que l'iodate d'argent sec remplit parfaitement le but. De cette façon, l'on peut non seulement doser le carbone, l'hydrogène et l'oxygène dans un seul et même poids de la substance, mais même encore l'azote, en modifiant convenablement l'appareil.

Le tube à combustion de 70 à 80 centimètres est ouvert aux deux bouts et renferme d'avant (c. à. d. de l'extrémité reliée aux tubes à absorption pesés) en arrière les substances suivantes :

20 centimètres de tournure de cuivre, 20 centimètres de fragments de porcelaine (lavés préalablement à l'acide chlorhydrique et calcinés au rouge), entre deux tampons d'amiante, 25 centimètres d'oxyde de cuivre calciné, en grains bien débarrassés de tout oxyde en poudre fine, puis un espace vide de 5 centimètres dans lequel on introduit la substance pesée, soit dans une nacelle, soit, si c'est un liquide, dans une petite ampoule en verre; si la matière est difficilement combustible, on pourra la mélanger avec de l'oxyde de cuivre. Enfin, après un espace vide de 6 à 7 centimètres on met une seconde nacelle renfermant un poids connu (quelques grammes) d'iodate d'argent pur (***) desséché à environ 140°. Il faut en outre un appareil pouvant donner un courant continu et régulier d'hydrogène pur

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XC, 228.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 141.

(***) Voir la préparation dans le *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 142.

et un gazomètre rempli d'azote pur. Chacun de ces deux gaz doit passer dans un seul et même appareil à purification placé en arrière du tube à combustion. Cet appareil à purification est formé d'un tube rempli de tournure de cuivre, que l'on maintient au rouge pendant toute l'opération, d'un tube en U rempli de pierre ponce sulfurique et d'un second tube en U dont une moitié est remplie de chaux sodée et l'autre, celle du côté du tube à combustion, renferme du chlorure de calcium.

Avant d'adapter les tubes qui doivent absorber l'eau et l'acide carbonique, on chauffe la partie antérieure du tube un peu au delà de la colonne de tournure de cuivre, et l'on fait passer un courant lent d'hydrogène, pour être bien certain que le cuivre métallique ne contient ni protoxyde, ni bioxyde. On chasse alors l'hydrogène par l'azote et l'on chauffe en maintenant un faible courant gazeux la portion où se trouvent les fragments de porcelaine et l'oxyde de cuivre. On réunit alors au tube à combustion le tube à chlorure de calcium et l'appareil à potasse avec son petit tube à hydrate de potasse. Après avoir fait passer l'azote pendant assez de temps pour en avoir rempli tout l'appareil et en avoir saturé la potasse, on pèse les tubes à absorption et on les remet en place. On chauffe avec précaution la substance à analyser, en continuant un lent courant d'azote; sitôt que la substance brûle ou tout au moins est carbonisée complètement, on commence à chauffer, mais très lentement, l'iodate d'argent. L'oxygène qui se dégage brûle le charbon de la matière organique et oxyde de nouveau le cuivre réduit. L'excès d'oxygène est retenu par la tournure de cuivre. Après la complète décomposition de l'iodate d'argent, on laisse encore passer l'azote quelques instants et l'on détache les tubes à absorption pour les peser. On ferme alors peu à peu les robinets du fourneau à gaz, en terminant par ceux du bout qui chauffent la tournure de cuivre. Sans interrompre le courant d'azote, on attend que l'oxyde de cuivre soit complètement refroidi, et l'on place un nouveau tube à chlorure de calcium pesé. On remplace à ce moment le courant d'azote par un courant d'hydrogène pour réduire les oxydes de cuivre formés à la surface de la tournure. L'oxygène de ces oxydes avec l'hydrogène forme de l'eau, dont on aura le poids par l'augmentation de poids du second tube à chlorure de calcium. En retirant avec un fil de fer la nacelle hors du tube à combustion, celui-ci sera prêt pour une nouvelle analyse.

Le calcul, fort simple, est le suivant :

On ajoute les quantités d'oxygène de l'acide carbonique formé, de l'eau pesée d'abord et de celle trouvée après le passage de l'hydrogène sur la tournure de cuivre oxydée : de la somme on retranche l'oxygène donné par le poids d'iodate d'argent (suivant *Baumhauer*, 100 p. du sel séché à 140° donnent 16,92 p. d'oxygène), et la différence représente l'oxygène contenu dans la substance organique brûlée.

Les analyses d'acide oxalique et d'acide urique, citées comme exemples par *Baumhauer*, sont très satisfaisantes (*).

Si l'on veut doser l'azote dans la même portion de substance, l'appareil est disposé de la même façon, seulement il faut pouvoir fermer avec une

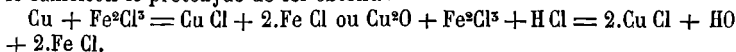
(*) *A. Mitscherlich* indique une cause d'erreur difficile à éviter dans la méthode de

pince le tube en caoutchouc qui relie la partie postérieure du tube à combustion avec les tubes en U. On opère exactement comme plus haut jusqu'au moment où l'on va commencer la combustion de la matière. Alors, pendant que le courant lent d'azote passe toujours dans l'appareil, on réunit le tube à potasse avec un système de tubes devant servir à mesurer le volume total du gaz, contenu dans tout l'appareil avant et après la combustion. Le système consiste en deux tubes verticaux reliés par le bas au moyen d'un très fort tube en caoutchouc. L'un des tubes est fixe et divisé, l'autre est fixé à une ficelle et peut être élevé ou abaissé. Le système renferme du mercure de façon à remplir tout le tube en caoutchouc et à peu près la moitié de chaque tube en verre. Avant de réunir le tube divisé à l'appareil à potasse, on a soulevé le tube mobile de façon à remplir complètement le premier de mercure.

Quand le niveau du mercure est au point où commencent les divisions du tube, on ferme la pince à l'arrière du tube à combustion, on le laisse refroidir et l'on calcule le volume du gaz dans tout l'appareil à l'aide de deux lectures à deux pressions différentes, l'une avec une pression intérieure moindre que la pression extérieure de 20 millimètres environ, l'autre quand le mercure est au même niveau dans les deux tubes. On brûle alors la substance comme plus haut, seulement il n'y a plus de courant d'azote et l'on ne chauffe pas l'iodate d'argent. La combustion terminée, on laisse refroidir quelques heures et l'on fait deux nouvelles lectures à des pressions différentes pour en conclure le nouveau volume gazeux. La différence des volumes donne le volume et par suite le poids d'azote dans la substance. Cela fait, on détache le système des tubes mesureurs d'avec l'appareil à potasse, on ouvre la pince à l'autre bout du tube à combustion et l'on termine la combustion comme plus haut en chauffant l'iodate de potasse.

Quelque séduisant que paraisse ce procédé de dosage simultané de l'azote, il offre cependant des inconvénients dans la pratique, de sorte que, de l'avis même de *Baumhauer*, on ne pourra s'en servir que dans des cas fort rares. Il vaut mieux en général doser l'azote dans une nouvelle portion de la matière.

b. La méthode de *Stromeyer* repose sur le dosage direct du cuivre métallique et du protoxyde de cuivre formés par la combustion. Il traite le résidu par une dissolution de perchlorure de fer et d'acide chlorhydrique, mieux de sulfate de peroxyde de fer et d'acide sulfurique, et il titre avec le caméléon le protoxyde de fer obtenu :



On voit que, peu importe s'il s'est fait du cuivre ou du protoxyde de cuivre, pour 1 équivalent d'oxygène cédé par le bioxyde de cuivre, on trouvera 2.Fe Cl ou 2.Fe O. — Si donc on ajoute l'oxygène de l'acide carbonique et de l'eau trouvés et que l'on retranche autant de fois 1 équivalent d'oxygène qu'on aura trouvé de fois 2.Fe O, la différence donnera l'oxygène de la substance. — Comme l'oxyde de cuivre employé doit être exempt de protoxyde, on le prépare en chauffant du carbonate basique de cuivre dans

Baumhauer, surtout avec les substances très riches en carbone et en hydrogène : il prétend qu'il est très difficile de réoxyder complètement le cuivre réduit dans un courant d'oxygène, parce qu'avec les morceaux un peu gros il reste toujours un noyau de protoxyde.

un ballon en verre et non dans un creuset. L'oxyde ainsi préparé ne convient pas pour le dosage du carbone et de l'hydrogène, parce que l'acide carbonique et la vapeur d'eau se produisent trop rapidement. C'est pourquoi *Stromeyer* conseille de ne pas doser l'oxygène en même temps que le carbone et l'hydrogène, mais d'opérer sur une portion particulière de la substance. Comme l'oxyde de cuivre qu'il emploie est bien plus facilement réductible, il en faut bien moins que de l'oxyde en grains. Les matières organiques, qui renferment assez d'oxygène pour transformer tout leur hydrogène en eau, exigent environ trois fois plus d'oxygène que le calcul ne l'indique : il en faut quatre fois plus, s'il y a excès d'hydrogène. Pour être plus certain de réussir, on en prendra encore un peu plus. — On mélange l'oxyde de cuivre avec la moitié de son poids de carbonate de soude sec. Ce mélange se concrète par la chaleur rouge et brûle les dernières parcelles de carbone. Le soufre que pourrait contenir la matière organique se change en sulfate de soude, — le chlore donne du chlorure de sodium, et il ne faut pas oublier que dans ce cas l'oxygène abandonne le sodium et entre en jeu pour former l'acide carbonique et la vapeur d'eau. Avec les matières azotées la méthode est plus délicate : les produits nitrogénés donnent trop de cuivre réduit, parce qu'il se dégage des composés nitreux inférieurs ; mais avec d'autres composés azotés le résultat était à peu près exact.

On mélange la substance dans une petite capsule, au moyen d'une petite spatule, avec l'oxyde de cuivre et le carbonate de soude, on la verse à l'aide d'un petit entonnoir dans le tube en verre et l'on ajoute autant d'oxyde qu'il y en avait déjà. On granule ce dernier comme la poudre de guerre, en le mélangeant avec un peu d'eau et 1/10 de carbonate de soude, de façon à faire une pâte de consistance convenable. On fait passer cette pâte à travers un tamis dont les trous ont environ deux millimètres de diamètre, on sèche et l'on débarrasse de la poussière en tamisant. Au moyen d'un bouchon ou d'un tube en caoutchouc on réunit le tube avec un autre plus court étiré en pointe et ouvert. Après avoir formé un canal le long du tube, on chauffe avec soin d'arrière en avant à la manière ordinaire. Quand tout le tube a été porté au rouge, on ferme le petit tube à la lampe et on laisse refroidir. On verse le contenu du tube avec ses fragments dans une fiole à fond plat ; on se sert pour faire la dissolution d'une solution de sulfate de peroxyde de fer à 8 pour cent de peroxyde et bien exempte d'acide azotique et de protoxyde de fer. On prend le double de ce qu'il faudrait en calculant d'après l'oxygène que l'on a trouvé dans la substance par le moyen ordinaire, c'est-à-dire par la différence (car ici il ne s'agit que d'un contrôle), et l'on ajoute de l'acide sulfurique étendu préparé avec de l'acide distillé, en en versant un peu plus qu'il n'en faut pour saturer le carbonate de soude et dissoudre l'oxyde de cuivre. On ferme le vase avec une soupape en caoutchouc de *Mohr* (à moins qu'on ne préfère faire passer dans l'appareil un courant d'acide carbonique) et l'on chauffe avec précaution jusqu'à ce que tout l'oxyde de cuivre soit dissous. Si, par suite d'une action trop énergique de la chaleur, il restait des taches rouges après le verre, on verserait après refroidissement le liquide dans un ballon jaugé d'un litre, on chaufferait les fragments de verre avec un peu de perchlorure de fer et d'acide chlorhydrique et l'on ajouterait ce liquide au premier dans le

ballon. Si la dissolution n'a pas la couleur du sulfate de cuivre, mais une teinte vert-jaune, c'est qu'il n'y a pas assez d'acide sulfurique : on en ajouterait un peu. Enfin on remplit le ballon avec de l'eau jusqu'au trait de jauge, on mélange, et pour titrer on prend $\frac{1}{4}$ de litre que l'on étend encore avec $\frac{1}{4}$ de litre d'eau. Pour corriger de l'erreur provenant de ce qu'un liquide, contenant du sulfate de cuivre et du sulfate de peroxyde de fer, nécessite pour obtenir la coloration plus de caméléon que de l'eau pure, on dissout $\frac{1}{4}$ de l'oxyde de cuivre employé (du fin et du grenu) dans de l'acide sulfurique étendu, on y ajoute $\frac{1}{4}$ de la solution de sulfate de peroxyde de fer, on fait du tout un $\frac{1}{2}$ litre et l'on y verse une solution de caméléon, dix fois plus étendue que celle employée, jusqu'à décoloration et apparition de la teinte rouge. Les résultats cités par l'auteur sont assez satisfaisants (*) : cependant on trouve toujours qu'on emploie moins d'oxygène que ne l'indique la théorie, et dès lors on a un résultat trop fort pour l'analyse de la substance. — Probablement que cette différence doit tenir en grande partie à la présence de l'air atmosphérique dans le tube, et pour cette raison *Stromeyer* fait remarquer qu'on aurait des résultats plus exacts, si l'on chassait d'abord l'air de l'appareil en faisant le vide et en remplissant avec de l'acide carbonique.

c. *Al. Mitscherlich* s'est occupé pendant plusieurs années à chercher une méthode d'analyse organique permettant de doser tous les éléments dans une seule opération. Pour cela il décomposait d'abord la matière en la chauffant dans un courant de chlore (**), ce qui transformait l'hydrogène en acide chlorhydrique, l'oxygène en acide carbonique et en oxyde de carbone : on dosait ces produits, et les nombreuses analyses faites de cette façon fournissent de bons résultats pour l'hydrogène et l'oxygène. Plus tard (***) il remplaça le chlore par le chlorure double de platine et de potassium, pour pouvoir doser outre l'oxygène et l'hydrogène le carbone au moyen d'une seule combustion. Enfin il perfectionna encore sa méthode en brûlant la matière non plus avec le chlorure double seul, mais avec un mélange de chlorure de potassium et de chlorure double de platine et de potassium. Mais comme dans ces procédés une partie du carbone part à l'état de chlorure, ce qui rend difficile le dosage du carbone, il chercha un autre moyen et arriva à en trouver un qui permet de doser exactement par une seule analyse, outre le carbone, l'hydrogène et particulièrement

(*) Voici, pour bien faire comprendre, les résultats d'une analyse complète : 0,202 gr. de sucre de canne furent mélangés avec 3 gr. CuO plus 1,5 gr. NaO, CO^2 , et l'on ajouta 3 gr de CuO en grains. On fit dissoudre dans 50 C. C. d'une solution de sulfate de peroxyde de fer à 8 pour 100 de Fe^2O^3 et dans 8 C. C. d'acide sulfurique monohydraté, et l'on fit 1 litre du tout. 230 C. C., étendus à 500 C. C., exigèrent dans deux essais 48,6 C. C. d'une solution de caméléon, dont 17,3 C. C. = 1 gramme de sulfate double de fer et d'ammoniaque, ou 0,02048 gr. d'oxygène. Pour une dissolution de 0,75 gr. de CuO en grains dans de l'acide sulfurique, mélangée avec 12,5 C. C. de sulfate de peroxyde de fer, plus de l'eau pour faire un demi-litre, il fallut pour obtenir la teinte rouge 0,9 C. C. de caméléon. Ceux-ci retranchés des 48,6 laissent 47,7 C. C. de caméléon employés, lesquels, multipliés par 4, donnent 190,8 = 0,225071, quantité d'oxygène cédée par l'oxyde de cuivre. Cela fait pour 1 équivalent de sucre ($\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^{14}$) 190,5 O, au lieu de 192 (24 équivalents) qui seraient nécessaires pour brûler C^{12} .

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, 136.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 272.

aussi l'oxygène, de plus l'azote, le chlore, le brome, l'iode, le soufre, le phosphore et toute autre substance minérale (*).

La méthode consiste à brûler la matière avec du bioxyde de mercure. Au-dessous de la température à laquelle l'oxyde rouge de mercure se décompose seul, il se forme, aux dépens de l'oxygène de l'oxyde, de l'eau, de l'acide carbonique et du mercure. En pesant l'acide carbonique et l'eau on a le carbone et l'hydrogène. Du poids de mercure réduit on déduit le poids d'oxygène cédé pour la combustion, et en le retranchant du poids d'oxygène contenu dans les produits de la combustion on a la quantité d'oxygène de la matière organique. Si la substance est azotée, l'azote se dégage tel quel ou à l'état de bioxyde d'azote. Le chlore, le brome, l'iode, s'il y en a, se combinent avec le mercure réduit. On trouve le soufre et le phosphore sous forme de sulfate et de métaphosphate de mercure. Ces sels, avec les composés minéraux que pourrait renfermer la matière à analyser, restent avec l'oxyde de mercure en excès, et il n'y a plus qu'à les séparer et à les doser.

Al. Mitscherlich a analysé ainsi un grand nombre de substances, et des plus différentes, et presque toujours avec des résultats très satisfaisants. Du reste les autres chimistes n'ont pas encore fait d'objection à ce procédé.

Mitscherlich a décrit avec beaucoup de soin la disposition des appareils et la manière d'opérer. Comme on ne peut obtenir des résultats utiles qu'en observant scrupuleusement toutes les précautions reconnues nécessaires par l'auteur, une description succincte du procédé n'aurait aucune utilité : c'est pourquoi nous préférons renvoyer au travail original.

d. A. Ladenbourg (***) oxyde la substance dans un tube fermé avec de l'iodate d'argent et de l'acide sulfurique. On pèse la matière dans une petite ampoule en verre, on la met dans un tube de verre avec de l'acide sulfurique monohydraté pur et un poids connu d'iodate d'argent, puis enfin on ferme le tube à la lampe. En secouant le tube on casse l'ampoule et l'on chauffe. La réaction terminée et le tube refroidi, on pèse celui-ci, on chauffe la pointe pour la faire ouvrir : en chauffant et en faisant le vide on chasse l'acide carbonique absorbé par l'acide sulfurique, on pèse et l'on recommence jusqu'à ce qu'on ait un poids constant. La perte de poids donne l'acide carbonique produit, par conséquent le poids de carbone de la matière. On coupe le tube, on prend le contenu, on ajoute de l'iodure de potassium et l'on dose l'iode libre d'après le § 146. Du poids d'iode trouvé on conclut la quantité d'iodate non décomposé et par suite la quantité qui a été employée à brûler la substance, d'où l'on conclut le poids d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière à analyser.

Les exemples cités par *Ladenbourg* ne laissent en général rien à désirer.

e. J. Maumené (***) brûle la substance avec de la litharge, mélangée avec $\frac{1}{4}$ de phosphate de chaux pour empêcher la fusion. On obtient ainsi de l'acide carbonique et de l'eau comme dans la méthode ordinaire, mais en outre on a du plomb métallique. Pour retrouver ce dernier après l'analyse, on mêle

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 74. — XV, 371, et aussi dans le mémoire : *Analyse élémentaire au moyen de l'oxyde de mercure*. Berlin, 1875.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXXXV, 1. — *Zeitschr. f. anal. Chem.*, IV, 192.

(***) *Comptes rendus*, LV, 432.

le contenu du tube, après la combustion, avec environ le double de litharge pure, on verse dans un creuset, on couvre d'une couche de litharge pure et l'on fait fondre. On obtient un culot métallique que l'on nettoie et que l'on pèse. On trouve l'oxygène de la substance en retranchant de celui de l'acide carbonique et de celui de l'eau l'oxygène correspondant au poids de plomb trouvé. *Maumené* ne dit pas comment il évite l'erreur nécessairement occasionnée par l'oxygène de l'air contenu dans l'appareil.

f. *Cretier* (*) fait passer les produits de la distillation sèche de la substance sur du magnésium pesé et chauffé dans un tube à combustion également pesé. De cette façon l'eau est décomposée et aussi en grande partie les composés oxygénés du carbone. On pèse de nouveau les tubes et l'on soumet à une analyse particulière le mélange gazeux sorti du tube et qui consiste en hydrogène, hydrure de méthyle et peut-être oxyde de carbone. De ces données on conclut le carbone, l'hydrogène et l'oxygène de la substance. L'exactitude de ces résultats laisse beaucoup à désirer.

B. Méthodes d'analyse élémentaire qui diffèrent essentiellement de la méthode ordinaire, soit par le principe même, soit par la disposition des appareils, et qui ne permettent pas de doser directement l'oxygène.

a. *Cloëz* (**) a décrit un procédé de dosage du carbone, de l'hydrogène (et de l'azote), qui convient aux substances solides aussi bien qu'aux liquides, aux corps fixes et aux corps volatils, qu'ils ne contiennent que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, ou bien qu'ils renferment encore de l'azote, du chlore, du brome, de l'iode, du soufre et des principes minéraux. Pour pouvoir indiquer ce procédé complètement, j'ai préféré le donner ici en appendice. Ce qu'il y a de caractéristique dans la méthode, qui est du reste calquée en général sur celle du § 178, c'est que le tube à combustion en verre est remplacé par un tube en fer forgé, et qu'au lieu d'un courant d'oxygène on emploie seulement de l'air purifié. Par suite de la première modification, l'appareil peut rester monté pour un grand nombre d'analyses, ce qui est fort commode pour les recherches purement scientifiques et surtout aussi pour les essais industriels. Beaucoup d'analyses faites à titre d'épreuves ont démontré la rigueur du procédé : la plupart des résultats sont très satisfaisants.

Le tube à combustion AB (fig. 176) est en fer étiré et a 20 à 22 millimètres de diamètre et 115 centimètres de lon-

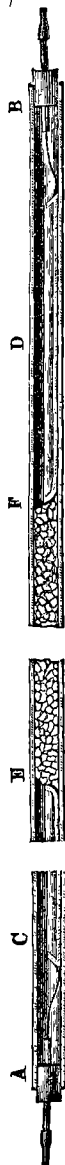


Fig. 176.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 1.(**) *Ann. de physique et de chimie*, 3^e série, LXVIII, 394.

gueur ; 20 centimètres environ sortent de chaque côté du fourneau à combustion. On commence par oxyder la surface interne du tube en le chauffant au rouge et en y faisant passer un courant de vapeur d'eau (*). Cela fait, on introduit au milieu, entre E et F, une longue colonne d'oxyde de cuivre en poudre, que l'on maintient entre des spirales en ruban de cuivre oxydé à la surface. Les portions vides FB et AE du tube sont destinées à recevoir de longues nacelles demi-cylindriques en forte tôle de fer, que l'on peut retirer à l'aide d'un fil de fer rivé à une extrémité. La nacelle de l'extrémité antérieure a 20 centimètres de longueur. Pour la combustion de substances qui ne renferment que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, on la remplit d'oxyde de cuivre en grains ; si les matières sont facilement combustibles, on se dispense de l'introduire dans le tube : si l'on opère sur des matières azotées, on la remplit de tournure de cuivre et, avec les substances chlorées ou sulfurées, on y met du chromate de plomb ou de la litharge. La nacelle qui est à la partie postérieure en CE a 30 centimètres de longueur : on y met de l'oxyde de cuivre modérément calciné, quand on opère avec des substances ne contenant que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène ; pour l'analyse des matières sulfurées, chlorées ou bromées, on la remplit de chromate de plomb fondu et réduit en poudre. Pour absorber la vapeur d'eau produite, Cloëz fait usage d'un tube en U rempli de fragments de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique : à la suite on adapte l'appareil à potasse, puis un tube en U plein de fragments d'hydrate de potasse. Le courant d'air qui doit traverser le tube à combustion passe d'abord dans un petit flacon contenant une lessive de potasse étendue, dans laquelle plonge à peine le tube qui amène le gaz, puis de là, il se rend dans une éprouvette rétrécie à la partie inférieure et remplie de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentrée (fig. 79, page 213), et enfin à travers deux longs tubes horizontaux à extrémités recourbées, dont le premier est plein de chlorure de calcium poreux et le second de fragments de potasse caustique (**).

S'agit-il d'analyser une substance solide formée de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, on remplit les deux nacelles d'oxyde de cuivre, on chauffe le tube dans toute la longueur enfermée dans le fourneau et l'on fait passer pendant dix à quinze minutes un lent courant d'air : la partie antérieure reste ouverte. On laisse refroidir ensuite la portion du tube qui contient la nacelle CE, on saisit le tube avec une pince (fig. 177), on enlève le bouchon A, on retire la nacelle et on la laisse refroidir dans un tube de fer fermé ne servant qu'à cet usage, à moins que l'on ne préfère la laisser refroidir dans le tube à combustion même. Quand la température est assez abaissée

(*) Cette opération a acquis une grande importance depuis que MM. Sainte-Claire Deville et Troost (*Compt. rend.*, LVII, 965) d'une part, et Cailletet (*id.*, LVIII, 327 et 1037) d'autre part, ont montré que par ce moyen on enlevait au fer porté au rouge sa perméabilité pour les gaz.

(**) Cette disposition de l'appareil à dessécher n'est pas convenable. Elle laisse entrer de l'air desséché sur du chlorure de calcium et sortir du tube devant absorber l'eau de l'air desséché par de l'acide sulfurique. C'est ce qui explique pourquoi Cloëz trouva toujours quelques centièmes pour 100 d'hydrogène en trop. Il faut modifier la disposition, de façon que l'air privé de l'acide carbonique sorte à la fin par un tube à acide sulfurique.

pour qu'on n'ait plus à craindre la volatilisation ou la décomposition de la matière qu'on va mélanger, on retire la nacelle avec la pince, on la pose sur une mince feuille de cuivre, et avec une petite pelle recourbée en fer poli (*fig. 178*) on met une portion de l'oxyde de cuivre dans une petite main en feuille de laiton (*fig. 179*). On répand rapidement la substance à brûler sur toute la surface de l'oxyde de cuivre laissé dans la nacelle, par-dessus on verse celui qu'on a mis de côté dans la main en laiton, on pousse la nacelle dans le tube à combustion, qui a été auparavant relié aux appareils à absorption, on ferme le tube en arrière, et l'on fait passer lentement le courant d'air. On conduit la combustion comme à l'ordinaire, c'est-à-dire qu'on chauffe la substance d'avant en arrière, en maintenant toujours au rouge les parties antérieure et moyenne du tube. On juge de la marche



Fig. 177.



Fig. 178.



Fig. 179.

de l'opération et l'on en reconnaît la fin, en comparant le mouvement des bulles de gaz dans le flacon à potasse de l'appareil destiné à purifier l'air avec le passage du gaz dans le tube à potasse pesé. L'analyse terminée, on enlève l'appareil à absorption pesé, on continue à chauffer le tube dans lequel on fait passer un fort courant d'air pour oxyder de nouveau le cuivre réduit, et l'on peut procéder immédiatement à une nouvelle analyse.

On traite de même les substances liquides non volatiles, en les répandant sur la couche d'oxyde de la nacelle CE au moyen d'un petit tube effilé, que l'on pèse de nouveau après avoir vidé la quantité convenable du liquide. — Les carbures d'hydrogène volatils (amylène, benzine, etc.) sont pesés dans un petit tube fermé par un bouchon et dont l'extrémité est étirée. Après avoir enlevé le petit bouchon, on pose le tube sur la couche d'oxyde de cuivre de la nacelle CE et à l'extrémité de celle-ci, on l'introduit dans le tube à combustion et l'on fait passer un courant d'air très lent en portant au rouge la moitié antérieure du tube. Si le courant d'air ne suffit pas pour amener, à la température ordinaire, le liquide en vapeurs sur l'oxyde de cuivre, on chauffe la partie où se trouve la matière volatile en allant d'avant en arrière.

Pour l'analyse des matières azotées on remplace la nacelle D remplie d'oxyde de cuivre par une autre pleine de tournure de cuivre, dont la surface d'abord oxydée a été réduite par un courant d'hydrogène au rouge. Le courant d'air doit alors être très lent et ne devenir plus fort que vers la fin, de façon que la partie antérieure de la nacelle soit toujours métallique et par là capable de décomposer les combinaisons oxygénées de l'azote.

Avec les matières renfermant du soufre, du chlore, du brome ou de l'iode, on met dans la nacelle CE du chromate de plomb et en D de la litharge parfaitement sèche ou aussi du chromate de plomb, et on ne

chauffe la nacelle antérieure qu'au rouge naissant, afin que son contenu ne puisse pas fondre.)

Pour brûler les matières organiques qui contiennent des éléments minéraux, on les met dans une petite nacelle en porcelaine, que l'on place sur une lame de platine à bords redressés et que l'on pousse au moyen d'un fil de platine presque contre la couche d'oxyde de cuivre qui est en permanence au milieu du tube. Quand les produits de la distillation sèche sont brûlés, on brûle le résidu de charbon avec l'oxygène du courant d'air. Avec les substances difficiles à brûler, par exemple, le charbon graphitoïde des cornues à gaz, l'opération est sans doute plus longue que lorsqu'on emploie l'oxygène pur, mais les résultats sont aussi exacts.

L'appareil que nous venons de décrire peut servir également à doser l'azote en volume d'après le principe de la méthode *Dumas* (§ 185. aa.). La nacelle antérieure sera remplie de tournure de cuivre d'abord oxydé, puis réduit par l'hydrogène, et dans l'autre on mettra la substance avec de l'oxyde de cuivre. Par la partie postérieure du tube on fait passer un courant d'acide carbonique pur au moyen d'un tube à robinet, jusqu'à ce que tout l'air soit chassé. On arrête l'acide carbonique en fermant le robinet, on introduit le bout du tube à dégagement antérieur sous une éprouvette remplie de mercure et de lessive de potasse : on chauffe au rouge en prenant les précautions ordinaires, à la fin on soulève un peu l'éprouvette pour diminuer la pression et l'on fait de nouveau arriver l'acide carbonique pour amener tout l'azote dans l'éprouvette. Les détails de l'opération sont du reste les mêmes que ceux indiqués au § 185. aa. Dans la construction de l'appareil à acide carbonique, il faut avoir soin de pouvoir donner au gaz la force élastique nécessaire pour vaincre la pression de la colonne de mercure,

b. *C. M. Warren*, dont nous avons déjà décrit la méthode de dosage du soufre et du chlore dans les matières organiques au § 188. 5. a. et au § 190. 3., brûle aussi la substance seulement ou presque seulement avec de l'oxygène pour doser le carbone et l'hydrogène. Son tube à combustion est recourbé en arrière et vers le haut à angle obtus. La matière se place dans cette partie relevée, où elle se chauffe avec une lampe à gaz particulière. La portion horizontale du tube contient près de la courbure 30 à 36 centimètres d'amiante bien régulièrement étalé, 6 à 9 centimètres d'oxyde de cuivre en grains fortement calciné et enfin un nouveau tampon d'amiante. L'oxyde de cuivre sert d'indicateur, pour savoir si des vapeurs non brûlées ont pu parvenir jusque-là et dans ce cas pour en compléter la combustion.

c. Je renvoie aux travaux originaux pour les méthodes suivantes :

Celle de *Wheeler* (*), qui dose en une seule opération le carbone, l'hydrogène et l'azote, — celle de *Franz-Schulze* (**), qui repose sur les mesures volumétriques des gaz et dose aussi l'azote, — et aussi celle de *Schlœsing* (***)

(*) *Journ. f. practk. Chem.*, XCVI, 239. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 217.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 269.

(***) *Compt. rend.* LXV, 957.

qui permet de mesurer en même temps le carbone, l'hydrogène et l'oxygène.

d. Tandis que les procédés ordinaires d'analyse organique procèdent tous par voie sèche pour oxyder les substances, *Brunner* (*) propose d'y arriver par voie humide, en traitant la matière par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique. — *Ullgren* a un peu modifié le moyen en prenant de l'acide chromique et de l'acide sulfurique, et comme il l'a appliqué au dosage du carbone dans les différentes sortes de fer, nous y reviendrons à propos de l'analyse de la fonte.

III. Détermination de l'équivalent des matières organiques.

Les méthodes qui permettent de fixer les équivalents des substances organiques sont très différentes suivant les propriétés de la matière. En général il y a trois procédés pour arriver à ce but.

§ 193.

1. On détermine la quantité d'un corps, dont l'équivalent est bien connu, unie dans un composé bien caractérisé avec la substance dont on doit trouver l'équivalent.

C'est ainsi qu'on détermine les équivalents des acides, des bases organiques et d'un grand nombre de substances indifférentes, qui cependant ont la propriété de s'unir aux acides ou aux bases. — Nous verrons plus loin, en traitant du calcul des analyses, comment on déduit l'équivalent des résultats obtenus par l'expérience : nous nous bornons ici à indiquer les opérations pratiques.

a. Avec les *acides organiques* on emploie de préférence le sel d'argent, parce qu'on peut être presque toujours certain qu'on n'aura ni composé basique ni combinaison hydratée, et que l'analyse est extrêmement facile. — Toutefois il n'est pas rare qu'on fasse usage d'autres sels, surtout de ceux de baryte, de plomb ou de chaux. (Avec les composés de plomb, il faut faire attention de ne pas prendre pour neutres des sels basiques, et avec les sels de chaux ou de baryte, il ne faut pas croire anhydres des combinaisons qui pourraient être hydratées.) — Nous avons indiqué dans le quatrième chapitre la manière de procéder à propos de chaque basé en particulier.

b. Avec les *bases organiques* qui forment des sels bien cristallisables avec l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ou tout autre acide facile à doser, on détermine l'équivalent en mesurant la quantité d'acide qui entre dans un poids connu du sel, d'après les méthodes ordinaires. — Si les sels ne cristallisent pas, on met, suivant *Liebig*, un poids connu de l'alcaloïde dans un tube à dessécher (*fig. 180*) que l'on pèse, on y fait passer long-

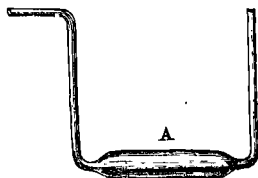


Fig. 180.

(*) *Poggend. Ann.*, XCV, 579.

temps un courant lent de gaz acide chlorhydrique parfaitement sec, à la fin (en maintenant le tube à la température de 110°) (*fig. 54*, page 47) on chasse l'excès de gaz par un courant d'air, et l'accroissement de poids du tube fait connaître le poids d'acide chlorhydrique absorbé. — Comme contrôle on peut dissoudre le chlorhydrate dans de l'eau et doser le chlore avec la dissolution d'argent. — On peut aussi obtenir les équivalents des bases avec les sels doubles qu'elles forment avec le chlorure de platine : on calcine ces sels avec précaution (§ 124) et l'on pèse le résidu métallique.

c. Avec les *substances indifférentes* on n'a le plus souvent que leurs combinaisons avec le plomb, car la plupart de ces matières ou bien ne se combinent pas avec les autres bases ou ne forment pas de composés qu'on puisse obtenir purs. Et encore dans ce cas il peut rester du doute sur la valeur de l'équivalent, car l'oxyde de plomb s'unit souvent au composé dans des proportions variables : toutefois ces combinaisons ne sont pas sans intérêt, car elles apprennent si la substance s'unit telle quelle à l'oxyde de plomb ou s'il y a de l'eau éliminée.

Quelquefois les substances organiques forment avec de l'eau des composés solides et cristallisables, de l'analyse desquels on peut déduire l'équivalent.

§ 194.

2. On détermine la densité de la vapeur de la combinaison.

Des nombreuses méthodes qu'on a proposées pour atteindre ce but, je ne décrirai que les deux qui sont les plus simples et les plus fréquemment employées dans les laboratoires. Dans toutes ces expériences il faut toujours que la température soit poussée assez haut pour qu'on puisse admettre que la vapeur se dilate comme les gaz. Ce point est important, car aux températures voisines du point d'ébullition la densité est toujours plus grande; elle diminue graduellement à mesure que la température augmente, et ne devient constante qu'à partir d'une certaine limite qu'il faut atteindre.

A. Procédé de Dumas.

Voici l'ensemble des opérations : on pèse un ballon en verre plein d'air sec et dont on mesurera plus tard le volume, on calcule le poids d'air qu'il renferme au moment de la pesée, on le retranche du premier poids, ce qui donne le poids du ballon vide. On y introduit en quantité un peu notable la substance dont il faut connaître la densité de la vapeur; on porte à une température suffisamment supérieure au point d'ébullition de la matière, jusqu'à ce que tout soit transformé en vapeurs et que l'excès de celles-ci ait chassé tout l'air du ballon; on ferme celui-ci à la lampe, on le pèse, et en retranchant le poids du ballon vide on a le poids de la vapeur. On a ainsi les données nécessaires pour calculer la densité. Il est inutile de dire qu'il faut avoir exactement la température et la pression, aussi bien à la première pesée qu'au moment de la fermeture du ballon, pour ramener les gaz aux conditions normales.

On voit que cette méthode ne s'applique qu'aux substances volatiles sans décomposition : elle ne donne non plus de résultats exacts que si

le composé est parfaitement pur. Nous allons suivre le procédé pratique, renvoyant, pour les calculs et leurs conséquences, au « Calcul des analyses », § 204.

a. *Appareils et objets nécessaires.*

1. La substance. — Il en faut environ 8 grammes. Il faut connaître son point d'ébullition.

2. Un ballon de verre à col étiré. — On prend un ballon ordinaire de verre pur, sans bulles, de la contenance de 250 à 500 C.C., on le nettoie avec de l'eau, on le dessèche complètement en y faisant le vide et y laissant rentrer de l'air sec plusieurs fois de suite (on se servira pour cela de l'appareil figuré au § 174 (fig. 152). Puis on ramollit à la lampe le col du ballon près de la panse et on l'étire pour lui donner la forme de la figure 181.

On coupe la pointe et on fond les bords à la lampe à alcool. — (Comme il faudra plus tard fondre rapidement et fermer hermétiquement cette pointe, on fera bien d'essayer le verre avec le bout du col qu'on a détaché ; si le verre ne se prête pas facilement à cette opération, le ballon ne saurait être employé, il faut en prendre un autre.)

3. Une marmite de fer ou de cuivre pour contenir le liquide dans lequel on chauffe le ballon (fig. 182).

Quant au liquide à mettre dans la marmite, il faut le choisir tel qu'on puisse le chauffer au moins à 50 ou 40° au-dessus du point d'ébullition de la substance. On peut faire presque toutes les expériences avec de l'eau ou de l'huile. Un bain de chlorure de calcium est cependant plus agréable que le bain d'huile, quand sa température (qui va à 180° avec une solution complètement saturée) suffit, parce qu'alors on peut mieux nettoyer le ballon.

4. Un support pour fixer le ballon. — On le fera facilement avec un bâton et des fils de fer : on le soutiendra avec un support à cornues (fig. 182).

5. Du mercure en quantité plus que suffisante pour remplir le ballon.

6. Un tube de 100 C. C. exactement calibré et divisé.

7. Une lampe à gaz ou à alcool et un chalumeau.

8. Un bon baromètre.

9. Un thermomètre exact à échelle élevée.

b. *Marche de l'opération.*

α. On place le ballon sur la balance et on le pèse. En même temps on met un thermomètre dans la cage de la balance. — On laisse le ballon dix minutes et on regarde si son poids reste constant. Quand cela est obtenu, on note la température et en même temps la hauteur du baromètre.

β. On chauffe le ballon légèrement et l'on plonge sa pointe dans environ 8 grammes de la substance qui sera naturellement liquide, ou qu'on aura fondue à une douce chaleur. (Si la matière a un point de fusion élevé, il

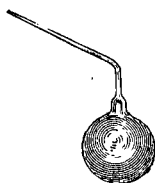


Fig. 181.

faut non seulement chauffer le ballon, mais encore son col effilé, afin que le liquide ne s'y solidifie pas.) Quand le ballon se refroidit (ce qu'il faut activer en versant sur lui quelques gouttes d'éther, quand on opère avec des substances très volatiles), le liquide monte et se répand dans le ballon. On n'y introduit pas plus de 5 à 7 grammes de matière.

γ. On chauffe le contenu de la petite marmite (a. 3.) à 40 ou 50°, on fixe le ballon et un thermomètre dans le bain comme on le voit dans la

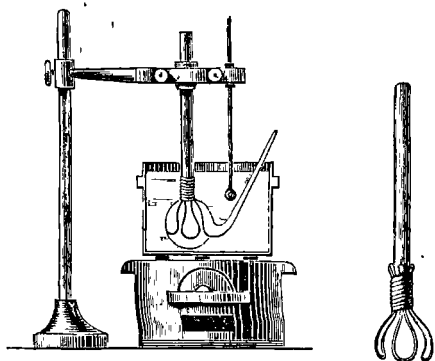


Fig. 182.

figure 182. Maintenant on élève graduellement la température jusqu'à 50 ou 40° au-dessus du point d'ébullition de la substance et l'on fait en sorte (avec le bain d'huile ou de chlorure de calcium) qu'elle soit parfaitement uniforme et constante, ce qu'on obtient en réglant le feu. Aussitôt que le ballon est à une température supérieure à l'ébullition de la matière, un courant de vapeur s'échappe par la pointe et sa force augmente avec la

température. Mais bientôt il diminue et cesse complètement (au bout d'un quart d'heure environ). Si quelques gouttes de liquide se condensaient dans la partie effilée du ballon, on les chasserait en promenant dessous un charbon allumé. Enfin, quand l'équilibre s'est établi à la température convenable entre le gaz interne et l'air extérieur, on ferme la pointe complètement et rapidement avec le chalumeau et l'on note aussitôt le thermomètre. — Pour s'assurer que la pointe est bien fermée, on la refroidit en soufflant dessus avec le chalumeau : aussitôt un peu de vapeur se condense et forme une goutte liquide qui, par capillarité, reste à l'extrémité du tube. Si la pointe n'était pas fermée, cela n'arriverait pas. On observe encore une fois le baromètre, parce que la pression aurait pu changer pendant l'opération.

δ. On enlève du bain le ballon fermé, on le lave avec soin quand il est froid, on l'essuie et on le pèse comme plus haut.

ε. On plonge la partie effilée, suivant la longueur, dans une cuve à mercure, à l'extrémité on fait un trait à la lime et on brise la pointe. Aussitôt le mercure se précipite dans le ballon où le vide s'est fait par suite de la condensation de la vapeur. (On tient le ballon dans le creux de la main et l'on appuie celle-ci sur le bord de la cuve.) Si au moment de la fermeture il ne restait plus d'air dans le ballon, il se remplit complètement de mercure, autrement il reste une bulle d'air. Dans les deux cas on mesure le mercure qui a été introduit en le versant dans un tube gradué (a. 6.); — et dans le dernier on remplit ensuite le ballon d'eau que l'on mesure éga-

lement. La différence des deux volumes donne la quantité d'air restée. Avec ces résultats, qui sont assez exacts quand l'opération est bien conduite, on fait les calculs que nous dirons plus loin, § 204.

B. Méthodes basées sur le principe de Gay-Lussac.

Dans ces procédés on mesure le volume de la vapeur formée, dans des conditions convenables, par un poids déterminé de la substance, tandis que, par la méthode de *Dumas*, on mesure après coup le poids de la matière dont la vapeur occupe un volume connu d'avance. — Le meilleur moyen d'appliquer la méthode est celui de *A.-W. Hofmann* (*).

Il faut pour cela un tube de verre calibré, fermé en haut, long d'environ 1 mètre, de 15 à 20 millimètres de diamètre intérieur. On le remplit avec soin de mercure et on le retourne dans une petite cuvette contenant du mercure, de sorte qu'il se forme en haut une chambre barométrique de 20 à 30 centimètres. Sur presque toute sa longueur le tube est enveloppé par un manchon en verre de 80 à 90 centimètres de long et 30 à 40 millimètres de diamètre : ce manchon se termine en haut, au-dessus de la partie fermée du tube barométrique, par un tube abducteur recourbé à angle droit. En bas le manchon est fermé par un bouchon percé de deux trous : le trou central, large, laisse passer le baromètre calibré, tandis que le second trou, plus étroit, est traversé par un tube abducteur. L'enveloppe a pour but de porter et de maintenir le tube intérieur à une température constante et assez élevée. Pour cela on fait arriver par le tube étroit supérieur la vapeur d'un liquide convenablement choisi, ayant un point d'ébullition constant et suffisamment élevé (de l'eau ou de l'aniline, etc.). Si l'on prend de l'eau, on laisse la vapeur sortir dans l'atmosphère par le tube abducteur inférieur; avec l'aniline ou tout autre liquide, on réunit ce tube à un réfrigérant convenable. *Hofmann* s'est assuré par des observations directes que de cette façon, et avec un dégagement assez rapide de la vapeur, la température entre l'enveloppe et le baromètre, et par suite celle de ce dernier, restent constantes et égales à la température de l'ébullition du liquide, de sorte qu'il est inutile d'observer la température pendant l'expérience.

Pour opérer, on pèse le liquide dont on veut mesurer la densité de la vapeur dans une toute petite fiole faite avec un bout de tube de verre mince, fermé avec une lame de verre rodée sur les bord du tube. On choisit la grandeur des fioles suivant la nature du liquide : les plus petites renfermeront environ 10 milligrammes d'eau, les plus grandes 100 milligrammes. On introduit la petite fiole pleine dans le tube barométrique. Ordinairement l'obturateur se détache aussitôt que la fiole arrive dans la chambre barométrique. Que cela arrive ou non, on commence à chauffer dans un vase en verre ou en cuivre le liquide qui doit fournir la vapeur et l'on fait arriver celle-ci dans l'enveloppe. Bientôt la petite fiole s'ouvre, le liquide en sort, se répand en vapeurs, et la colonne de mercure descend. Lorsque la température est devenue constante et que le niveau du mercure ne change plus dans le tube, on fait les lectures : on note la pression atmosphérique, le niveau du mercure en dedans et en dehors du tube. Pour ces dernières mesures il est bon, quand le tube est gradué en centi-

(*): *Bericht der deutsch. Chem. Gesellsch.*, I, 198. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 53.

mètres cubes, d'y ajouter une division en millimètres. — La température de la vapeur et du mercure est égale, comme nous l'avons dit, au point d'ébullition du liquide dont la vapeur sert à chauffer, point d'ébullition correspondant, bien entendu, à la pression que supporte le liquide. Dans le calcul que l'on fera, comme nous le dirons plus loin au § 204, il faudra, si la température est élevée, tenir compte de la tension de la vapeur de mercure et de la température du mercure. Quant à cette dernière, il y a une légère incertitude que l'on ne peut pas éviter, car on ne peut pas savoir la température moyenne du mercure entre la partie chauffée dans l'intérieur de l'enveloppe et la partie restée froide au dehors. Mais cela a peu d'influence sur les résultats.

Les avantages de ce procédé d'*Hofmann* sont importants : il permet, d'après le principe de *Gay-Lussac*, de mesurer la densité des vapeurs à de hautes températures sans que l'on soit incommodé par les vapeurs de mercure ; l'atmosphère de vapeur fournit une température constante que l'on obtiendrait difficilement par tout autre moyen, enfin la mesure du volume de la vapeur se fait avec une grande exactitude. Mais le plus grand avantage, c'est que sous des pressions aussi faibles, qui peuvent tomber à 20 et même à 10 centimètres, on peut opérer à des températures relativement basses. Pour beaucoup de corps dont le point d'ébullition est voisin de 120°, même de 150° (suivant *A. Schræder* on peut aller à 182°), on peut dans ces conditions se contenter de l'emploi de la vapeur d'eau. La vapeur d'aniline, qui bout à 185°, est assez chaude pour obtenir exactement la densité de la vapeur de l'aniline elle-même, celle de la toluidine, qui bout à 198°, et celle de la naphthaline, qui bout à 218° (suivant *A. Schræder* on peut même mesurer celle de la coumarine, dont le point d'ébullition est 270°) (*).

H. Wichelhaus (**) a employé un appareil dont la forme diffère un peu de celui d'*Hofmann*. Il est représenté dans la figure 183.

a est une petite coupe en verre, au fond de laquelle s'adapte le bout ouvert du baromètre usé à l'émeri : on a introduit cette coupe dans la cuve à mercure sous le baromètre, quand on a introduit la substance dans ce dernier, et l'on fixe le tube barométrique au fond de la coupe, en sorte qu'en retirant le tout de la cuve on a une sorte de baromètre à siphon. On introduit le tout dans le manchon où circulera la vapeur, et de cette façon toute la colonne de mercure sera à la même température.

Le mercure chassé du tube coulera par le tube étroit de la petite coupe et s'échappera par le tube *c* qui emmène la vapeur. La ligne *b* indique le niveau constant à partir duquel on mesurera la hauteur de la colonne de mercure qui restera dans le tube. Le tube extérieur *d* a la forme d'un cylindre élargi par le bas, afin qu'on n'ait pas besoin de produire une trop grande quantité de vapeur. Le tout repose sur un gros bouchon, à travers lequel passe le tube abducteur *e*. A la partie supérieure le tube baromé-

(*) Voir dans le *Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch.*, IV, 471, et dans le *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 98, l'application ingénieuse faite par *A. Schræder* de l'appareil d'*Hofmann* pour doser l'eau de cristallisation dans les sels, etc.

(**) *Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch.* 1870, 168. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 469.

trique doit être retenu dans le manchon par un anneau de liège à contour

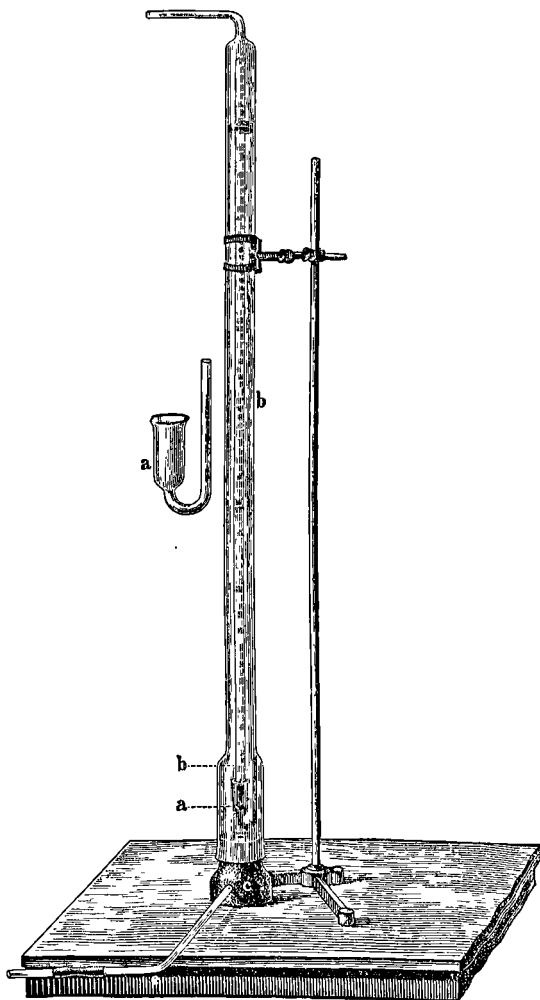


Fig. 185.

échancré, comme le montre la figure, car on ne pourrait pas laisser reposer ce tube sur la petite cuvette sans s'exposer à la briser.

Hugo-Schiff (*), *W. M. Watts* (**) et d'autres encore ont donné également des méthodes reposant sur le principe de celle de *Gay-Lussac*.

C. Les procédés de *Grabowsky* (***) et de *Landolt* (****) s'appuient sur un principe qui diffère un peu de celui de *Gay-Lussac*. D'après *Grabowski*, on chauffe dans un même bain d'air à une température parfaitement la même deux tubes égaux tout d'abord remplis de mercure. Dans l'un des tubes on a mis la substance pesée, contenue dans une ampoule ou une petite fiole. Quand la vapeur du liquide est arrivée à l'état de vapeur surchauffée, on fait arriver de l'air sec dans l'autre tube, jusqu'à ce qu'on en ait un volume égal à celui de la vapeur. Cette égalité dans les volumes doit alors se maintenir, sauf le cas où il y aurait dissociation, aussi bien si l'on élève la température que si on l'abaisse jusqu'à la limite inférieure de la densité normale de la vapeur. Après refroidissement complet, on mesure la quantité d'air employé et l'on en déduit simplement la densité de la vapeur.

Tandis que dans la méthode de *Grabowski* on se propose de mesurer la quantité de la substance normale (l'air) à laquelle on compare la vapeur, *Landolt* au contraire détermine le poids de la vapeur d'après la quantité de la substance normale (eau ou chloroforme). Ces deux procédés ont de commun qu'on amène les deux substances à comparer à avoir le même volume à la même température et sous la même pression. *L. Pfundler* (*****) a fait un travail critique sur ces deux méthodes et a été conduit à modifier l'appareil de *Grabowski* (chauffage avec la vapeur au lieu d'un bain d'air et autres dispositions pour introduire l'air). Voir l'original pour les détails.

C. et *V. Meyer* (*****) déterminent la vaporisation de la substance dans un cylindre en verre de 100 C. C. de capacité, 10 c. m. de hauteur, terminé par un long tube de 60 c. m., élargi en entonnoir par le haut, ouverture que l'on peut fermer avec un bouchon en caoutchouc qui enfonce toujours jusqu'à un même trait marqué. Un peu au-dessous de l'entonnoir, un petit tube abducteur se rend sous un tube éprouvette gradué. On chauffe par la vapeur d'eau ou d'aniline, de benzoate d'éthyle, de diphénylamine, ou avec un bain de plomb fondu. Les liquides servant à chauffer sont placés dans un ballon en verre à long col (la boule a une contenance de 80 C. C., le col 52 cent. de haut et 4 de large). On chauffe à la température voulue pour la transformation complète de la substance en vapeur, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de bulles d'air par le petit tube supérieur : on place le tube éprouvette, on laisse tomber la substance de poids p , en enlevant le bouchon et le remplaçant aussitôt : la vapeur chasse un volume V d'air, qu'on mesure à la pression H et à la température t ambiante, saturé de vapeur d'eau. La densité cherchée $d = \frac{p \cdot 760 \cdot (1 + 0,003665 t)}{(H - f) \cdot V \cdot 0,001293}$.

Les résultats cités par les auteurs sont très satisfaisants.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 321.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 82.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 338.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 322.

(*****) *Ber. der deutsch. Chem. Gesellschaft.*, V, 575. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 100.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 294. — XIX, 214.

D. La méthode de *Bunsen* (*) repose sur ce principe bien connu que l'on aura la densité d'un gaz ou d'une vapeur, si l'on connaît son poids et celui de l'air à volume égal et dans les mêmes conditions de température et de pression : seulement la manière dont ce savant en fait l'application est tout à fait originale. Il faut pour cela trois, ou quelquefois seulement deux tubes dont la capacité intérieure est la même à un centième de centimètre cube et dont le poids du verre est le même aussi à une fraction de milligramme près. *Bunsen* les ferme par un moyen si hermétique et en même temps si simple, qu'il est possible de se servir de ces tubes pesés, une fois pour toutes, pour mesurer tant de densités de vapeurs que l'on voudra. Pour chauffer, il a fait construire un grand bain d'air d'une forme particulière, qui permet d'obtenir, pour une très longue durée, des températures presque absolument constantes.

La méthode, dont les détails se trouvent dans le mémoire indiqué au renvoi, a ceci de particulier qu'en employant toujours les mêmes tubes on obtient la densité du gaz ou des vapeurs par la seule mesure de deux différences de poids, sans avoir à se préoccuper du volume, de la pression et de la température du gaz ou de la vapeur. L'exactitude des résultats obtenus par *Bunsen* est telle que, pour l'acide carbonique aussi bien que pour la vapeur d'éther, les différences ne se manifestent que dans les troisièmes décimales : seulement l'application pratique du procédé exige une grande dextérité et une grande habitude dans le maniement des appareils en verre.

E. La densité de la vapeur des substances dont le point d'ébullition est très élevé se prendra suivant la méthode de *Deville* et *Troost*. Voir le travail original.

§ 195.

3. Un grand nombre de substances indifférentes ne se combinent ni avec les bases ni avec les acides, ou donnent des composés dont on ne peut pas bien déduire les équivalents. Dans ce cas on résout la question en cherchant par l'action des acides, des bases, des halogènes, etc., à former des produits de décomposition, ou de substitution ou de toute autre transformation dont on connaît les équivalents, — ou bien encore on déduit l'équivalent d'après le mode de formation du composé. Dans ce cas on regarde comme le plus exact celui qui rend le mieux compte soit de la formation, soit des produits de la décomposition. — Cette dernière manière de résoudre la question exige qu'on discute alors les faits mêmes de la chimie organique et nous n'en parlerons pas ici, parce qu'on ne peut plus y appliquer de méthodes expérimentales générales.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VI, 1.

DEUXIÈME SECTION -- CALCUL DES ANALYSES

De même que la pratique des analyses suppose la connaissance de la chimie générale, de même ici il faut savoir les lois générales qui régissent les combinaisons chimiques, bien comprendre les équivalents et avoir les notions des plus simples calculs. — C'est une erreur de croire qu'il faut être grand mathématicien pour faire les calculs que nécessitent les analyses chimiques : on pourra résoudre tous les problèmes ordinaires avec la seule connaissance du calcul des fractions décimales et des équations du premier degré. — Je ne dis pas cela pour empêcher les jeunes chimistes de se livrer à l'étude si importante des mathématiques, mais simplement pour que ceux qui n'ont pas le loisir d'approfondir ces sciences exactes ne reculent pas devant la crainte de ne pouvoir aborder les calculs qu'exige la chimie analytique. — Aussi dans ce qui suit j'ai tâché d'indiquer la marche à suivre de la manière la plus simple possible et en évitant l'emploi des logarithmes.

I. Calcul des éléments cherchés d'après les composés trouvés et calcul de la composition cherchée en centièmes.

§ 196.

Comme on l'a vu dans les méthodes de dosage et de séparation, les corps dont on veut avoir les poids sont parfois obtenus tels quels, mais le plus souvent on les fait entrer dans des combinaisons d'une composition connue. — En général on calcule sur 100 parties, parce que de cette façon on a une idée exacte de la composition. Si l'on obtient les éléments chacun séparément, le calcul se fait de suite ; mais s'ils entrent dans des combinaisons, il faut les en dégager.

1. Calcul des résultats en centièmes, quand la substance cherchée a été isolée.

a. Dans les substances solides, liquides ou gazeuses que l'on pèse.

§ 197.

Dans ce cas le calcul est si simple que j'en donne un exemple seulement pour que la question soit traitée complètement.

On a analysé du protochlorure de mercure et l'on a séparé le mercure à l'état métallique (§ 118. 1.). 2^{re},945 de chlorure ont fourni 2^{re},499 de mercure :

$$2,945 : 2,499 = 100 : x \\ x = 84,85,$$

c'est-à-dire que, d'après notre analyse, 100 parties de protochlorure de mercure renferment 84,85 parties de mercure, et par conséquent 15,15 parties de chlore.

Comme on sait déjà que le protochlorure de mercure renferme 2 équivalents de mercure et 1 équivalent de chlore et comme on connaît les équivalents de ces deux éléments, on peut calculer d'après cela la composition exacte en centièmes. — Quand on analyse les substances d'une composition connue, on a soin, pour qu'on puisse voir facilement la rigueur de l'opération, de placer en regard les résultats calculés et ceux donnés par l'expérience, par exemple :

	TROUVÉ.	CALCULÉ. (voir § 84. b.)
Mercure. . . .	84,85	84,94
Chlore. . . .	15,15	15,06
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

b. Dans les gaz dont on mesure les volumes.

§ 198.

Lorsqu'on a mesuré un gaz en volume, il faut d'abord en chercher le poids avant de faire le calcul en centièmes. Cette question préliminaire n'est elle-même qu'une simple règle de trois, quand on sait combien pèse un volume déterminé du gaz pris dans les mêmes circonstances. — Les conditions qu'il faut considérer sont : la température et la pression. Il faut ajouter encore l'état hygrométrique, lorsqu'on a recueilli le gaz sur l'eau ou quand on l'a rendu humide.

La table n° 5, à la fin du volume, donne en grammes le poids d'un litre des principaux gaz, supposés secs à la température de 0° et sous la pression de 0^m,760. Il faut avant tout savoir comment on ramène à 0° et à la pression de 0^m,760 des volumes gazeux mesurés à une autre température et à une autre pression.

α. Réduction d'un volume gazeux, à une température quelconque, à 0° ou à toute autre température comprise entre 0° et 100° C.

On sait qu'autrefois on admettait sur la dilatation des gaz les deux lois suivantes :

1) Tous les gaz se dilatent également entre les mêmes limites de température.

2) La dilatation d'un seul et même gaz entre les mêmes limites de température est indépendante de sa densité primitive.

Bien que ces deux principes n'aient pas été vérifiés par les expériences délicates de *Magnus* et de *V. Regnault*, on peut cependant les admettre pour les gaz qu'on mesure le plus fréquemment dans les analyses, car pour eux il y a peu de différence dans les coefficients de dilatation et jamais ils ne sont soumis à des pressions un peu considérables.

D'après les mesures des savants que nous citons plus haut, la valeur du coefficient de dilatation d'un gaz entre 0° et le point d'ébullition de l'eau est 0,5665. Par conséquent pour chaque degré du thermomètre centigrade les gaz se dilatent de $\frac{0,5665}{100}$ ou 0,005665.

Quel est le volume à 10° d'un centimètre cube de gaz à 0° ? Ce sera

$$1 \times (1 + 10 \times 0,005665) = 1,05665 \text{ C.C.}$$

Quel est le volume à 10° de 100 C.C. de gaz à 0° ? On trouvera

$$100 \times (1 + 10 \times 0,005665) = 100 \times 1,05665 = 105,665 \text{ C.C.}$$

Quel est à 0° le volume de 1 C.C. de gaz à 10° ? On aura

$$\frac{1}{1 + 10 \times 0,005665} = 0,965 \text{ C.C.}$$

Quel volume occupent à 0° 105,665 C.C. à 10° ?

$$\frac{105,665}{1 + 10 \times 0,005665} = 100 \text{ C.C.}$$

On peut résumer ces calculs d'une manière générale.

Si l'on veut ramener le volume d'un gaz d'une température basse à une température supérieure, on cherche d'abord ce que devient l'unité de volume en ajoutant à 1 le produit de l'élévation de température par le facteur 0,005665, puis on multiplie le résultat par le volume donné. Réciproquement pour réduire le volume d'un gaz à une plus basse température, on divise le volume donné par le nombre par lequel on multipliait plus haut.

A propos de l'acide carbonique il faut remarquer que son coefficient de dilatation s'écarte un peu de celui de l'air et des autres gaz permanents.

Suivant *Magnus* il ne serait pas pour 1° égal à 0,003665 mais à 0,00369 et suivant *Regnault* à 0,00371.

β. Réduction d'un volume de gaz de densité connue à la pression de 0,760 ou toute autre.

Suivant la loi de *Mariotte*, qui peut être regardée comme vraie pour les gaz non liquéfiables et pour les autres dans les limites des différences de pression qu'on observe dans les analyses, les volumes des gaz sont en raison inverse des pressions qu'ils supportent.

Supposons qu'un gaz occupe 10 C.C. sous la pression d'une atmosphère, il en occupera 1 sous la pression de 10 atmosphères, et 100 sous celle de 1/10 d'atmosphère.

Il n'y a donc rien de plus simple que de trouver le volume d'un gaz à une pression quelconque quand on le connaît sous une pression donnée. Supposons que sous la pression de 780 millimètres un gaz occupe 100 C.C., quel sera son volume à 760? Il sera plus grand et donné par la proportion :

$$\begin{aligned} 760 : 780 &= 100 : x \\ x &= 102,63 \text{ C.C.} \end{aligned}$$

Quel est, à la pression de 760 millimètres, le volume de 100 C.C. mesuré à 750 millimètres? On posera :

$$\begin{aligned} 760 : 750 &= 100 : x \\ x &= 98,68 \text{ C.C.} \end{aligned}$$

Pour réduire à la pression de 1000 millimètres le volume de 150 C.C. de gaz mesuré à la pression de 760 millimètres, on trouvera :

$$\begin{aligned} 1000 : 760 &= 150 : x \\ x &= 114 \text{ C.C.} \end{aligned}$$

γ. Ramener un volume de gaz humide à ce qu'il serait à l'état sec.

On sait que l'eau se transforme en vapeur à toute température, que cette vapeur a une force élastique qui ne dépend que de la température et est la même, que l'eau se vaporise dans le vide ou dans un espace plein d'air. En outre, cette force élastique a un maximum pour chaque température, maximum qu'elle atteint quand l'espace est saturé. La table suivante donne la tension maximum pour les degrés de température qu'on rencontre dans les analyses.

TEMPÉRATURE EN DEGRÉS CENTIGRADES	TENSION EN MILLIMÈTRES	TEMPÉRATURE EN DEGRÉS CENTIGRADES	TENSION EN MILLIMÈTRES
0	4,525	21	18,505
1	4,867	22	19,675
2	5,251	25	20,909
3	5,619	24	22,211
4	6,052	25	23,582
5	6,471	26	25,026
6	6,959	27	26,547
7	7,456	28	28,148
8	7,964	29	29,852
9	8,525	30	31,602
10	9,126	31	33,461
11	9,751	32	35,419
12	10,421	33	37,475
13	11,150	34	39,650
14	11,882	35	41,895
15	12,677	36	44,268
16	13,519	37	46,758
17	14,409	38	49,563
18	15,551	39	52,107
19	16,545	40	54,969
20	17,598		

D'après cela si l'on a recueilli un gaz sur l'eau, son volume, toutes choses égales d'ailleurs, sera plus grand que si l'on avait opéré sur le mercure, parce qu'il est mélangé à une quantité de vapeur d'eau correspondant à la température, et comme la tension de celle-ci est une portion de la force élastique totale du volume gazeux qui fait équilibre à la pression extérieure, il en résulte que le gaz seul ne supporte pas toute cette dernière pression. Pour avoir par conséquent la pression réelle à laquelle est soumis le gaz, il faut retrancher de la pression apparente la force élastique de la vapeur d'eau.

Supposons que nous ayons mesuré sur l'eau 100 C.C. de gaz à 15° et sous la pression de 759 millimètres. Quel serait le volume du gaz s'il était sec et sous la pression normale de 760 millimètres ?

D'après la table, la tension de la vapeur à 15° est de 12,677 millimètres : le gaz n'est donc pas sous la pression de 759 millimètres, mais bien de 759 — 12,677, c'est-à-dire de 746,323 millimètres.

Nous sommes ramenés au calcul de β . et nous dirons :

$$760 : 746,323 = 100 : x$$

$$x = 98,20 \text{ C.C.}$$

Lorsque maintenant par les calculs indiqués en α ., en β ., et s'il le faut en γ ., on a ramené le volume du gaz aux conditions normales pour lesquelles a été faite la table 5, la transformation du volume en poids n'est plus qu'une règle de trois.

Quel est, en centièmes, le poids d'azote d'une substance dont 0^r.5 ont donné à l'analyse 30 C.C. de gaz azote sec à 0° et à 760 millimètres ?

Nous trouvons dans la table que 1 litre (1000 C.C.) d'azote à 0° et à la pression 760 millimètres pèse 1^{er},25617. Nous poserons donc :

$$1000 : 1,25617 = 50 : x$$

$$x = 0^{\text{er}},0577;$$

et en outre :

$$0,5 : 0,0577 = 100 : x$$

$$x = 7,54.$$

La substance analysée renferme donc 7,54 pour 100 d'azote en poids.

2. Calcul des résultats en poids et en centièmes quand la substance cherchée fait partie d'une combinaison, ou quand une combinaison doit être déduite du poids connu d'un de ses éléments.

§ 199.

Si l'on n'a pas telle quelle la substance qu'on veut doser, mais si elle a été pesée ou mesurée en volume sous une autre forme, par exemple, l'acide carbonique à l'état de carbonate de chaux, le soufre sous forme de sulfate de baryte, l'ammoniaque en azote, le chlore par une solution titrée d'iode, etc., il faut d'abord calculer la quantité du corps cherché d'après la quantité de la substance trouvée, avant de procéder aux opérations indiquées en 1.

Pour arriver au but on peut faire une règle de trois ou employer une méthode abrégée.

Nous avons pesé l'hydrogène à l'état d'eau et trouvé 1 gramme d'eau : combien y a-t-il d'hydrogène ?

Un équivalent d'eau est formé de

$$\begin{array}{r} 1 \text{ partie en poids d'hydrogène,} \\ 8 \text{ parties en poids d'oxygène,} \\ \hline 9 \text{ parties en poids d'eau.} \end{array}$$

Il en résulte que 1 partie en poids d'eau renferme $\frac{1}{9} = 0,11111\dots$ partie d'hydrogène et dès lors :

$$\text{Eau} \times 0,11111\dots = \text{hydrogène.}$$

Exemple :

Dans 517 d'eau combien y a-t-il d'hydrogène ?

$$517 \times 0,11111 = 57,444.$$

On peut encore dire que puisque une partie d'eau renferme $\frac{1}{9}$ p. d'hydrogène.

$$\text{Eau divisée par 9} = \text{hydrogène.}$$

Exemple :

Dans 517 d'eau combien y a-t-il d'hydrogène?

$$\frac{517}{9} = 57,44\bar{4}.$$

De cette façon, on peut trouver pour chaque combinaison des nombres constants par lesquels on la multipliera ou la divisera pour trouver un de ses éléments cherché (voir tableau 3).

Par exemple, on connaît l'azote d'après le poids de chlorure double de platine et d'ammoniaque en divisant celui-ci par 15,884, ou en le multipliant par 0,062957 : le carbone d'après l'acide carbonique, en multipliant le poids de ce dernier par 0,2727 ou en le divisant par 3,666.

Ces nombres ne sont plus aussi simples et aussi commodes que ceux que nous avons trouvés pour l'hydrogène : on ne peut pas les retenir aussi facilement. Mais on peut, comme par exemple pour l'acide carbonique, avoir une autre formule générale; ainsi :

$$\frac{\text{acide carbonique} \times 3}{11} = \text{carbone.}$$

Parce que l'acide carbonique $\text{CO}_2 = 22$ renferme 6 de carbone, donc le poids 1 d'acide carbonique contient $\frac{6}{22}$ ou $\frac{3}{11}$ de son poids de carbone.

On peut encore obtenir très simplement les résultats cherchés au moyen de la table 4. On y trouve la quantité de l'élément cherché pour des poids de la combinaison trouvée depuis 1 jusqu'à 9, de sorte qu'on n'a plus qu'une addition à faire.

Ainsi pour l'hydrogène, par exemple, nous trouvons :

Trouvé	Cherché	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Eau.	Hydrog.	0,11111	0,22222	0,33333	0,44444	0,55555	0,66667	0,77778	0,88889	1,00000

Dans une partie d'eau il y a 0,11111 parties d'hydrogène, — dans 5 parties d'eau 0,55555 d'hydrogène, — dans 9 parties 1,00000 d'hydrogène, etc.

Si l'on veut savoir combien d'hydrogène renferment 5,17 d'eau, on ajoutera les nombres correspondant à 5, à 0,1 et à 0,07, de la façon suivante :

$$\begin{array}{r} \text{Pour 5 unités.} \quad . . . \quad 0,55555 \\ \text{Pour 0,1} \quad . . . \quad 0,011111, \quad \text{savoir } 1/10 \text{ de 1 partie.} \\ \text{Pour 0,07} \quad . . . \quad 0,0077778, \quad \text{savoir } 1/100 \text{ de 7 parties.} \\ \hline 0,5744388. \end{array}$$

De même si l'on avait 517 parties d'eau on ferait l'addition suivante :

Pour 500 parties. . .	55,555	100 fois 5 parties.
Pour 10 parties. . .	1,1111	10 fois 1 partie.
Pour 7 parties. . .	0,77778	
	57,44388.	

3. Calcul des résultats en centièmes et en poids dans les analyses indirectes.

§ 200.

D'après ce que nous avons dit à la page 452 sur les analyses indirectes, on comprend qu'on ne puisse pas donner de règle générale pour faire les calculs qui s'y rapportent. Il faut dans chaque cas se guider d'après la marche suivie dans l'analyse, marche qu'il faut dès lors parfaitement comprendre. Nous ferons ici quelques calculs appliqués aux séparations indirectes les plus importantes, décrites dans le cinquième chapitre : ils serviront d'exemples pour les autres.

a. Dosage indirect de la soude et de la potasse.

Le meilleur moyen à employer c'est de prendre le poids total des deux chlorures et le poids de chlore qui s'y trouve contenu.

Voici un exemple qui montrera la marche du calcul :

Je suppose qu'on ait trouvé 5 grammes de chlorure de potassium et de sodium, renfermant 1,6876 de chlore.

Cherchons la quantité de chlorure de potassium qu'on aurait si tout ce chlore était uni au potassium.

$$\begin{array}{l} \text{Éq. du chlore} : \text{Équiv. de KCl} = \text{Chlore trouvé} : x \\ 35,46 \quad : \quad 74,59 \quad \quad 1,6876 : x \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad x = 3,550 \end{array}$$

Si tout le chlore était uni au potassium on devrait avoir 3,550 de chlore métallique; donc puisqu'on en a moins, c'est qu'il y a du chlorure de sodium, dont la quantité est proportionnelle à la différence $3,550 - 3,000 = 0,550$ et sera donnée par la proportion suivante :

La différence des équivalents de KCl et de NaCl (16,09) est à l'équivalent de NaCl (58,50) comme la différence trouvée est au chlorure de sodium cherché. Par conséquent :

$$\begin{array}{l} 16,09 : 58,50 = 0,550 : x, \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad x = 2,000 \text{ NaCl,} \\ \text{et } 3 - 2 = 1,000 \text{ KCl.} \end{array}$$

De là la règle simple.

On multiplie le chlore du mélange par 2,1035 ($= \frac{74,59}{35,46}$), on retranche du produit la somme des chlorures, et l'on multiplie la différence par 5,6358 ($= \frac{58,50}{16,09}$) : cela donne le chlorure de sodium.

Les formules suivantes (*) conduisent au même but.

Soient x la quantité de chlorure de potassium, y celle de chlorure de sodium et P le poids trouvé des deux chlorures. On aura d'abord

$$x + y = P.$$

D'autre part, dans $KCl = 74,6$ il y a 55,46 de chlore, dans x il y en aura $\frac{55,46}{74,6} x$. Dans $NaCl = 58,5$ il y a 35,46 de chlore, dans y il y en aura $\frac{35,46}{58,5} y$, et si p représente le poids total du chlore trouvé, on aura la seconde équation

$$\frac{55,46}{74,6} x + \frac{35,46}{58,5} y = p,$$

ou

$$0,475 x + 0,606 y = p.$$

Cette équation, avec la première $x + y = P$, donnera

$$\begin{aligned} \text{Chlorure de potassium } x &= 4,6349 P - 7,647 p, \\ \text{Chlorure de sodium } y &= 7,647 p - 3,6349 P. \end{aligned}$$

b. Dosage indirect de la strontiane et de la chaux.

On peut prendre le poids des carbonates et y doser la quantité totale d'acide carbonique (§ 154. 8). Supposons qu'on ait 2 grammes de carbonates et 0,7383 gr. d'acide carbonique.

$$\begin{array}{rcccl} \text{Équiv. de } CO_2 & & \text{Équiv. de } SrO,CO_2 & & CO_2 \text{ trouvé} \\ 22 & : & 73,75 & = & 0,7383 : x \\ & & & & x = 2,47498. \end{array}$$

C'est-à-dire que si tout l'acide carbonique était uni à de la strontiane, le carbonate pèserait 2,47498 grammes. La différence de poids 0,47498 est proportionnelle au carbonate de chaux qui s'obtiendra par la proportion.

La différence (23,75) des équivalents de SrO,CO_2 et de CaO,CO_2 est à

(*) *Kretsch. Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XV, 44.

l'équivalent (50) de CaO, CO_2 comme la différence trouvée est au carbonate de chaux cherché, ainsi :

$$23,75 : 50 = 0,47498 : x \\ x = 1$$

Il y a donc 1 gramme de carbonate de chaux et 1 gramme de carbonate de strontiane.

De là la règle : on multiplie l'acide carbonique trouvé par 3,3523 $\left(= \frac{75,75}{22} \right)$, on retranche du produit la somme des carbonates, on multiplie la différence par 2,10526 $\left(= \frac{50}{23,75} \right)$ et le résultat donne le carbonate de chaux.

c. Dosage indirect du chlore et du brome (§ 169. 1).

Le mélange de chlorure et de bromure d'argent pèse 2 grammes et la perte de poids produite par le courant de chlore est 0,100 grammes. Combien y a-t-il de chlore et de brome dans le mélange ?

En remarquant que cette perte de poids n'est autre chose que la différence entre le poids de bromure d'argent dans le mélange primitif et le poids de chlorure qui s'est formé à sa place, on posera de suite la proportion : la différence entre les équivalents du bromure d'argent et du chlorure d'argent est à l'équivalent du bromure d'argent comme la perte de poids trouvée est au bromure d'argent que contient le mélange ; par conséquent :

$$44,49 : 187,88 = 0,1 : x \\ x = 0,422297$$

Dans les deux grammes du mélange il y a donc 0,422297 de bromure d'argent, et par conséquent $2 - 0,422297 = 1,577703$ gr. de chlorure d'argent.

Règle générale : il faut multiplier la perte de poids par $\frac{187,88}{44,49}$ ou 4,22297 pour avoir la quantité de bromure d'argent. Avec ces données on peut maintenant, d'après les §§ 199 et 166, calculer la quantité en poids et en centièmes de chlore et de brome.

APPENDICE

I. Valeur moyenne, perte, excès dans les analyses.

§ 201.

Lorsque dans une analyse on dose un élément par différence, c'est-à-dire quand on l'obtient en retranchant du poids total la somme des poids des éléments trouvés directement, il est évident que, le calcul étant fait en

centièmes, la somme des éléments donne toujours le nombre 100. Toute perte ou tout excès dans le dosage direct des éléments porte sur la valeur de celui qu'on détermine par différence et l'on n'a d'après cela une rigueur suffisante qu'autant que le dosage des autres parties du composé a été fait avec exactitude. Le résultat est d'autant meilleur que le nombre des éléments dosés directement sera moindre.

Si au contraire on a déterminé chaque élément séparément, pour que les résultats soient absolument exacts, la somme de parties devrait reproduire juste le poids du tout. Mais, ainsi que nous l'avons vu (§ 36), chaque analyse est toujours entachée de quelque cause d'inexactitude et en réalité en ramenant tout aux centièmes, on aura tantôt plus, tantôt moins que 100 pour le poids total.

Dans des cas pareils il faut cependant indiquer les résultats tels qu'ils sont obtenus.

Ainsi *Pelouze* a trouvé dans l'analyse du chromate de chlorure de potassium :

Potassium	:	21,88
Chlore	:	19,41
Acide chromique	:	58,21
		<hr/>
		99,50

Berzélius donne pour l'analyse de l'uranate de potasse .

Potasse	:	12,8
Oxyde d'urane	:	86,8
		<hr/>
		99,6

Plattner donne pour l'analyse de la pyrite de fer magnétique :

	de Fahlun	du Brésil
Fer	59,72	59,64
Soufre	40,22	40,45
	<hr/>	<hr/>
	99,94	100,07

Il n'est pas permis de répartir cette perte ou cet excès proportionnellement sur tous les éléments parce que jamais ils n'y participent dans la même mesure, et ensuite cette façon de corriger justifierait les critiques qu'on aurait le droit de faire à l'analyse. — On ne doit pas craindre d'avouer franchement qu'on a trouvé trop ou trop peu, tant que la perte ou l'excès reste compris dans certaines limites, qui varient avec les diverses analyses et qu'on sait toujours apprécier avec un peu de réflexion.

Lorsqu'on a répété une analyse deux ou trois fois, on a l'habitude de prendre la moyenne des nombres obtenus comme le résultat le plus exact. On comprend qu'on ne doit avoir confiance dans cette manière de voir qu'autant que cette moyenne différera peu des résultats partiels (que l'on devra du reste toujours indiquer ou au moins dont on devra faire connaître le maximum et le minimum).

Comme l'exactitude d'une analyse ne dépend pas de la quantité de sub-

stance sur laquelle on opère, autant toutefois qu'elle n'est pas trop faible, il faut prendre les moyennes sans se préoccuper de la quantité de matière soumise à l'analyse, c'est-à-dire, qu'il ne faut pas ajouter, d'une part, les poids différents sur lesquels on a opéré, d'autre part les résultats divers trouvés, puis calculer d'après cela la proportion en centièmes ; mais il faut faire le calcul pour chaque analyse en particulier et prendre la moyenne de ces divers résultats.

Supposons qu'une substance AB renferme 50 pour 100 de A et que, dans deux analyses successives, nous ayons trouvé :

- 1) 2 grammes de AB donnent 0,99 gr. de A.
- 2) 50 grammes de AB donnent 24,00 gr. de A.

D'après l'analyse 1),	AB renferme	49,50	pour	100	de A.
»	2)	»	»	48,00	»
				97,50	pour 100 de A.
	Somme . .			48,75	»
	Moyenne . .				

Il serait faux de dire :

$$2 + 50 = 52 \text{ gr. AB donnent } 0,99 + 24,00 = 24,99 \text{ gr. de A,}$$

donc 100 AB renferment 48,06 de A : car on voit facilement que dans cette manière de raisonner l'influence de la meilleure analyse 1) sur la valeur moyenne disparaît presque complètement, à cause de la proportion relativement faible de la substance à laquelle elle se rapporte.

II. Détermination des formules empiriques.

§ 202.

Lorsqu'on connaît la composition d'une substance en centièmes, on peut trouver une *formule empirique*, c'est-à-dire exprimer en équivalents le rapport des éléments dans une formule qui, si on la calcule de nouveau en centièmes, s'accorde complètement ou au moins avec une approximation suffisante avec les résultats trouvés directement.

On arrive à déterminer ces rapports par des considérations fort simples dont nous donnerons quelques exemples.

Comment trouver le rapport des équivalents des corps simples qui composent l'acide carbonique ?

L'équivalent de l'oxygène est à la quantité d'oxygène qui entre dans un équivalent d'acide carbonique comme 1 est à x , c'est-à-dire au nombre des équivalents d'oxygène dans l'acide carbonique, ainsi :

$$\begin{aligned} 8 : 16 &= 1 : x \\ x &= 2 \end{aligned}$$

On trouvera de même le nombre des équivalents de carbone par la proportion :

$$\begin{array}{rcccl}
 6 & : & 6 & = & 1 : x \\
 \text{(Équiv. de C)} & & \text{(quantité de carbone dans} & & \\
 & & \text{1 équiv. d'acide carbonique)} & & \\
 & & & & x = 1
 \end{array}$$

Supposons maintenant que nous ne connaissions pas l'équivalent de l'acide carbonique, mais sa composition :

$$\begin{array}{rcl}
 27,275 & \text{carbone} & \\
 72,727 & \text{oxygène} & \\
 \hline
 100,000 & \text{acide carbonique.} &
 \end{array}$$

Le nombre relatif des équivalents est tout à fait indépendant du nombre que nous prendrons pour équivalent du composé : supposons que ce soit 100. Alors avec cette supposition les proportions précédentes deviennent

$$\begin{array}{rcccl}
 8 & : & 72,727 & = & 1 : x \\
 \text{(Équiv. de O)} & & \text{(quantité de O dans} & & \\
 & & \text{l'équiv. supposé 100)} & & \\
 & & & & x = 9,0910
 \end{array}$$

et en outre

$$\begin{array}{rcccl}
 6 & : & 27,275 & = & 1 : x \\
 \text{(Équiv de C)} & & \text{(quantité de C dans} & & \\
 & & \text{l'équiv. supposé 100)} & & \\
 & & & & x = 4,5455
 \end{array}$$

Nous voyons que les *nombres* qui représentent les équivalents d'oxygène et de carbone ont changé, mais leur *rapport* est resté le même, car

$$4,5455 : 9,0910 = 1 : 2$$

En général voici comment on opérera :

On prend un grand nombre quelconque, plus commodément 100, pour équivalent du composé, et l'on cherche combien de fois l'équivalent de chaque élément est contenu dans la quantité de cet élément renfermée dans l'équivalent supposé de la combinaison. Une fois qu'on a trouvé ainsi les nombres que représentent ces rapports, la formule empirique est faite : toutefois on lui donne la forme la plus simple.

Prenons un exemple plus compliqué, soit la recherche de la formule empirique de la mannite.

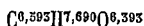
La composition en centièmes de la mannite est :

59,56	carbone
7,69	hydrogène
52,75	oxygène
100,00	

Nous poserons les proportions suivantes :

6	:	59,56 = 1	:	x	$x = 6,593$
1	:	7,69 = 1	:	x	$x = 7,690$
8	:	52,75 = 1	:	x	$x = 6,593$

Si nous voulons nous pouvons avoir pour la mannite la formule empirique suivante :



On voit de suite que le nombre des équivalents de carbone et d'oxygène est le même : demandons-nous si l'on ne pourrait pas exprimer ces rapports par des nombres plus simples.

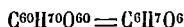
On répondra à cette question par un calcul facile qu'on peut faire de bien des façons ; on peut poser la proportion :

$$6,593 : 7,690 = 60 : x$$

(au lieu de 60 on pourrait prendre tout autre nombre ; mais celui-ci est commode, parce qu'il est multiple de plusieurs autres qu'on rencontre fréquemment).

$$x = 70$$

Nous aurons alors la formule plus simple :

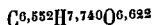


La composition de la mannite en centièmes, sur laquelle nous nous sommes appuyés, ayant été calculée d'après la formule, celle-ci ne laisse aucun doute. Mais prenons maintenant les résultats d'une analyse réelle.

Oppermann a obtenu avec 1,593 gr. de mannite brûlée par l'oxyde de cuivre 2,296 d'acide carbonique et 1,106 d'eau. On en déduit :

59,31	carbone
7,71	hydrogène
52,98	oxygène
100,00	

En faisant les calculs indiqués plus haut, on arrive d'abord comme première expression de la formule empirique à



et en posant

$$6,552 : 7,710 = 6,0 : x$$

on a

$$x = 7,06$$

En examinant ces nombres, on remarque de suite qu'on peut sans erreur sensible remplacer 7,06 par 7 et que la différence entre 6,552 et 6,222 est tellement faible qu'on peut regarder ces deux nombres comme égaux. Dès lors on arrive encore à la formule :



que l'on vérifiera en calculant de nouveau d'après elle la composition en centièmes. Moins cette dernière calculée différera de celle obtenue directement, plus on aura de raisons pour regarder la formule comme exacte. Mais si ces deux compositions diffèrent plus qu'on ne pourrait l'admettre, d'après les causes d'erreur inhérentes aux méthodes analytiques, il faut rejeter la formule et en chercher une autre. On voit facilement que, pour une substance dont on ne connaît pas l'équivalent, on peut avec une seule et même analyse ou avec des analyses assez concordantes calculer plusieurs formules, parce que les nombres donnés par l'analyse ne seront jamais rigoureux. Ainsi avec la mannite, nous aurons

calculé.		trouvé
D'après $C^6H^7O^6$	D'après $C^8H^9O^8$	
C 39,56	C . . . 39,67 . . .	39,51
H 7,69	H . . . 7,44 . . .	7,71
O 52,75	O . . . 52,89 . . .	52,98
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
100,00	100,00	100,00

III. Détermination des formules rationnelles

§ 203.

Si, outre la composition en centièmes, on connaît aussi l'équivalent d'un composé, on peut établir une *formule rationnelle*, c'est-à-dire une formule qui ne donne pas seulement le rapport des équivalents des éléments, mais encore leur nombre absolu.

Les exemples suivants le feront comprendre.

1. Détermination de la formule rationnelle de l'acide hyposulfurique.

Par l'analyse on a trouvé la composition en centièmes de l'acide hyposulfurique et celle de l'hyposulfate de potasse, savoir :

Soufre.	44,44	Potasse.	39,562
Oxygène.	55,56	Acide hyposulfurique	60,438
Acide hyposulfurique	100,00	Hyposulfate de potasse	100,000
(Équivalent de la potasse = 47,14)			

La proportion

$$39,562 : 60,438 = 47,14 : x$$

donne

$$x = 72$$

c'est-à-dire l'équivalent de l'acide hyposulfurique ou la somme des équivalents des éléments qui doivent former l'équivalent de l'acide.

Nous ne pouvons plus maintenant, comme nous l'avons fait pour la manite (§ 202), prendre un équivalent hypothétique, puisque nous connaissons le véritable et nous poserons :

$$100 : 44,44 = 72 : x \\ x = 32$$

c'est-à-dire la somme des équivalents du soufre; en outre :

$$100 : 55,56 = 72 : x \\ x = 40$$

c'est-à-dire la somme des équivalents d'oxygène.

Or dans 32 l'équivalent 16 du soufre est contenu deux fois; dans 40 l'équivalent 8 de l'oxygène est contenu 5 fois; donc la formule rationnelle de l'acide hyposulfurique est S^2O^3 .

2. Détermination de la formule rationnelle de l'acide benzoïque.

Stenhouse avec $0^{\text{sr}},3807$ d'acide benzoïque séché à 100° a obtenu $0^{\text{sr}},9575$ d'acide carbonique et $0^{\text{sr}},1698$ d'eau.

$0^{\text{sr}},4287$ de benzoate d'argent séché à 100° donnent $0^{\text{sr}},202$ d'argent. De ces résultats on a déduit la composition suivante :

Carbone.	68,67	Oxyde d'argent.	50,67
Hydrogène.	4,95	Acide benzoïque	49,33
Oxygène.	26,58		100,00
Acide benzoïque hydraté	100,00		

(Équivalent de l'oxyde d'argent 115,95).

$$50,67 : 49,45 = 115,95 : x \\ x = 112,864$$

C'est l'équivalent de l'acide benzoïque anhydre, par conséquent celui de l'acide hydraté est $112,864 + 9 = 121,864$. Nous poserons donc :

$$100 : 68,67 = 121,864 : x \quad x = 85,684$$

$$100 : 4,95 = 121,864 : x \quad x = 6,052$$

$$100 : 26,58 = 121,864 : x \quad x = 32,148$$

$$\frac{85,684}{6} = 13,95$$

$$\frac{6,052}{1} = 6,052$$

$$\frac{32,148}{8} = 4,02$$

On voit de suite qu'on peut remplacer 13,95 par 14, — 6,052 par 6, — 4,02 par 4, et la formule de l'acide benzoïque hydraté sera



Elle donne :

	calculé.	trouvé.
C. . .	68,85	68,67
H. . .	4,92	4,95
O. . .	26,23	26,58
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

5. Détermination de la formule rationnelle de la théine.

Avec de la théine débarrassée de son eau de cristallisation, *Stenhouse* a obtenu :

1. Avec 0,285 gr. de substance : 0,5125 d'acide carbonique et 0,152 d'eau.

2. En brûlant avec l'oxyde de cuivre : un mélange gazeux tel que $CO^2 : Az = 4 : 1$.

3. Avec 0,5828 gr. de sel double de chlorhydrate de théine et de chlorure de platine : 0,143 gr. de platine.

D'après cela on calcule la composition suivante en centièmes :

Carbone.	49,05
Hydrogène.	5,14
Azote.	28,61
Oxygène.	17,20
	<hr/>
	100 00

et pour équivalent de la théine 195,83.

car on a tout lieu d'admettre que la formule du sel double est :



On obtient maintenant l'équivalent de ce sel par la proportion :

$$0,143 : 0,5828 = 98,59 \text{ (équivalent du Pt) : } x \\ x = 401,80$$

et alors l'équivalent de la théine se trouvera en retranchant de 401,80 un équivalent de chlorure de platine (169,51) plus un équivalent d'acide chlorhydrique (36,46), ce qui donne :

$$401,80 - (169,51 + 36,46) = 195,83.$$

Nous arrivons maintenant aux proportions suivantes :

$$100 : 49,05 = 195,83 : x \quad x = 96,054$$

$$100 : 5,14 = 195,83 : x \quad x = 10,066$$

$$100 : 28,61 = 195,83 : x \quad x = 56,027$$

$$100 : 17,20 = 195,83 : x \quad x = 35,683$$

or

$$\frac{96,054}{6} = 16,01 \text{ ou } 16$$

$$\frac{10,066}{1} = 10,07 \text{ ou } 10$$

$$\frac{56,027}{14} = 3,99 \text{ ou } 4$$

$$\frac{35,683}{8} = 4,21 \text{ ou } 4$$

Ce qui conduit à la formule :



Elle donne :

	calculé.	trouvé.
Carbone. . . .	49,45	49,05
Hydrogène . . .	5,15	5,14
Azote.	28,92	28,61
Oxygène. . . .	16,48	17,20
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

Le sel double de platine donne pour le platine :

calculé.	trouvé
24,57	24,54

4. Détermination de la formule rationnelle dans les sels à oxacides.

a. Dans les combinaisons qui ne renferment pas d'éléments isomorphes.

On peut arriver à la formule rationnelle des sels oxacides, en cherchant le rapport des quantités d'oxygène dans l'acide et dans la base du sel.

Le sulfate double de soude et d'ammoniaque cristallisé fournit à l'analyse :

Soude.	17,93
Oxyde d'ammonium	15,23
Acide sulfurique.	46,00
Eau.	20,84
	100,00

1 éq. NaO = 31,04	contenant	8 p.	d'oxygène,	dans 17,93	il y en a	4,62
1 éq. AzII ⁴ O = 26,04	»	8	»	15,23	»	4,68
1 éq. SO ³ = 40	»	24	»	46,00	»	27,60
1 éq. HO = 9	»	8	»	20,84	»	18,52

Les quantités d'oxygène dans les parties constituantes du sel sont donc entre elles comme

$$4,62 : 4,68 : 27,60 : 18,52$$

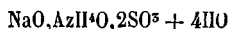
ou

$$1 : 1,01 : 5,97 : 4,01$$

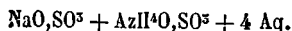
Au lieu de quoi on peut sans erreur prendre :

$$1 : 1 : 6 : 4$$

Nous aurons donc la formule



ou



b. Dans les combinaisons qui renferment des éléments isomorphes.

Les éléments isomorphes peuvent, comme on le sait, se trouver en toutes proportions dans une substance. Si donc on veut établir une formule pour les composés qui contiennent des éléments isomorphes, il faut réunir tous ceux-ci et n'en faire en quelque sorte qu'un seul corps dans la formule. Ces cas se présentent fréquemment dans l'analyse des minéraux.

A. *Erdmann* a trouvé dans la monradite.

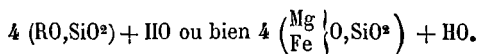
	quantités d'oxygène.
Acide silicique. 56,17.	29,957
Magnésie 31,63.	12,652
Protoxyde de fer. 8,56.	1,949
Eau. 4,04.	3,590
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
100,40	

Or 3,590 : 14,601 : 29,958 comme 1 : 4,07 : 8,5,

au lieu de quoi on peut admettre

$$1 : 4 : 8$$

Soit R l'équivalent d'un métal, nous aurons la formule :



Toutefois il n'y a pas que les substances isomorphes qui entrent ainsi dans les combinaisons, mais en général toutes celles qui ont une composition analogue. Ainsi on trouve que KO, NaO, CaO, MgO, etc., peuvent se remplacer. Il faut aussi dans ce cas les réunir toutes ensemble dans la formule.

Abich a trouvé dans l'andésine :

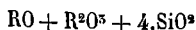
	quantités d'oxygène.
Acide silicique. 59,60.	31,79
Alumine. 24,28.	11,22
Peroxyde de fer 1,58.	0,48
Chaux. 5,77.	1,61
Magnésie 1,08.	0,45
Soude 6,53.	1,68
Potasse 1,08.	0,18
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
99,92	

$$3,90 : 11,70 : 31,79 = 1 : 3,0 : 8,15$$

et l'on peut admettre

$$= 1 : 3 : 8$$

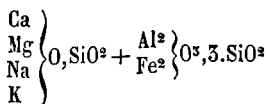
Appelant R l'équivalent d'un métal, nous arriverons à la formule :



ou



que l'on peut aussi écrire :



On voit dès lors que ce minéral n'est autre que la **lencite** ($\text{KO}, \text{SiO}_2 + \text{Al}^2 \text{O}^3, 3. \text{SiO}_2$), dans laquelle la potasse est en grande partie remplacée par de la chaux, de la magnésie, de la soude et une partie de l'alumine par du peroxyde de fer.

IV. Calcul de la densité de la vapeur des corps volatils et application du résultat au contrôle des analyses et à la détermination de l'équivalent.

§ 204.

On sait que le poids spécifique d'un gaz composé est égal à la somme des poids de ses éléments à l'état gazeux dans 1 volume.

Par exemple : 2 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'oxygène donnent 2 vol. de vapeur d'eau. — S'il n'y avait qu'un volume de vapeur, son poids spécifique serait la somme de celui de l'oxygène et du double de celui de l'hydrogène; ce serait :

$$\begin{array}{r} 2 \times 0,0691 = 0,1382 \\ \quad \quad \quad + 1,1056 \\ \hline = 1,2438 \end{array}$$

Mais comme il y a 2 vol. de vapeur, pour avoir le poids spécifique il faut diviser par 2 et on aura $\frac{1,2438}{2} = 0,6219$.

On reconnaît sans peine que la connaissance de la densité de la vapeur d'une substance composée formera un contrôle précieux, pour s'assurer qu'une formule représente bien le rapport exact des équivalents des éléments, en admettant, bien entendu, que la densité de la vapeur est obtenue exactement et à une température supérieure à celle de l'ébullition d'au moins 30 à 40° : car ce n'est que dans cette condition que la densité est constante et peut être regardée comme exacte et caractéristique.

Exemple : Les résultats de l'analyse élémentaire conduisent pour le camphre à la formule empirique :



Dumas a trouvé que la densité de la vapeur de camphre était 5,5156. Comment reconnaitrons-nous si la formule est exacte au point de vue du rapport des équivalents?

La densité de la vapeur de carbone est	0,8292
» de l'hydrogène	» 0,0691
» de l'oxygène	» 1,1056

$$10 \text{ équiv. C} = 10 \text{ vol.} = 10 \times 0,8292 = 8,2922$$

$$8 \text{ équiv. H} = 16 \text{ vol.} = 16 \times 0,0691 = 1,1056$$

$$1 \text{ équiv. O} = 1 \text{ vol.} = 1 \times 1,1056 = 1,1056$$

$$10,5034$$

Cette somme 10,5034 est le double de la densité trouvée $\left(\frac{10,5034}{2} = 5,252\right)$, ce qui montre donc que le nombre relatif des équivalents est exact. — Pour savoir maintenant si la formule est aussi exacte quant au nombre absolu des équivalents, on ne pourrait le vérifier d'après la densité de la vapeur que si l'on savait combien 1 équivalent de camphre donne d'unités de volume de vapeur. Ainsi, suivant *Liebig*, ce serait 2 volumes et la formule serait $C^{10}H^8O$, tandis que *Dumas* en admet quatre, et il faut dans ce cas prendre la formule $C^{20}H^{16}O^2$.

La connaissance de la densité de la vapeur ne donne donc réellement qu'un contrôle de l'analyse, mais pas un moyen certain d'établir la formule rationnelle; et si malgré cela on l'applique à ce dernier usage, cela ne peut être que pour les substances dans lesquelles on peut, d'après certaines analogies, conclure le rapport de condensation: ainsi l'expérience nous apprend que pour les hydrates des acides volatils, pour les alcools, etc., l'équivalent correspond à 4 volumes.

Or, nous avons obtenu plus haut pour formule de l'acide benzoïque hydraté $C^{14}H^{12}O^4$: *Dumas* et *Mitscherlich* ont trouvé 4,26 pour la densité de sa vapeur.

On arrive à ce nombre en divisant par 4 la somme des poids des éléments en vapeur dans un équivalent d'acide benzoïque hydraté. En effet

14 vol. de carbone	=	11,609
12 vol. d'hydrogène	=	0,829
4 vol. d'oxygène	=	4,422
		<hr/>
		16,860
		<hr/>
		4
		= 4,215.

Hermann Kopp (*) a remarqué que, si l'équivalent d'une substance est rapporté à celui de l'hydrogène $H = 1$ et sa densité de vapeur à celle de l'air atmosphérique = 1, la division de l'équivalent par la densité de vapeur donne un des trois quotients :

28,944

14,472

7,236

(*) *Comptes rendus*, XLIV, 1547.

suivant que la formule correspond à 4, à 2 ou à 1 volume de vapeur.

28,944 correspond à une formule représentant 4 volumes

14,472 » » » 2 »

7,236 » » » 1 »

Kopp nomme ces nombres les quotients normaux. Si la densité de la vapeur n'est pas exactement connue, mais seulement approximative (donnée cependant par l'expérience), au lieu de ces nombres on en obtient qui en approchent toutefois assez.

On peut donc, si l'on connaît l'équivalent d'un corps, s'assurer si sa densité de vapeur est exacte ou non.

Ainsi *Gay-Lussac* a trouvé 1,6133 pour densité de la vapeur d'alcool éthylique, et *Dalton* 2, 1 (*).

Quel est le véritable nombre? L'équivalent de l'alcool $C^4H^6O^2 = 46$.

$$\frac{46}{2,1} = 21,9$$

$$\frac{46}{1,6155} = 28,5$$

On voit que le nombre de *Gay-Lussac* est le plus exact, car il donne le résultat qui s'approche le plus du quotient normal 28,944.

Il sera en outre facile de calculer la densité théorique de la vapeur d'une substance, quand on connaîtra son équivalent et qu'on saura à combien de volumes il correspond.

Par exemple : l'équivalent de l'acide benzoïque hydraté est 122. Divisons-le par 28,944, nous obtenons 4,215, c'est-à-dire le même nombre que donne l'expérience pour la densité de la vapeur.

Enfin au moyen de ces quotients nous pouvons calculer approximativement l'équivalent d'un corps, si nous connaissons d'une manière approchée (par l'expérience) sa densité de vapeur, et si nous savons de plus quelle est la condensation.

Par exemple : la densité de la vapeur d'éther acétique = 3,06 (*Boulay et Dumas*). Si nous multiplions par 28,944, nous aurons 88,56, tandis que l'équivalent véritable est 88.

Il nous reste maintenant à indiquer comment, d'après les données observées au § 194 A et B, on calculera cette densité de vapeur qui, on le voit, est fort utile.

Suivant A. Choisissons pour exemple l'expérience de *Dumas* pour la densité de la vapeur de camphre.

Les données immédiates de l'expérience étaient les suivantes :

(*) *Dict. de Gmélin*, IV, 530.

Température de l'air	15°,5
Pression barométrique.	742 millim.
Température du bain.	244°
Augmentation de poids du ballon.	0 ^{gr} ,708
Volume du mercure introduit dans le ballon.	295 C.C.
Air resté.	0

Nous avons trois questions à résoudre :

1. Combien pèse l'air qui remplit le ballon? (Il faut le savoir pour répondre à la deuxième question.)

2. Combien pèse la vapeur de camphre qui remplit le ballon?

3. Quel volume occuperait cette vapeur à 0° et à la pression de 760 millimètres?

La résolution de ces problèmes est facile, les calculs semblent seulement un peu longs, à cause de certaines réductions et corrections qui sont nécessaires.

1. Combien pèse l'air du ballon? .

D'après la quantité de mercure introduit, la capacité du ballon est de 295 C.C.

Ramenons à 0° et à 760 millimètres les 295 C.C. d'air qui sont à 15°,5 et à la pression de 742 millimètres.

Nous aurons, d'après le § 198 :

$$760 : 742 = 295 : x$$

$$x = 288 \text{ C.C. (vol. de l'air à } 15^{\circ},5 \text{ et à } 760 \text{ millim.)}$$

en outre :

$$\frac{288}{1 + 15,5 \times 0,00366} = \frac{288}{1,04941} = 274 \text{ C.C. (à } 0^{\circ} \text{ et à } 760 \text{ millim.)}$$

Comme 1 C.C. d'air à 0° et à 760 millimètres pèse 0^{gr},0012936, les 274 C.C. pèseront $0,0012936 \times 274$ ou 0^{gr},3544.

2. Combien pèse la vapeur?

On tare le ballon plein d'air, puis on le pèse : on a le poids p gr. Ensuite on tare le ballon plein de vapeur et on a le poids P . Cela donne :

$$\begin{aligned} \text{Poids du ballon plus la vapeur} &= P, \\ \text{Poids du ballon plus l'air} &= p. \end{aligned}$$

Donc : poids de la vapeur — poids de l'air = $P - p$,

et le poids de vapeur = $P - p$ (augmentation du poids du ballon) + poids de l'air.

$$\begin{aligned} \text{Poids de l'air dans le ballon} &= 0^{\text{gr}},35444 \\ \text{Augmentation de poids du ballon} &= 0^{\text{gr}},70800 \\ \hline \text{Poids de la vapeur} &= 1^{\text{gr}},06244 \end{aligned}$$

5. Quel est le volume qu'occuperait la vapeur à 0° et à 760 millimètres?

D'après ce qui précède, nous savons que 1^{er},06244 de vapeur occupe 295 C.C. à 244° et à la pression de 742 millimètres. Avant de faire les réductions du § 198, il faut faire les corrections suivantes :

a) 244° du thermomètre à mercure correspondent, d'après les recherches de Magnus, à 259° réels, c'est-à-dire du thermomètre à air (voir la table 6).

b) Suivant *Dulong* et *Petit*, le verre pour chaque degré se dilate de $\frac{1}{55000}$ de son volume à 0°. Le volume du ballon était donc, au moment de la fermeture, $295 + \frac{295 \times 259}{55000} = 297$ C.C.

Faisons maintenant les réductions de température et de pression. La proportion.

$$760 : 742 = 297 : x$$

donne $x = 290$ C.C. (volume de la vapeur à 760 millimètres et à 259°), et l'équation.

$$\frac{290}{1 + 259 \times 0,00366} = x$$

donne $x = 154,6$ C.C. volume de la vapeur à 0° et à 760 millimètres.

Ainsi 154,6 C.C. de vapeur de camphre à 0° et à 760 pèsent 1^{er},06244. Par conséquent 1 litre (1000 C.C.) pèse 6^{es},87218, parce que

$$154,6 : 1,06244 = 1000 : 6,87218$$

Maintenant 1 litre d'air à 0° et à 760 millimètres pèse 1^{er},2936 : par conséquent le poids spécifique de la vapeur de camphre, par rapport à l'air, est 5,31245, puisque

$$1,2936 : 6,87218 = 1 : 5,31245.$$

Suivant B. — Détermination de la densité de la vapeur d'éther suivant la méthode de A. W. Hoffmann et Wichelhaus.

Poids de l'éther.	0,0724 gram.
Chauffé à.	130°

Volume lu	49,201 C. C.
Hauteur du baromètre	754 millim.
Température de l'air	20°
Hauteur de la colonne de mercure après avoir chauffé à 100°.	500 millim.
Tension de la vapeur de mercure à 100° .	0,746 millim.

Le volume lu à 100° correspond à un nombre de centimètres cubes un peu plus grand, à cause de la dilatation du verre. Le verre se dilate de $\frac{1}{35000}$ pour 1° centigrade, dès lors les 49,201 C.C. lus correspondent en réalité à $49,201 + \frac{49,201 \times 100}{3500}$ ou 49,542 C.C.

Il faut ramener ce volume à 0°. Suivant le § 198 le volume 49,542 d'air à 100° serait à 0° $\frac{49,542}{1 + 0,003665 \times 100} = 36,108$ C.C. et toujours à la pression de l'expérience.

Cette pression est égale à la pression atmosphérique moins la hauteur du mercure à 100° soulevé dans le tube à vapeur et la tension de la vapeur de mercure à 100°

La hauteur barométrique est 754 m.m. à 20° : la ramenant à zéro elle sera $\frac{754}{1 + 0,00018 \times 20} = 751,295$ m.m., 0,00018 étant le coefficient de dilatation cubique absolu du mercure. La colonne de mercure de 500 m.m. dans le tube à vapeur est à 100° : ramenée à zéro elle sera $\frac{500}{1 + 0,00018 \times 100} = 294,695$ m.m. La force élastique du gaz sera donc : $751,295 - (294,695 + 0,746) = 455,854$ m.m. Ramenant les 36,108 C.C. à la pression 760, ils seront $36,108 \times \frac{455,854}{760} = 21,6579$ C.C.

Or 1000 C.C. d'air à 0° et à la pression 760 pèsent 1,2936 gr. Les 21,6579 pèseront $21,6579 \times 0,0012936 = 0,0280$ gr. Le poids du même volume d'éther étant 0,0724 gr., la densité de la vapeur d'éther sera $\frac{0,0724}{0,0280} = 2,586$

DEUXIÈME PARTIE

SPÉCIALITÉS

I. ANALYSE DES EAUX NATURELLES

A. ANALYSE DES EAUX DOUCES ORDINAIRES (EAUX DE SOURCE, DE FONTAINE, DE RIVIÈRE, DE FLEUVE, ETC.) (*)

§ 205.

Les substances que l'on recherche d'ordinaire pour le dosage dans l'analyse des eaux douces sont les suivantes :

a. Substances dissoutes.

α. SUBSTANCES INORGANIQUES.

Bases : Soude, ammoniaque, chaux, magnésie.

Acides et halogènes : acide sulfurique, acide azotique, acide azoteux, acide silicique, acide carbonique, chlore.

β. SUBSTANCES ORGANIQUES : acides humiques et autres matières organiques.

b. Substances en suspension : argile, etc.

Je ne m'occuperai ici que de ces matières ; si dans l'analyse on avait en vue de doser quelques autres éléments particuliers, on opérerait suivant une des méthodes indiquées dans le § 206 jusqu'au § 213.

I. L'eau à analyser est limpide.

1. Dosage du chlore. — On peut le faire soit en poids, a., soit par les liqueurs titrées, b.

a. *Analyse en poids.* — On opère sur 500 ou 1000 gr. ou C.C. (**)

(*) Voir aussi le chapitre de l'analyse qualitative.

(**) Comme le poids spécifique des eaux douces diffère peu de celui de l'eau distillée, on peut tout simplement, au moins pour les recherches ordinaires, mesurer l'eau en volumes. En prenant des nombres entiers de centimètres cubes on facilite beaucoup les calculs.

acidule avec de l'acide azotique et l'on précipite par le nitrate d'argent. On ne filtre que quand le précipité, mis à l'abri de l'action de la lumière, s'est complètement déposé (§ 141. l. a). Si la quantité de chlore est tellement petite que le sel d'argent ne produit qu'un faible trouble, il faut par évaporation réduire le volume de l'eau à $1/2$, $1/4$, $1/6$, etc., filtrer, laver le précipité et opérer sur le liquide filtré comme il est dit.

b. *Dosage volumétrique.* — On réduit à un faible volume, par évaporation, 1000 grammes ou C.C. d'eau et dans le résidu, sans le filtrer, on dose le chlore suivant le § 141. l. b. a., avec la solution d'argent et addition de chromate de potasse.

2. *Dosage de l'acide sulfurique.* — On emploie 1000 grammes ou C.C. — On acidule l'eau nettement, mais pas trop fort, avec de l'acide chlorhydrique et l'on y verse du chlorure de baryum. On filtre après dépôt complet (§ 132. l. 1.). Pour de petites quantités d'acide, on réduit l'eau acide à $1/2$, $1/4$, $1/6$ de son volume avant de verser le chlorure de baryum. — Le liquide filtré peut servir pour le dosage direct de la soude (§ 205. 7).

3. Dosage de l'acide azotique.

A. Pour doser *exactement* l'acide azotique dans les eaux naturelles, il ne convient d'appliquer parmi les procédés donnés au § 149, que ceux qui donnent des résultats exacts même en présence des matières organiques. Ce sont surtout la méthode de *Schlösing* (§ 149, II., d. γ) fondée sur la décomposition de l'acide azotique par le protochlorure de fer et celle de *Schulze* (page 443), ainsi que celle du même chimiste indiquée au § 149. II. f.

Dans le procédé de *Schulze* (page 443), exactement décrit par *Wulferd* (*), on recueille le bioxyde d'azote sur le mercure et on le mesure. Il faut pour cela une cuve profonde, contenant relativement beaucoup de mercure et une éprouvette particulière munie en haut d'un robinet en verre soudé à l'éprouvette. Les résultats obtenus dans ces conditions sont tout à fait satisfaisants. Sans rien enlever à l'exactitude de la méthode, *Tiemann* (**) l'a rendue plus pratique en remplaçant le mercure par une lessive de soude bouillie.

La méthode ainsi modifiée convient parfaitement au dosage de l'acide azotique dans les eaux. On prend l'appareil de la figure 184, qui se comprend sans explication. Le ballon A jauge environ 150 C.C. Le tube *cba*, étiré en *a* en une pointe pas trop fine, dépasse le bouchon en caoutchouc d'environ 2 centimètres dans le ballon. Le tube *efg* est coupé au contraire au ras de la face inférieure du bouchon. La partie inférieure du tube *gh* est enveloppée dans un bout de tube en caoutchouc pour la préserver de la casse. La cuve B et le tube C aussi étroit que possible et divisé en $\frac{1}{10}$ C.C. sont remplis d'une lessive de soude à 10 p. c. et qu'on a fait bouillir.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 400.

(**) *Analyse de l'eau*, par W. Kubel, 2^e édit. par F. Tiemann, 1874, 55

Dans une capsule on réduit par évaporation à 50 C.C. un volume de 100 à 300 C.C., selon les circonstances, de l'eau à essayer. On verse le contenu de la capsule dans le ballon A et on lave la capsule à plusieurs reprises avec un peu d'eau distillée qu'on reverse dans le ballon. Il importe peu que la totalité ou partie seulement du précipité, qui a pu se former pendant l'évaporation, parvienne dans le ballon.

Les tubes étant tous ouverts, on porte à l'ébullition et vers la fin de l'opération on plonge le bout du tube *efgh* dans la lessive de soude, de

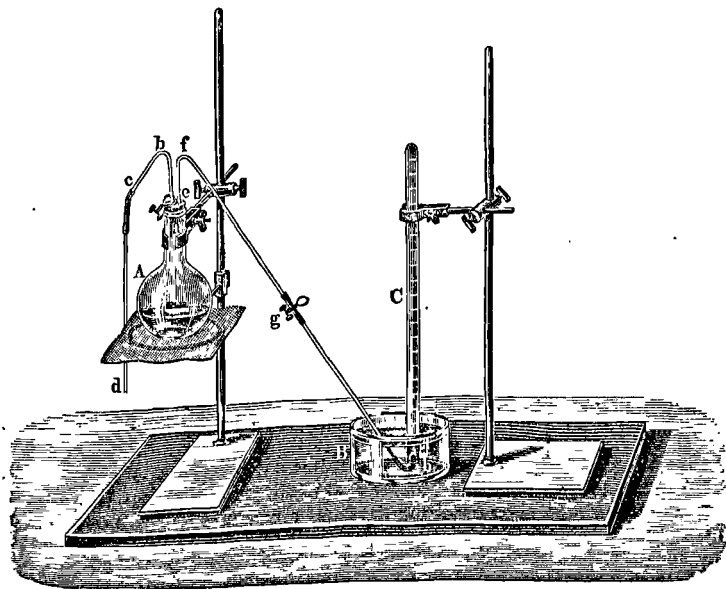


Fig. 184.

façon que la vapeur d'eau se dégage en partie au milieu du liquide alcalin. Au bout de quelques minutes on ferme en *g*, en pressant le caoutchouc avec les doigts. Si tout l'air a été chassé par la vapeur d'eau, la lessive de soude monte rapidement et on sent un léger choc contre les doigts. Dans ce cas on ferme en *g* avec une pince et on laisse la vapeur sortir par *d*. On continue l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne reste plus environ que 10 C.C. de liquide en A. On enlève la lampe, on ferme en *c* avec une pince et l'on remplit d'eau le tube *cd*. S'il restait une petite bulle d'air en *c*, on la ferait partir en pressant avec les doigts.

On place alors le tube gradué au-dessus de l'extrémité du tube *efgh*, de façon que celui-ci pénètre de 2 à 3 centimètres dans l'éprouvette. On prend un petit vase à précipité, sur lequel on a fait vers le haut deux marques

entre lesquelles il y a une capacité d'environ 20 C.C. et on le remplit jusqu'au trait supérieur d'une solution de protochlorure de fer presque saturée, renfermant de l'acide chlorhydrique libre. On remplit un second vase semblable avec de l'acide chlorhydrique concentré. Lorsque les caoutchoucs en *c* et en *g* sont aplatis par l'effet de la pression extérieure, on plonge *d* dans la solution de protochlorure de fer, on ouvre en *c* pour faire arriver dans A 15 à 20 C.C. de liquide, puis on plonge *d* dans l'acide chlorhydrique et on laisse monter ce dernier en petite quantité et par deux fois pour laver le tube *d c b a* et n'y pas laisser de chlorure de fer. On voit quelquefois apparaître en *b* une petite bulle d'acide chlorhydrique gazeux, mais elle disparaît complètement ou presque complètement quand la pression augmente à l'intérieur de l'appareil.

On chauffe maintenant le ballon A d'abord très doucement, jusqu'à ce que les tubes en caoutchouc *c* et *g* se gonflent un peu et à ce moment on remplace la pince *g* par la pression des doigts. Quand la pression du gaz est assez forte, on laisse lentement monter le bioxyde d'azote en C. A la fin on chauffe plus fort jusqu'à ce que le volume de gaz n'augmente plus en C et on retire le tube à dégagement de la lessive de soude. Il ne faut pas précipiter la fin de l'opération, afin que le gaz chlorhydrique soit bien complètement absorbé par la soude. Comme il faut pour le succès de l'analyse que les tubes en caoutchouc ferment très hermétiquement, on fera bien de les serrer contre les tubes en verre avec un fil fort. *F. Hess* (*).

On ferme maintenant le tube C avec le pouce, on y secoue le liquide emprisonné et on le porte dans une grande éprouvette à pied remplie d'eau à 15° ou 18°. On plonge C dans l'eau, et enfin on lit le volume du gaz (§ 15), en même temps qu'on note la température de l'eau et la pression atmosphérique. Après avoir ramené le volume du gaz à zéro et à la pression de 760 m.m., en tenant compte de la tension de la vapeur d'eau (§ 198), on trouve en milligrammes la quantité d'acide azotique anhydre contenu dans l'eau, en multipliant par 2,415 les C.C. de bioxyde d'azote sec à 0° et à 760 m.m.

Si une eau renferme de l'acide azoteux, celui-ci est calculé dans cette méthode en acide azotique. Alors si l'on peut doser la quantité d'acide azoteux, il faudra pour chaque équivalent d'acide azoteux retrancher du résultat total un équivalent d'acide azotique, ou pour chaque partie en poids d'acide azoteux trouvé retrancher 1,421 parties d'acide azotique.

B. Pour un dosage *approximatif* de l'acide azotique dans les eaux, on emploie ordinairement le procédé de *Marx* (**), toutefois modifié. Il repose, comme l'ancienne méthode de *Boussingault* (***), sur la décomposition de l'indigo par l'acide azotique. Mais tandis que *Boussingault* opère la réaction dans une solution chlorhydrique en chauffant, *Marx* additionne l'eau de beaucoup d'acide sulfurique concentré et utilise la chaleur développée dans le mélange. La méthode a l'avantage d'être rapide. Elle a été étudiée

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 260.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 412.

(***) *Chimie agricole et Physiologie*, II, 244, 1862.

par *H. Trommsdorff* (*), *F. Goppelsrøder* (**), *H. Struve* (***), *van Bemmen* (****), *H. Warrington* (*****), *Kubel et Tiemann* (*****), *Sulton* (*****), et d'autres encore.

Avant de décrire la manière d'opérer, telle qu'on la pratique dans mon laboratoire, je vais donner quelques-unes des remarques les plus importantes que suggèrent les travaux des chimistes cités plus haut. On verra par là que les résultats, obtenus avec la solution titrée d'indigo, ne peuvent être acceptés que dans des conditions tout à fait déterminées et ne peuvent pas être regardés comme tout à fait rigoureux.

a. Les quantités d'indigo oxydées par l'acide azotique ne restent les mêmes qu'autant que l'on opère toujours dans les mêmes conditions (dilution, température, proportion d'acide sulfurique).

b. Toutes les conditions étant les mêmes, on décompose des quantités différentes d'indigo, suivant que l'on ajoute peu à peu la solution d'indigo à l'eau contenant de l'acide azotique et additionnée d'acide sulfurique ou bien suivant qu'on en ajoute une quantité suffisante avant d'avoir mélangé l'acide sulfurique (*van Bemmen*).

c. Il faut donc faire toujours en sorte, après avoir fixé la valeur de la solution d'indigo d'après une solution d'acide azotique de richesse connue, de ne l'employer que dans les conditions mêmes où l'on a déterminé ce titre, en choisissant les circonstances où il y a le plus d'indigo oxydé.

d. Comme les produits de l'action de l'acide azotique sur l'indigo ne sont pas incolores, mais jaunes, le liquide se colore quand il commence à y avoir un excès d'indigo : d'abord il est brun pâle en l'absence de chlorures, puis il devient verdâtre avec un excès d'indigo un peu plus grand ; mais naturellement il prend des nuances différentes suivant la quantité d'acide azotique, c'est-à-dire, suivant la proportion des produits jaunes d'oxydation qui masquent ou altèrent la coloration bleue que produirait l'indigo. La quantité d'acide sulfurique ajoutée et la présence des chlorures ont aussi une influence sur la couleur du liquide, lorsque l'indigo commence à être en excès. Il n'est donc pas facile de saisir la fin de la réaction et il faut pour réussir une certaine habitude.

e. Ces circonstances amèneront donc plus ou moins d'incertitude dans les résultats, incertitude qui augmentera encore naturellement s'il y a en présence des matières organiques oxydables : car alors l'acide azotique mis en liberté agira non seulement sur l'indigo, mais encore sur ces matières organiques. — Si donc il y a des substances organiques en quantité notable, on n'aura des résultats assez approximatifs, que si on les oxyde avant de procéder au dosage de l'acide azotique, — mais si elles ne sont qu'en minime proportion, comme c'est généralement le cas avec les eaux de fon-

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 364, et IX, 371.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 3, et X, 266.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 23.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 156.

(*****) *Chem. New. des* 2 e. 9 février 1877.

(*****) *Anleitung zur Untersuchung von Wasser*, 2^e édit., 63.

(*****) *Volumetric analysis*.

taine, l'influence de ces matières organiques est si faible qu'on peut n'en pas tenir compte.

f. Si une eau renferme de l'acide azoteux, celui-ci agit aussi comme oxydant sur la solution d'indigo : si donc la proportion de cet acide n'est pas négligeable il y aura une correction à faire. Il n'y a pas d'expériences exactes indiquant à combien d'acide azotique correspond une quantité donnée d'acide azoteux dans son action sur l'indigo : *Kubel* et *Tiemann* retranchent 0,475 p. d'acide azotique pour une partie d'acide azoteux.

g. Quand les chlorures métalliques sont en aussi faible quantité que cela arrive en général dans les eaux de source, leur présence n'a pas ou a peu d'action sur la réaction finale.

Manière d'opérer.

Il faut :

a. Une dissolution d'azotate de potasse pur dans de l'eau distillée, contenant 1,8724 gr. de salpêtre par litre. Chaque centimètre cube renferme alors 1 milligramme d'acide azotique (AzO³).

b. Une dissolution de bon carmin d'indigo dans de l'eau. On détermine approximativement sa relation avec la solution de salpêtre, comme nous le dirons plus bas, et on l'étend d'eau de façon que 6 à 8 C.C. correspondent à 1 milligr. d'acide azotique.

c. De l'acide sulfurique de densité 1,842 et chimiquement pur (tout à fait exempt d'acide sulfureux, d'acide arsénieux et des divers composés oxygénés de l'azote).

d. Plusieurs ballons de 200 C.C. environ en verre mince.

e. Un petit tube gradué de 50 C.C. partagé en centimètres cubes.

f. Une burette à pince divisée en $\frac{1}{10}$ de C. C.

g. Une pipette de 25 C.C., ou à sa place une seconde burette à pince.

h. Une pipette de 5 C.C., avec division en C.C. ou en $\frac{1}{2}$ C.C.

i. Un ballon jaugé de 250 C.C.

aa. *Essai préliminaire.*

On mesure 25 C.C. de l'eau à essayer, on les verse dans un des ballons, on remplit le petit tube gradué avec de l'acide sulfurique concentré et la burette avec la solution d'indigo. On verse d'un seul coup l'acide sulfurique dans l'eau, on secoue un instant et aussitôt, sans arrêt et aussi vite que possible, on laisse couler l'indigo en agitant jusqu'à ce que le liquide soit juste verdâtre et reste avec cette nuance.

Si l'a fallu pour cela 20 C.C. d'indigo au moins, l'eau est convenable pour faire l'essai exact; dans le cas contraire, il faut ajouter à l'eau une quantité suffisante d'eau distillée et recommencer l'essai préliminaire.

bb. Essai définitif.

α . On mesure 25 C.C. de l'eau primitive ou de l'eau convenablement étendue, dans une proportion connue : on verse dans un des petits ballons, on ajoute autant de solution d'indigo qu'on en avait employé dans l'essai préliminaire, on mesure un volume d'acide sulfurique concentré égal au volume du liquide dans le ballon (eau plus solution d'indigo), on verse en un seul coup tout cet acide dans le ballon, on secoue et l'on ajoute rapidement avec la burette assez d'indigo pour que le liquide soit verdâtre et reste avec cette coloration.

β . On recommence l'essai, mais on ajoute 0,5 C.C. de solution d'indigo de moins qu'on en a employé en tout en α . On opère du reste comme en α . C'est la quantité d'indigo trouvée dans ce deuxième essai qui est la bonne et servira pour faire le calcul.

γ . D'après la valeur connue approximativement de la solution d'indigo, on calcule la quantité de la solution de salpêtre qui correspond à la solution d'indigo employée en β ., on multiplie ce nombre de centimètres cubes par 10 et l'on verse ce volume de solution de salpêtre dans un ballon jaugé de 250 C.C. qu'on achève de remplir avec de l'eau pure. En opérant comme en β ., on cherche combien il faut de solution d'indigo pour 25 C.C. de cette liqueur. Si la quantité de la dissolution d'indigo employée ne correspond pas encore assez exactement avec celle trouvée en β ., on cherche en augmentant ou en diminuant la richesse du liquide restant dans le ballon de 250 C.C. à avoir un liquide convenable pour pouvoir faire la comparaison. C'est la valeur de l'indigo ainsi obtenue que l'on prendra pour faire le calcul.

δ . Si l'eau renferme une quantité notable de matières organiques, on les décompose d'abord avec du permanganate de potasse (voir plus loin). On peut réunir ainsi le dosage de la matière organique à celui de l'acide azotique.

4. Dosage de l'acide azoteux.

On ne trouve pas d'acide azoteux dans les bonnes eaux potables; on le rencontre assez communément dans celles qui sont de moins bonne qualité et dans d'autres eaux naturelles. En général la proportion en est très faible, mais il est d'une grande importance d'en rechercher la présence pour pouvoir juger de la qualité d'une eau.

Il y a deux méthodes proposées et employées pour déterminer l'acide azoteux dans les eaux : l'une colorimétrique par comparaison fondée sur la coloration par l'iodure d'amidon et proposée par *H. Trommsdorff* (*). L'autre est basée sur la transformation de l'acide azoteux en acide azotique par le permanganate de potasse : elle a été indiquée d'abord par *Péan de Saint-Gilles* (**), plus tard elle a été soumise à un examen critique par *S. Feldhauss* (***) et enfin elle a été perfectionnée par *W. Kubel* (****)

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 358.

(**) *Comptes rendus*, 1858, XLVI, 624.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 426.

(****) *Journ. f. prakt. Chem.*, CII, 229.

surtout au point de vue de l'essai des eaux. Les deux méthodes se complètent : la première convient surtout pour essayer les eaux qui ne renferment que peu d'acide azoteux et la seconde est préférable quand il y en a davantage (plus de 1 milligr. dans 100 C.C. d'eau. *Tiemann-Kubel*).

a. *Méthode par l'iodure d'amidon*. Elle repose sur ce fait que de l'eau tout à fait exempte d'acide azoteux ne donne pas la réaction de l'iodure d'amidon, quand on l'additionne d'acide sulfurique étendu pur et d'une dissolution d'iodure de zinc et d'amidon (*), en abandonnant dans l'obscurité (**). Mais si l'eau contient de l'acide azoteux, suivant la proportion, la coloration bleue se produit plus ou moins rapidement.

Pour appliquer la méthode il faut avoir de l'eau pure (***) tout à fait exempte d'acide azoteux, de l'acide sulfurique pur, une solution d'iodure de zinc et d'empois, une solution d'azotite de potasse dont 1 C.C. renferme 0,01 milligr. d'acide azoteux (AzO_2) (****) et quatre tubes à essai portant un trait de jauge à 50 C.C. et d'un diamètre tel que ces 50 C.C. représentent une couche liquide de 15 à 16 centimètres de hauteur.

a. *Essai préliminaire*. A 50 C.C. de l'eau à essayer on ajoute 1 C.C. d'acide sulfurique étendu et 1 C.C. de la solution d'iodure de zinc et d'empois. S'il se fait de suite ou dans la première minute une coloration bleue, c'est que l'eau renferme trop d'acide azoteux pour être soumise telle quelle à l'essai, c'est-à-dire, que dans l'expérience la coloration bleue serait trop intense pour pouvoir faire la comparaison. Dans ce cas, on verse 25, 10 ou 5 C.C. de l'eau dans le tube à essai, on remplit d'eau jusqu'au trait des 50 C.C. et on recommence l'essai avec l'acide sulfurique et l'iodure de zinc. L'eau primitive ou l'eau étendue sera bonne pour l'essai définitif lorsque la coloration bleue ne sera manifeste qu'au bout de deux minutes et encore en

(*) Pour préparer la dissolution d'iodure de zinc et d'empois, on prend 5 grammes de fécule, 20 grammes de chlorure de zinc et 100 grammes d'eau : on fait bouillir, en remplaçant l'eau qui s'évapore, pendant plusieurs heures ou mieux jusqu'à ce que la pellicule d'empois qui se forme soit presque complètement dissoute : on ajoute alors 2 grammes d'iodure de zinc sec, on étend pour faire un litre et l'on filtre. La filtration se fait lentement, mais on obtient toutefois un liquide clair, qui laisse bien déposer quelques flocons au bout de quelques mois, mais qui reste tout à fait incolore dans un vase fermé conservé dans l'obscurité. (*Richter : Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 358.)

(**) Sous l'influence directe des rayons du soleil, de l'eau pure d'acide azoteux acidulée avec de l'acide sulfurique et additionnée d'iodure de zinc et d'empois donne la coloration bleue au bout de 10 minutes : à la lumière diffuse il faut quelques heures ou un jour.

(***) Si l'on n'a pas d'eau exempte d'acide azoteux on peut en préparer facilement en prenant de l'eau de fontaine aussi pure que possible, y ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique et distillant. On reçoit chaque quart du liquide qui distille dans des récipients différents et on essaie chacun avec l'iodure de zinc : on fera usage des portions qui seront reconnues pures d'acide azoteux.

(****) On la prépare en dissolvant environ 2,5 grammes d'azotite de potasse fondu dans de l'eau de façon à avoir 100 C.C. On prend 10 C.C. qu'on étend d'eau pour faire un litre. On essaie cette solution avec une dissolution de permanganate de potasse, contenant 0,3165 grammes de sel pur dans un litre (voir plus loin b. Méthode par le caméléon), et d'après cet essai, on étend d'eau de façon qu'un litre renferme 0gr,1 d'acide azoteux, par conséquent 0gr,0001 dans 1 C.C. Alors 10 C.C. de cette dissolution étendus à 100 C.C. avec de l'eau pure donnent la dissolution nécessaire pour faire la comparaison, laquelle solution contient 0,00001 gramme d'acide azoteux dans 1 C.C. — Comme la dissolution d'azotite de potasse ne conserve pas son titre, il faut le chercher de nouveau avant chaque série d'expériences.

regardant de haut en bas dans la longueur du tube à travers la colonne de liquide, placée sur un fond de papier blanc.

β. *Essai*. Dans un des ballons à essai on verse 50 C.C. de l'eau à essayer, telle qu'elle est ou convenablement étendue, puis dans le deuxième tube on verse 0,1 C.C. de la dissolution d'azotate de potasse; on en verse 0,2 C.C. dans le troisième et 0,3 C.C. dans le quatrième: on remplit ces trois tubes d'eau distillée jusqu'au trait. Dans chacun des quatre tubes on verse 1 C.C. d'acide sulfurique étendu, puis 1 C.C. de solution d'iodure de zinc, on mélange et l'on observe. Si dans l'eau qu'on essaie et dans l'un des trois autres tubes la réaction de l'empois d'amidon apparaît en même temps et se comporte de même, c'est que les deux liquides contiennent autant d'acide azoteux. Si cela n'arrivait pas, il faudrait recommencer l'essai avec d'autres liquides préparés avec de nouvelles quantités connues d'acide azoteux.

Pour comparer les intensités de coloration, on commence d'abord par regarder les tubes de haut en bas sur un fond blanc, puis quand la teinte se forme, on met les deux tubes à côté l'un de l'autre, on les incline un peu et on regarde la feuille de papier blanc à travers une couche de liquide d'égale épaisseur. S'il y a si peu d'acide azoteux que la réaction ne se produise qu'au bout de 10 à 20 minutes, on n'a pas besoin de constater s'il y a augmentation égale de la coloration, mais seulement de voir quel est le tube dans lequel la teinte bleue a apparu en même temps que dans l'eau.

Pour le calcul il n'y a qu'à se rappeler qu'il y a dans la quantité d'eau essayée autant d'acide azoteux, qu'il y en a dans le volume de la dissolution d'azotate, versée d'abord dans le tube qui offre les mêmes phases de coloration que l'eau.

b. *Méthode par le caméléon*. Avec des liquides comme les eaux naturelles, aussi étendus et renfermant presque toujours des matières organiques, on ne peut pas appliquer la méthode d'oxydation de l'acide azoteux par le permanganate de potasse, comme on le fait dans d'autres cas (*voir* § 131. 5), c'est-à-dire, qu'on ne peut pas se contenter d'ajouter le caméléon à l'eau acidulée jusqu'à coloration rouge, parce qu'il faut trop de temps pour atteindre la fin de la réaction, et alors le permanganate réagissant nécessairement sur la matière organique, le dosage de l'acide azoteux est entaché d'erreur. Le procédé modifié par *Kubel* permet toutefois d'arriver plus rapidement au but, de telle sorte que l'influence des matières organiques, toujours en si minime quantité dans les eaux de source, ne se fait pas sentir.

On prépare une dissolution de sulfate double de fer et d'ammoniaque pur, contenant 5,92 gr. de sel cristallisé pur et sec dans un litre (on dissout le sel dans le ballon jaugé d'un litre avec de l'eau bouillie et un peu d'acide sulfurique étendu): en outre on fait une dissolution équivalente de permanganate de potasse pur, c'est-à-dire telle que 10 C.C. de cette solution peroxydant juste 10 C.C. de la solution de fer, en ne donnant au liquide qu'une coloration rouge faible.

Pour opérer, on ajoute à 100 C.C. de l'eau à essayer un excès de caméléon (5, 10, 20 C.C. suivant le cas), puis 6 à 8 C.C. d'acide sulfurique pur étendu (1 : 5) et aussitôt dans ce liquide rouge de la solution du sel de fer jusqu'à décoloration: puis de nouveau du caméléon jusqu'à production de coloration rouge pâle, quand même ce ne serait que pour un temps assez court.

En retranchant de la quantité totale du caméléon employée le volume de solution de fer ajouté, la différence représente le caméléon qui a oxydé l'acide azoteux contenu dans le volume d'eau essayé. Chaque centimètre cube correspond à 0,19 milligr. d'acide azoteux.

Les expériences publiées par *Tiemann* et *Kubel* montrent qu'en opérant de cette façon les matières organiques sont sans influence.

5. Dosage de la silice, de la chaux et de la magnésie.

On évapore à siccité, le mieux dans une capsule en platine, 1000 grammes ou C.C. Après addition d'un peu d'acide chlorhydrique, on traite le résidu par l'acide chlorhydrique et l'eau, on sépare la silice par filtration et on la traite suivant le § 140. II, a. — Dans le liquide filtré on dose la magnésie et la chaux suivant le § 154. 6. a. (56).

6. Dosage du résidu total et de la soude.

a. On évapore à siccité avec précaution, dans une capsule en platine pesée, 1000 grammes ou C.C. d'eau. On commence en chauffant directement sur la lampe et l'on achève au bain-marie. On chauffe le résidu au bain d'air à 180° jusqu'à ce qu'il ne diminue plus de poids. On obtient ainsi la quantité totale des sels (avec le peu de matière organique qu'il peut y avoir).

b. Au résidu on ajoute un peu d'eau, puis avec précaution de l'acide sulfurique pur étendu en excès modéré. (Il faut couvrir la capsule pour éviter les pertes par projection.) On met la capsule sur le bain-marie. Après dix minutes on lave avec la fiole à jet la capsule en verre qui sert de couvercle, on évapore à siccité, on chasse l'acide sulfurique libre, on chauffe le résidu au rouge, en ajoutant à la fin un peu de carbonate d'ammoniaque (§ 97. 1.) et on le pèse. Il est formé de sulfate de soude, sulfate de chaux, sulfate de magnésie et un peu de silice déposée. Il ne doit pas rougir le papier bleu de tournesol humide. — En retranchant de son poids celui connu de la silice et ceux des sulfates de chaux et de magnésie correspondant aux quantités déjà trouvées de ces bases, on aura le poids de sulfate de soude renfermé dans le résidu.

7. Dosage direct de la soude.

Si l'on veut doser directement la soude, ce qu'il y a de mieux c'est de le faire suivant le § 209 dans le liquide filtré obtenu au § 205. 2 dans le dosage de l'acide sulfurique.

8. D'après les nombres obtenus de 1 à 7, ramenés à 1000 parties d'eau, on conclut de la façon suivante la quantité d'acide carbonique combiné.

On fait la somme des quantités d'acide sulfurique correspondant aux bases trouvées, on en retranche d'abord celle qu'on a mesurée directement, puis ensuite celles qui correspondent à l'acide azotique (éventuellement aussi à l'acide azoteux) et au chlore obtenus (pour 1 équivalent de chlore, 1 équivalent de SO_3). Le reste est équivalent à l'acide carbonique uni aux bases à l'état de carbonates neutres. Ainsi 40 parties d'acide sulfurique trouvées en excès représenteront 22 parties d'acide carbonique. — Pour contrôle il faudrait évaporer 1000 C.C. d'eau dans un ballon, jusqu'à réduction considérable de volume: on ajouterait un peu de teinture de tourne-

sol, puis de l'acide chlorhydrique ou azotique titré et l'on opérerait comme il est dit à la page 370. bb.

9. Contrôle.

On ajoute les quantités de soude, de chaux, de magnésie, d'acide sulfurique, d'acide azotique, d'acide silicique, d'acide carbonique et de chlore, et l'on retranche de la somme le poids d'oxygène équivalent à celui du chlore (car celui-ci se combine directement au métal et non pas à l'oxyde) et il faut que l'on retrouve un nombre sensiblement égal au poids du résidu total obtenu en 6. a. — Il ne faut pas s'attendre à avoir un *accord parfait*, car en évaporant l'eau il y a un peu de chlorure de magnésium partiellement décomposé et rendu basique, puis la silice chasse un peu d'acide carbonique : en outre le carbonate de magnésie se laisse difficilement déshydrater sans perdre de l'acide carbonique et il reste dans le résidu sous forme de carbonate basique, tandis que dans le calcul nous introduisons la quantité d'acide carbonique correspondant au sel neutre.

10. Dosage de l'acide carbonique libre.

Dans les eaux de fontaine on le fera plus commodément d'après le procédé de *Pettenkofer* § 139. γ. (page 371). On obtient ainsi la quantité d'acide carbonique que l'eau contient en plus que celle qui correspond aux carbonates neutres, par conséquent la quantité d'acide libre et de celui qui forme des bicarbonates.

11. Dosage des matières organiques.

Beaucoup d'eaux de fontaines renferment tellement de matières organiques qu'elles en sont colorées en jaune : d'autres en contiennent de très petites quantités, beaucoup en sont pour ainsi dire complètement exemptes. Le dosage exact des matières organiques n'est pas facile et la méthode suivante qu'on emploie souvent ne conduit qu'à un résultat approché. On chauffe au rouge le résidu de l'évaporation desséché à 180°, on le traite par du carbonate d'ammoniaque, on chauffe de nouveau légèrement au rouge et l'on conclut la matière organique d'après la perte de poids. Or on n'a rien de certain sur l'état où se trouve la magnésie dans le résidu desséché à 180°, et ensuite chauffé au rouge, — la silice chasse de l'acide carbonique qui n'est pas repris dans le traitement par le carbonate d'ammoniaque, etc. Cependant, comme pour l'usage des eaux il est de la plus grande importance de savoir ce qu'elles renferment de matières organiques, beaucoup de chimistes se sont occupés de cette question. On ne peut cependant pas dire encore que le but ait été atteint. *Franckland et Armstrong* (*) font bouillir pendant 2 ou 3 minutes un volume connu d'eau (1 litre) avec 30 C.G. d'une solution saturée d'acide sulfureux, 0,2 gram. de sulfite de soude et quelques gouttes d'une solution de protochlorure ou de perchlorure de fer. Si l'eau renferme beaucoup de matières organiques on réunit le ballon ou la cornue avec un tube réfrigérant redressé. On évapore ensuite à siccité dans une capsule en verre en préservant de toute poussière, on mélange ensuite avec du chromate de plomb tout à fait pur le résidu débarrassé par le traitement primitif d'acide carbonique, d'acide azotique et

(*) *Journs. of the Chem. Soc.*, VI, 77. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 488.

d'acide azoteux, on introduit le mélange dans un tube à combustion, on le recouvre d'oxyde de cuivre et de tournure de cuivre, on fait le vide dans le tube avec une pompe *Sprengel* à mercure, on opère la combustion à la manière ordinaire, d'abord très lentement : par le moyen de la pompe on fait arriver les produits de la combustion dans une éprouvette sur le mercure et dans le mélange gazeux on détermine à la manière ordinaire l'acide carbonique, le bioxyde d'azote et l'azote : on en conclut le carbone et l'azote des matières organiques.

W. Dittmar et *H. Robinson* (*), qui ont modifié la méthode *Franckland-Armstrong*, opèrent de la même façon. Pour doser le carbone et l'azote de la matière organique dans l'eau ils prennent des volumes d'eau différents : ils évaporent à siccité une portion avec addition d'acide sulfureux, l'autre avec de l'acide sulfureux et un peu de protochlorure ou de perchlorure de fer : ils opèrent d'abord dans un ballon dont le col est incliné, puis à la fin dans une capsule, en ajoutant suivant les circonstances un peu de sulfate de potasse pour augmenter le résidu : enfin ils soumettent ce dernier à l'analyse organique élémentaire pour y mesurer le carbone et l'azote. Pour le dosage du carbone on met dans le tube une spirale en argent, puis de l'oxyde de cuivre en grains. Pour absorber l'eau et l'acide sulfureux on prend un tube avec de l'acide sulfurique concentré et un peu d'acide chromique et à la suite un second tube plein de chlorure de calcium : on chauffe la spirale en argent et l'oxyde de cuivre dans un courant d'air jusqu'à ce que le gaz sortant ne trouble plus l'eau de baryte, on introduit alors dans le tube à combustion une nacelle en platine contenant le résidu de l'évaporation et l'on fait la combustion dans un courant d'oxygène. On absorbe l'acide carbonique dans un tube à chaux sodée. On dose l'azote par le procédé de *Will* et *Warentrapp* (§ 138). On mesure l'ammoniaque colorimétriquement avec le réactif de *Nesler* (voir plus bas).

F. Schulze (**), *F. Bellamy* (***) et d'autres ont aussi dosé le carbone dans le résidu de l'évaporation. On a fait différentes objections à ces méthodes (****); on a surtout fait remarquer que pendant l'évaporation des substances organiques devaient être perdues par volatilisation ou par décomposition. Néanmoins pour les eaux riches en matières organiques on obtient de cette façon des données qui ne sont pas sans valeur.

Comme ces procédés sont longs et ennuyeux à appliquer et n'ont pas pour eux la compensation de conduire complètement au but, on se contente presque toujours de chercher combien de permanganate de potasse est réduit par la matière organique et par conséquent combien il faut d'oxygène pour l'oxyder.

Des expériences comparatives faites de cette façon ont une certaine valeur : elles ne permettent cependant pas d'exprimer numériquement la proportion des matières organiques, parce que celles-ci, suivant leur na-

(*) *Chem. News*, 20 juillet 1867.

(**) *Landwirthschaftliche Versuchsstationen*, X, 516. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 494.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 163.

(****) Voir *J. A. Wanklyn*, *E. T. Chapman* et *M. H. Schmidt* (*Journ. of the Chem. Soc.* [1] VI, 152, et *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 492.) — en outre *Kubel-Tiemann* (loc. cit.).

ture, détruiront des quantités différentes de caméléon : elles n'autorisent pas non plus à conclure si l'eau est ou non nuisible à la santé, car il n'y a aucun doute qu'il y ait à ce point de vue une grande différence entre les produits organiques azotés, venant des décompositions putrides, et les substances humiques dissoutes dans les eaux.

Pour essayer d'établir une différence entre les substances organiques facilement oxydables et celles qui le sont moins, *Fleck* (*) prend une dissolution alcaline d'oxyde d'argent au lieu de permanganate de potasse. Il est certain que la quantité d'argent réduit ne permet pas davantage de tirer une conclusion sur la quantité de matière organique (**): ce sont seulement des nombres à comparer, comme avec le caméléon, et qui peuvent être des caractéristiques pour les différentes eaux. On en dirait autant des procédés de *Wanklin*, *Chapmann* et *Smidt* (***), qui proposent de tirer quelques indications sur certaines matières organiques albuminoïdes, d'après la quantité d'ammoniaque que donnerait, par son ébullition avec de l'hydrate de potasse et du permanganate, l'eau d'abord débarrassée de l'ammoniaque qu'elle peut renfermer. En opérant ainsi on n'arrive nullement au dosage quantitatif de l'azote de la matière organique, parce que par le traitement en question il n'y a que certaines substances qui abandonnent tout leur azote à l'état d'ammoniaque, tandis que pour d'autres une proportion tantôt plus grande, tantôt moindre d'azote se transforme en autres produits azotés.

La question est donc encore tout entière de savoir quelle est la méthode qui rendra les meilleurs services pour indiquer si une eau est ou non potable. Ce qui paraît dès lors de plus convenable, c'est d'offrir dans ce qui va suivre le moyen de bien connaître les différentes méthodes.

A. Méthodes basées sur la réduction du permanganate de potasse.

Il y a plus de trente ans que le permanganate de potasse a été employé par *Forchhammer* (****) pour essayer les eaux au point de vue de la matière organique et plus tard il a été repris par *E. Monnier* (*****). Le premier l'ajoutait à l'eau chaude non acidulée, le second à l'eau chaude acidulée, jusqu'à coloration rouge. Aujourd'hui on l'emploie un peu autrement. On le fait d'abord agir en excès, on ajoute de l'acide sulfurique, puis on titre jusqu'à coloration rouge faible. *H. Trommsdorff* (*****), qui a étudié avec soin la méthode de *Schulze*, fait agir le caméléon sur l'eau d'abord alcaline, et seulement à la fin sur la liqueur acide, tandis que *Kubel* (*****) ne produit l'oxydation que dans l'eau acide. Comme l'action est plus énergique dans des solutions alcalines que dans les liquides acides, on emploie généralement un peu plus de permanganate dans le procédé *Schulze-Trommsdorff*

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, N. F. IV, 364.

(**) 1 gr. de glucose précipite 0,900 gr. d'argent, — 1 gr. d'acide urique 1,285, — 1 gr. d'acide gallique 5,812 gr.

(***) *Journ. of the Chem., Soc.*, N. S. V. 591.

(****) *Institut*, 1849, 385.

(*****) *Compt. rend.*, I, 1084.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 544.

(*****) *Anl. zur Untersuchung von Wasser von Kubel u. Tiemann*, 2^e édit., 104.

que dans celui de *Kubel*, toutes choses égales d'ailleurs : mais en somme les différences sont faibles.

Je vais décrire la méthode de *Schulze-Trommsdorff*, à laquelle il faut donner la préférence.

α. Réactifs nécessaires,

a. De l'eau distillée sans action réductrice sur le caméléon, ou qui n'agit qu'à peine. On se la procure en ajoutant à l'eau que l'on va distiller un peu de permanganate de potasse cristallisé et d'hydrate de soude pur. On rejette le premier quart qui passe à la distillation. Il ne faut employer aucune matière organique (cire, caoutchouc, etc.) pour fermer les joints de l'appareil distillatoire. *Trommsdorff* ne regarde comme pouvant servir que l'eau dont 100 C.C. ne décolorent pas plus d'un C.C. de la solution de caméléon préparée en e.

b. Une lessive de soude. — On la préparera avec de la soude caustique obtenue avec le sodium. On dissout dans 2 parties de l'eau distillée (a.) une partie de la soude qu'on vient de fondre dans un creuset en argent.

c. Acide sulfurique étendu. — On mélange 3 volumes d'eau distillée pure avec 1 vol. d'acide sulfurique concentré et pur.

d. Une solution d'acide oxalique $\left(\frac{N}{100}\right)$. On dissout dans l'eau distillée de façon à faire un litre 0,63 gram. d'acide oxalique pur, cristallisé en fines aiguilles par le refroidissement brusque d'une solution chaude concentrée et desséchée à la température ordinaire sur du papier à filtre. — On peut aussi prendre 10 C.C. d'une solution normale d'acide oxalique et en faire un litre. — Les 0,63 gram. d'acide oxalique cristallisé dans un litre réduisent 0,3163 gram. de permanganate de potasse. On conserve la dissolution d'acide oxalique dans un flacon à l'émeri et dans l'obscurité.

e. Une dissolution de permanganate de potasse. — On dissout environ 0,32 gram. de permanganate cristallisé dans un litre d'eau distillée pure. Pour en fixer exactement le titre on chauffe à 60° 20 C.C. de la solution d. d'acide oxalique après addition de 2 C.C. d'acide sulfurique pur étendu, puis on verse la solution de permanganate jusqu'à coloration rouge faible permanente. On ajoute alors de l'eau, si c'est nécessaire, à la liqueur de caméléon de façon que 20 C.C. correspondent juste à 20 C.C. d'acide oxalique. 1000 C.C. de la solution de permanganate ainsi étendue renferment juste 0,3163 gram. de sel pur. — On conserve la liqueur dans l'obscurité dans des flacons à l'émeri. Pour s'en servir on fait usage de la burette de *Gay-Lussac* ou d'une burette à robinet en verre, qui est fort commode et que l'on se procure maintenant facilement et à bon marché.

β. Marche de l'essai.

On verse 100 C.C. de l'eau à essayer dans un ballon d'environ 300 C.C., on ajoute 1/2 C.C. de la lessive de soude et 10 C.C. de la solution de permanganate : on chauffe à l'ébullition que l'on maintient environ 10 minutes, on laisse refroidir à 50 ou 60°, on ajoute 5 C.C. d'acide sulfurique étendu, puis 10 C.C. de la solution $\frac{N}{100}$ d'acide oxalique. Aussitôt que le

liquide est tout à fait incolore, on y fait couler goutte à goutte en agitant de la solution de caméléon, jusqu'à coloration rouge *faible* et permanente. La quantité de permanganate employée dans ce dernier cas, qui représente la différence entre la quantité totale de caméléon et celle d'acide oxalique, représente le permanganate employé pour décomposer la matière organique contenue dans les 100 C.C. d'eau (*).

On exprime les résultats d'une façon comparable en indiquant la quantité de permanganate de potasse ou la quantité d'oxygène disponible pour l'oxydation, qu'il faut pour oxyder la matière organique de 1000 C.C. d'eau. 1 C.C. de la solution e. de permanganate renferme 0,0003163 gram. de permanganate ou 0,00008 gram. d'oxygène disponible.

Si l'a fallu pour les 100 C.C. d'eau plus de 4 C.C. de permanganate pour brûler la matière organique, il faut faire un second essai en prenant plus de permanganate et aussi proportionnellement de lessive de soude, parce que l'excès de permanganate restant non décomposé après l'ébullition doit toujours être au moins comme 2 : 1 par rapport à la quantité décomposée. — Avec les bonnes eaux de fontaine l'addition première de 10 C.C. de caméléon doit suffire, parce que 100 C.C. de ces eaux ne décolorent pas plus de 1 à 2 C.C. de permanganate de potasse.

B. Méthode fondée sur la réduction de l'oxyde d'argent.

H. Fleck (**), qui le premier a fait usage d'une solution alcaline d'azotate d'argent pour doser comparativement les matières organiques dans les eaux de fontaine, pense qu'elle est préférable à la solution de permanganate, parce que celle-ci par ébullition en présence des alcalis décompose toutes les substances organiques sans distinction, tandis que l'azotate d'argent alcalin ne réduirait que les matières pouvant avoir une influence fâcheuse. Par exemple, il ne réduit pas les acides gras et leurs sels, les acides du groupe lactique, succinique, tandis qu'il détruit les matières colorantes de la bile, les matières colorantes végétales et animales, la taurine, les mucosités vésicales, l'acide urique, l'acide tannique, l'acide gallique, les substances protéiques dissoutes, le sucre de raisin, et surtout les produits volatils des décompositions putrides. On voit que parmi les substances réduites il y en a beaucoup qui en effet rendent les eaux non potables, mais bon nombre aussi n'ont pas d'influence fâcheuse.

α. Réactifs nécessaires.

a. Une solution alcaline d'argent. — On dissout 17 grammes d'azotate d'argent dans environ 40 C.C. d'eau et l'on verse la dissolution dans un ballon jaugé d'un litre contenant déjà 48 gram. d'hydrate de soude

(*) Cela n'est toutefois exact qu'autant que l'eau ne contient pas d'acide azoteux, car celui-ci réduit aussi le permanganate. S'il y avait de l'acide azoteux, il faudrait pour une partie de cet acide trouvé retrancher 1,66 p. de permanganate solide, c'est-à-dire, 5 équivalents d'acide azoteux pour 2 de permanganate. — Si l'eau renferme de l'ammoniaque en traces appréciables, il en résultera aussi une cause d'erreur. Dans ce cas on fait bouillir l'eau pour réduire son volume aux deux tiers : on chasse ainsi l'ammoniaque, on ajoute de l'eau distillée et l'on traite alors par le caméléon. Toutefois on peut en opérant ainsi perdre de petites quantités de matière organique volatile.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.* (N. F.), IV, 364.

et 50 gram. d'hyposulfite de soude cristallisé, déjà dissous dans de l'eau. On agite, on remplit avec de l'eau jusqu'au trait de jauge, on agite de nouveau, on transvase dans un grand ballon et l'on chauffe pendant un quart d'heure à l'ébullition. Il se dépose un peu d'argent, correspondant aux matières organiques qui se trouveraient dans la solution. Au bout de 2 $\frac{1}{4}$ heures on sépare par décantation d'avec l'argent déposé. On conserve dans des flacons noirs ou noircis et à l'abri de la lumière. — Pour l'usage on prend une burette de *Gay-Lussac* ou une burette à robinet en verre.

b. Une solution d'iode de potassium. — On dissout pour faire un litre $\frac{1}{20}$ d'équivalent, soit 8,299 gram. d'iode de potassium chimiquement pur, desséché à 180°. Cette dissolution (*) précipite juste $\frac{1}{20}$ d'équivalent d'argent ou 5,5965 gram. dans une dissolution d'azotate d'argent.

c. Une petite quantité d'un mélange récemment préparé de volumes égaux de dissolutions moyennement concentrées de bichromate de potasse, d'acide chlorhydrique pur et d'empois d'amidon.

β. Manière d'opérer.

Il s'agit ici de mesurer combien d'argent sera précipité dans la solution alcaline d'argent, par les matières organiques contenues dans un litre d'eau et ayant de l'action sur le sel d'argent. On arrive à ce résultat par trois opérations : a). Détermination de la quantité d'argent dans la dissolution d'argent : — b). Traitement de l'eau à essayer par une quantité connue de la liqueur d'argent : — c). Détermination de la quantité d'argent restée en dissolution et par conséquent de la quantité réduite.

a. On mesure 10 C.C. de la solution d'argent dans un vase à précipité, on ajoute 100 C.C. d'eau distillée et on laisse couler avec une burette de la solution d'iodure de potassium jusqu'à ce qu'il y ait une trace de ce sel en excès. On trouve ce moment en essayant, lorsque la précipitation de l'iodure d'argent devient plus faible, si une goutte de la liqueur placée sur une assiette en porcelaine est aussitôt bleuie par une goutte de la liqueur à l'acide chromique et l'empois. On reconnaît le plus léger excès d'iodure de potassium, parce que l'iodure d'argent n'est décomposé qu'après un contact assez prolongé des deux gouttes. Si l'on avait déjà mis trop d'iodure de potassium on en serait quitte pour ajouter un peu de la dissolution d'argent et l'on ferait plus attention en approchant de la fin de l'opération.

b. On verse 100 C.C. de l'eau à essayer dans un vase à précipité, on ajoute 10 C.C. de la solution d'argent (**), on chauffe à l'ébullition, ce qui provoque d'ordinaire un précipité blanc de sels de chaux et de magnésie; ce précipité devient peu à peu gris, puis noir, si les matières organiques réduisent l'argent. On prolonge l'ébullition pendant 10 minutes jusqu'à ce que le précipité se dépose rapidement quand l'ébullition cesse. On remplace alors l'eau évaporée par de l'eau distillée et on laisse refroidir.

(*) *Fleck* détermine la quantité d'iode de potassium dans la dissolution en précipitant l'iode à l'état d'iodure d'argent suivant le § 143. I. a. a.

(**) Si l'addition de la liqueur d'argent donnait de suite un précipité, ce pourrait être ou du sulfure d'argent ou de l'argent métallique : le premier indiquerait de l'hydrogène sulfuré ou des sulfures métalliques dissous, le second la présence de sels de protoxyde de fer (ou peut-être de protoxyde d'étain).

c). Dans le liquide refroidi, que l'on ne sépare pas du dépôt, on mesure comme en a. l'argent encore dissous. La différence entre les centimètres cubes de la solution d'iodure de potassium trouvés en c. et en a. correspond à l'argent précipité et chaque centimètre cube représente 0,0055955 ou en nombre rond 0,0054 gram. d'argent. En multipliant l'argent trouvé par 10, on a la quantité d'argent réduit par un litre d'eau.

C. Méthodes fondées sur la transformation en ammoniacque de l'azote des substances albuminoïdes.

Comme nous l'avons déjà dit, cette méthode due à *Wanklyn, Chapman et Smith* consiste à chasser d'abord de l'eau l'ammoniacque qui s'y trouve telle, en chauffant l'eau dans un appareil distillatoire avec ou sans addition d'un alcali, puis à décomposer par le permanganate de potasse et l'hydrate de potasse les substances albuminoïdes que peut contenir l'eau et à recueillir et doser l'ammoniacque provenant de cette décomposition. On voit que le procédé donne deux résultats : d'abord l'ammoniacque qui peut se trouver dans l'eau, puis celle qui provient des matières organiques.

α. Réactifs et ustensiles nécessaires.

a. Réactif de Nessler. — On chauffe à l'ébullition en remuant 55 gram. d'iodure de potassium et 13 gram. de bichlorure de mercure dans 800 C.C. d'eau. Quand on a une solution limpide, on y ajoute goutte à goutte une solution saturée à froid de bichlorure de mercure jusqu'à ce qu'il commence à se former un précipité permanent. On met alors encore 160 gram. d'hydrate de potasse ou 120 gram. d'hydrate de soude, on fait un litre en ajoutant de l'eau, on additionne encore d'un peu de bichlorure de mercure saturé et on laisse déposer. La liqueur éclaircie a une teinte un peu jaunâtre. Il faut qu'en en mettant 2 C.C. dans 50 C.C. d'eau renfermant 0,05 milligr. d'ammoniacque, il se produise aussitôt une coloration brune jaune. On conserve dans un flacon bien bouché. Pour l'usage on prend dans un petit flacon une portion de la provision.

b. Des dissolutions de chlorhydrate d'ammoniacque de force connue. — La plus forte renferme dans 1 C.C. un milligr. de AzH_3 (on dissout pour faire un litre 3,15 gram. de chlorure d'ammonium dans de l'eau distillée). La plus faible contient 0,01 milligr. de AzH_3 dans 1 C.C. (on mêle 10 C.C. de la première solution avec 990 C.C. d'eau distillée).

c. Une solution alcaline de permanganate de potasse. — On dissout 100 gram. d'hydrate de potasse solide et 4 gram. de permanganate de potasse cristallisé dans 500 C.C. d'eau, on porte à l'ébullition que l'on maintient 15 minutes, on verse dans le ballon jaugé d'un demi-litre et après refroidissement on complète les 500 C.C. avec de l'eau.

d. Du carbonate de soude récemment calciné ou une dissolution de carbonate de soude débarrassée par l'ébullition de toutes traces d'ammoniacque.

e. De l'eau distillée exempte d'ammoniacque. — Si l'eau

distillée du laboratoire se colore quand à 50 C.C. on ajoute 2 C.C. du réactif de *Nessler*, il faut en préparer qui soit exempt d'ammoniaque. On s'en procure facilement en ajoutant une trace d'acide sulfurique étendu à l'eau qu'on redistillera.

f. Une cornue tubulée à l'émeri, qui toute remplie contient un peu plus d'un litre. On la soutient avec une forte pince à cornue et on la chauffe directement avec un large bec de gaz, sans la faire reposer sur aucun support.

g. Un grand réfrigérant de *Liebig*. — Le tube réfrigérant a 90 centim. de long et 3 centim. de diamètre. — Le col de la cornue entouré d'une bande de papier est introduit directement dans le tube réfrigérant.

h. Environ 6 éprouvettes en verre blanc de 17 centim. de hauteur et à peu près 4 centim. de diamètre. Pour s'en servir on les place sur une lame de porcelaine ou une feuille de papier blanc.

i. Des vases gradués. — Un ballon de 1/2 litre pour mesurer l'eau, une éprouvette jaugée de 50 C.C. pour la solution alcaline de permanganate de potasse, une burette pour la solution de sel ammoniac et une pipette de 2 C.C. pour le réactif de *Nessler*.

Comme presque toujours dans les laboratoires la surface des vases est couverte de poussière avec traces de sels ammoniacaux, il faut avoir soin de bien les essuyer immédiatement avant de s'en servir avec de l'eau distillée et en outre il faut une grande propreté pendant toute l'expérience.

β. Marche de l'analyse.

a. On verse 500 C.C. de l'eau à essayer dans la cornue bien lavée, solidement attachée au support et réunie au réfrigérant : puis on chauffe directement avec la flamme (*). On promène d'abord celle-ci au-dessous de la cornue et avec un linge on essuie les gouttes d'eau qui se condensent au commencement sur le verre. En chauffant de cette façon l'eau est rapidement portée à l'ébullition. On reçoit le liquide condensé dans une des éprouvettes. Lorsqu'on a recueilli 50 C.C., on remplace la première éprouvette (A) par une seconde et l'on continue la distillation jusqu'à ce qu'on ait recueilli 150 C.C. Il reste maintenant dans la cornue 300 C.C. — On interrompt un instant l'ébullition, avec un entonnoir à long tube on verse par la tubulure 50 C.C. de la solution alcaline de permanganate de potasse, on ferme la cornue et l'on recommence la distillation. S'il se produisait des soubresauts, on pourrait les empêcher en remuant un peu le contenu de la cornue. Quand on a recueilli 50 C.C. dans une première éprouvette (B. 1), on la remplace par une seconde (B. 2), puis par une troisième (B. 3) et on arrête alors la distillation.

b. Il reste maintenant à mesurer la petite quantité d'ammoniaque que

(*) Si l'eau avait une réaction acide, il faudrait avant de chauffer y ajouter un peu de carbonate de soude récemment calciné, pour mettre l'ammoniaque en liberté. Cette addition n'est pas nécessaire dans les eaux qui contiennent des carbonates alcalino-terreux, ce qui est le cas le plus général.

renferment les éprouvettes (A), (B. 1), (B. 2) et (B. 3). C'est à quoi l'on arrive par un procédé colorimétrique avec le réactif de *Nessler* (*).

Pour cela on verse avec la pipette 2 C.C. du réactif de *Nessler* dans l'éprouvette A. S'il y a de l'ammoniaque, le liquide après agitation se colore en brun rougeâtre, d'une teinte d'autant plus forte qu'il y a plus d'ammoniaque. Il s'agit maintenant d'arriver au même ton en mêlant avec de l'eau et le réactif *Nessler* un volume connu de la dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque. On verse un volume connu de la solution la plus faible de sel ammoniac (0,01 milligr. Azl³ par C.C.) dans une éprouvette bien propre, on ajoute de l'eau distillée exempte d'ammoniaque jusqu'au trait, puis 2 C.C. du réactif de *Nessler*. Après avoir agité, on place l'éprouvette avec l'éprouvette A sur un fond blanc (porcelaine ou feuille de papier) et l'on regarde de haut en bas la couleur dans les deux colonnes. Si les tons sont les mêmes le but est atteint : le contenu de l'éprouvette A renferme autant d'ammoniaque que le liquide préparé avec la solution connue de sel ammoniac. Si les tons ne sont pas les mêmes, il faut préparer une nouvelle éprouvette de comparaison, en prenant plus ou moins de la solution de sel ammoniac que la première fois.

On ne peut pas procéder en ajoutant peu à peu la solution du sel ammoniac au liquide préalablement additionné de réactif de *Nessler*. Cela produit des troubles et il n'est pas possible de comparer les teintes des dissolutions troubles. — Remarquons en outre que les liquides, qui avec le réactif de *Nessler* offrent la même coloration, ne renferment la même quantité d'ammoniaque qu'autant que ces liquides ont la même température (moyenne) (*Nessler*) (**) : enfin l'essai colorimétrique ne réussit que lorsque dans 50 C.C. de liquide la quantité d'ammoniaque est comprise entre 0,0025 millig. et 0,0500 millig.

L'ammoniaque trouvée dans le liquide de l'éprouvette A était dans l'eau à cet état, c'est-à-dire sous forme d'un sel ammoniacal. Suivant de nombreux essais de *Chapman*, *Wanklyn* et *Smith*, il suffit d'augmenter la quantité trouvée en A dans le rapport de 3 à 4 pour avoir toute l'ammoniaque renfermée dans les 500 C.C. d'eau. On évitera ainsi la peine de doser les autres portions du liquide recueilli avant l'addition de la liqueur alcaline de permanganate.

On opère avec les éprouvettes B. 1, B. 2 et B. 3 comme avec l'éprouvette A; on ajoute les quantités d'ammoniaque trouvées dans ces dernières et l'on a l'ammoniaque produite par la décomposition des substances organiques azotées. *Chapman*, *Wanklyn* et *Smith* appellent l'ammoniaque trouvée en A ammoniaque libre et celle fournie par B. 1, 2, 3 l'ammoniaque albuminoïde.

12. Dosage de l'ammoniaque.

On attribue avec raison une grande importance au dosage de l'ammoniaque dans les eaux naturelles, car une proportion notable de ce composé permet de conclure que l'eau a été souillée par des substances, qui par suite d'une putréfaction ont donné naissance à des matières azotées, dont

(*) Cette méthode de dosage de l'ammoniaque a été indiquée pour la première fois par *W. A. Miller* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 459).

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 415.

l'eau n'a pas été complètement purifiée par l'action de l'air et par la filtration à travers le sol.

On peut employer pour ce dosage bien des procédés : nous indiquerons ici les plus importants.

a. Élimination de l'ammoniaque par distillation et sa transformation en chlorure double de platine et d'ammoniaque. — Cette méthode est surtout appliquée dans les analyses d'eaux minérales et nous la décrirons au § 209.

b. Élimination de l'ammoniaque par distillation et dosage colorimétrique avec le réactif de Nessler. — Nous avons indiqué la manière d'opérer plus haut à la page 718. — Ce moyen est surtout bon pour trouver les petites quantités d'ammoniaque dans les eaux.

c. Essai colorimétrique direct avec le réactif de Nessler après précipitation de la chaux, etc. — Cette méthode, qui se recommande par sa grande simplicité et qui suffit dans la plupart des cas, n'est qu'un perfectionnement de celle de *Chapmann* (*). Elle a été indiquée par *Frankland* et *Armstrong* (**) et perfectionnée par *Hugo Trommsdorf* (**).

Dans une éprouvette on prend 300 C.C. de l'eau à essayer avec 2 C.C. d'une solution de carbonate de soude (1 p. de carbonate cristallisé et 2 p. d'eau distillée) et 1 C.C. d'une solution d'hydrate de soude (1 p. d'hydrate et 2 p. d'eau distillée) : on ferme, on secoue et on laisse déposer. En général le liquide s'éclaircit assez pour qu'on puisse en soutirer 100 C.C. Si cela n'arrivait pas, il faudrait en filtrer 100 C.C. à travers un filtre lavé. A ces 100 C.C. placés dans une éprouvette ou un tube à réaction marqué d'un trait de jauge on ajoute d'abord un C.C. de réactif de *Nessler* (page 718). S'il se forme une coloration plus que jaune, on ajoute encore un C.C. du réactif. Dans une seconde éprouvette ou un second tube de même dimension et de même verre que le premier, on verse 90 C.C. d'eau distillée bien exempte d'ammoniaque (page 718, e.), puis 0,6 C.C. de la solution de carbonate de soude et 0,5 C.C. de la solution d'hydrate de soude : on remplit jusqu'au trait et avec une pipette de 1 C.C. partagé en 1/100 C.C. on laisse couler une quantité mesurée quelconque d'une solution étendue, mais de force connue, de chlorure d'ammonium (page 718) : on ajoute 1 ou 2 C.C. de réactif de *Nessler* suivant les circonstances, on secoue et au bout de quelques minutes on compare la coloration dans les deux éprouvettes ; on achève en tout comme nous l'avons dit à la page 719, en remplissant les mêmes conditions et en prenant les mêmes précautions. Si le réactif de *Nessler* produisait dans les 100 C.C. d'eau à essayer une coloration jaune rougeâtre foncée, il faudrait prendre seulement une fraction des 100 C.C. de l'eau éclaircie ou filtrée, compléter avec de l'eau distillée les 100 C.C. et faire l'essai.

d. Précipitation de l'ammoniaque par l'iodure mercuri-potassique et dosage du mercure dans le précipité. — Co

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 478.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 479.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 356.

procédé indiqué par *Fleck* (*) convient surtout quand l'eau renferme des proportions relativement grandes d'ammoniaque. Il complète les méthodes b. et c. qui s'appliquent surtout aux eaux pauvres en ammoniaque.

Dans le procédé de *Fleck*, on précipite l'ammoniaque avec le réactif de *Nessler* à l'état d'iodure de mercure-ammonium ($\text{AzHg}^{\text{I}} + 2.\text{H}_2\text{O}$), c'est-à-dire sous forme de composé défini.

Pour pouvoir séparer facilement le précipité par filtration, il faut faire en sorte qu'il se dépose mélangé avec du carbonate de chaux ou de la magnésie hydratée : aussi, pour être certain que cela a bien lieu, on ajoute à l'eau un peu d'une solution de sulfate de magnésie. Pour doser le mercure on dissout l'iodure de mercure-ammonium dans une solution d'hyposulfite de soude et l'on mesure volumétriquement le mercure avec une solution de foie de soufre. 4 équivalents de mercure correspondent à 1 équivalent d'ammoniaque.

Il faut pour appliquer la méthode :

Le réactif de *Nessler* (page 718).

Une dissolution de sulfate de magnésie (1 : 8).

Une dissolution d'hyposulfite de soude (1 : 8).

Une dissolution titrée de foie de soufre.

Du papier de plomb (on le prépare en trempant du papier à filtre dans une dissolution d'acétate neutre de plomb (1 : 10), et le séchant; on le conserve dans un flacon bien bouché).

Pour préparer la dissolution de foie de soufre, on fond jusqu'à fusion tranquille dans un creuset en porcelaine fermé 10 grammes d'un mélange de carbonate de potasse et de soude avec 4 grammes de soufre : on dissout le sulfure refroidi dans de l'eau, on ajoute 10 grammes d'hydrate de soude et l'on étend d'eau pour faire un litre. Dans un flacon bien bouché le liquide peut se conserver des semaines entières sans altération. — Pour titrer il faut une dissolution de bichlorure de mercure de force connue. On met 1 gramme de bichlorure dans 100 C.C. d'eau. On prend 10 C.C. de cette liqueur, on y ajoute du carbonate d'ammoniaque, on dissout le précipité blanc formé dans quelques gouttes de la dissolution d'hyposulfite de soude, puis au moyen d'une burette on verse la dissolution de foie de soufre; le précipité d'abord floconneux devient peu à peu grenu, la liqueur s'éclaircit et l'on ajoute le foie de soufre jusqu'à ce qu'une goutte de liquide clair déposée sur le papier de plomb ne forme plus qu'un cercle brun pâle.

Si la liqueur de foie de soufre était trop concentrée, il faudrait l'étendre : le degré convenable est que 100 C.C. correspondent à environ 0^{sr},5 de mercure.

Pour opérer, on verse dans une éprouvette 200 C.C. de l'eau à analyser avec 0,5 C.C. de la solution de sulfate de magnésie : on y ajoute 4 C.C. de réactif de *Nessler*, on ferme l'éprouvette, on secoue et on laisse déposer. Si le précipité, au lieu d'être rouge, était jaune à cause d'une trop faible quantité d'ammoniaque, on prendrait une plus grande quantité d'eau, au moins 500 C.C. Il faudrait, bien entendu, augmenter proportionnellement la quantité de sulfate de magnésie et de réactif de *Nessler*.

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, (N. F.), V, 263.

Quand le précipité est bien déposé, on décante aussi loin que possible le liquide clair, on ramasse le précipité sur un petit filtre, et on le lave avec de l'eau froide, jusqu'à ce que le liquide qui passe n'ait plus de réaction alcaline. Bien entendu qu'il faut opérer dans une atmosphère qui ne renferme ni ammoniacque, ni hydrogène sulfuré.

On remplit avec de la solution d'hyposulfite le filtre laissé dans l'entonnoir; on dissout ainsi l'iodure de mercure-ammonium, on lave le filtre avec de l'eau froide et dans la dissolution, dont le volume doit être au moins de 100 à 150 C.C., on dose le mercure avec la solution de foie de soufre; pour 4 équivalents de mercure (400) on comptera 1 équivalent d'ammoniacque (17,04).

En comparant les méthodes b. c. et d., *Kubel et Tiemann* (*) ont obtenu des résultats généralement satisfaisants et assez concordants.

II. L'eau à analyser est trouble.

1. On en remplit un grand ballon jaugé, on le ferme avec un bouchon en verre, on laisse l'eau se clarifier à froid par le repos, on enlève le liquide clair avec un siphon autant qu'on le peut, on filtre le reste et l'on pèse le contenu du filtre après dessiccation ou calcination. Avec l'eau clarifiée on opère comme il est dit en I.

2. On remplit avec l'eau un second flacon à l'émeri, on le ferme et on laisse déposer dans l'obscurité. Quand l'eau est bien limpide, on la soutire avec précaution au moyen d'un siphon, en évitant de remuer le dépôt. On secoue le dépôt avec le peu d'eau qui reste, on verse le tout dans un petit verre à pied, on couvre avec un verre de montre et on laisse de nouveau déposer. On décante presque toute l'eau et avec un tube étroit, effilé en tube capillaire, on aspire un peu du dépôt, que l'on place sur une lame de verre pour l'examiner au microscope et chercher s'il n'y aurait pas des substances organiques (bactéries, infusoires, etc.).

Quant au calcul de l'analyse, je renvoie au § 213 : je remarquerai seulement que d'ordinaire (car il y a ici un certain arbitraire) on s'appuie sur les principes suivants :

On combine d'abord le *chlore* au sodium, et s'il en reste (ce qui est rare) on l'unit au calcium.

On combine d'abord l'*acide sulfurique* à la chaux, l'*acide azotique* à l'ammoniacque, et s'il reste de cet acide on l'unit à la chaux, si toute cette base n'est pas saturée par le chlore, auquel cas on prend la magnésie. On laisse la *silice* libre et l'on transforme le reste de la chaux et la magnésie en carbonate et en général en carbonate neutre.

Il ne faut pas oublier que les données de l'analyse qualitative nécessitent quelquefois une autre manière de calculer les résultats. Si, par exemple, l'eau évaporée a une réaction alcaline, c'est qu'il y a du carbonate de soude.

(*) *Kubel et Tiemann. Traité d'analyse des eaux*, 2^e édit., page 97.

ordinairement avec du sulfate de soude et du chlorure de sodium, parfois aussi avec de l'azotate de soude. La chaux et la magnésie sont alors complètement à l'état de carbonates.

Pour représenter les résultats, le plus commode est de les rapporter à 1000 parties en poids, ou simplement à 1 litre, attendu que la densité de l'eau de fontaine diffère à peine de celle de l'eau distillée. Je préfère cela à tout autre mode de représentation, surtout à celui de *Kubel et Tiemann* qui prennent 100000 p. d'eau, et cela parce que le litre est l'unité à laquelle tout le monde est habitué et en outre parce qu'en reculant la virgule de trois rangs à la droite, on a de suite en milligrammes le poids des substances dans un litre, ce que l'on se représente plus facilement.

APPENDICE.

MESURE DE LA DURETÉ DES EAUX.

Souvent pour les usages industriels il suffit de déterminer ce que l'on appelle la *dureté* des eaux. On entend par là la propriété que lui communique une plus ou moins grande proportion de sels de chaux ou de magnésie. Les eaux sont dites *dures* quand elles renferment beaucoup de ces sels, et *douces* si elles en contiennent peu. La *dureté totale* est celle de l'eau non bouillie, la *dureté permanente* est celle qu'elle conserve après l'ébullition et quand on a ramené son volume au volume primitif par une addition convenable d'eau distillée : enfin la *dureté temporaire* est la différence des doux.

D'après les résultats de l'analyse d'une eau on peut calculer ces différentes sortes de dureté; mais comme l'analyse complète d'une eau est toujours très longue, on a cherché à arriver plus rapidement au même but, et ce fut *Clark* (*) qui y parvint le premier. Son procédé a été modifié de bien des façons, mais le réactif qu'il a proposé le premier, la *solution de savon*, est toujours employé dans toutes les méthodes ayant pour but la mesure de la dureté des eaux. Le savon décompose les sels de chaux et ceux de magnésic, et l'on reconnaît facilement qu'il y a un léger excès de savon, à ce que le liquide agité forme une mousse persistante. Comme on ne reconnaît à cet indice rien autre chose que la décomposition complète des sels alcalino-terreux, mais qu'on ne sait pas si l'on n'a que des sels calcaires ou une quantité équivalente de sels de magnésie, le résultat obtenu avec la solution de savon est tout autre que celui fourni par une véritable analyse : il faut alors faire une convention sur la manière dont on représentera les résultats. Malheureusement on n'est pas d'accord à cet égard dans les différents pays et ce qu'on entend par degré de dureté ou degré hydrotimétrique n'est pas le même en Allemagne qu'en France ou en Angleterre.

(*) *Jahresber f. Chem.*, 1850, 698.

En *Allemagne* le degré hydrotimétrique représente les parties de *chaux* (oxyde de calcium) qui se trouvent dans 100000 parties d'eau, autrement dit les milligrammes de chaux dans 100 grammes d'eau. On compte les sels de magnésie en quantité équivalente de sels calcaires. — En *France* le degré de dureté c'est la quantité de *carbonate de chaux* (ou l'équivalent de sels magnésiens) contenue dans 100000 p. d'eau, et en *Angleterre* le *carbonate de chaux* dans 70000 p. d'eau (nombre de grains dans un gallon). Les degrés hydrométriques sont d'après cela dans les rapports suivants :

Allemands	:	Français	:	Anglais
0,56		1		0,70

On transformera les degrés allemands en degrés français en les multipliant par 1,7857 et en degrés anglais en multipliant par 1,25.

Il résulte des expériences comparatives faites par *Kubel* et *Tiemann* que la méthode de *Clark*, modifiée par *A. Faiszt* et *C. Knausz* (*) est la meilleure : il faut cependant ajouter que le procédé *Boutron* et *Boudet* et celui de *Wilson* (**) offrent certains avantages. Je me contenterai de décrire ici la première méthode.

a. Objets nécessaires.

a. Une dissolution de chlorure de baryum de force connue. — On dissout 0,523 gram. de chlorure de baryum cristallisé sec et pur (BaCl + 2. Aq.) dans de l'eau distillée, de façon à faire un litre : cela correspond à 0,120 gram. de chaux, 100 C.C. correspondent à 12 milligr. de chaux, par conséquent à 12 degrés hydrotimétriques allemands.

b. Un flacon de 200 C.C. fermé avec un bon bouchon à l'émeri et portant un trait de jauge jusqu'au point où affleurent 100 C.C. d'eau.

c. Une solution titrée de savon. — Pour préparer le savon, on ramollit au bain-marie 150 parties de savon de plomb (emplâtre de litharge simple), on y ajoute 40 p. de carbonate de potasse pur et l'on broie pour faire une masse homogène. On traite par l'alcool concentré, on laisse déposer, on filtre, on sépare par distillation l'alcool d'avec le liquide filtré et l'on sèche au bain-marie le savon qui forme le résidu (*Hugo Trommsdorff* ***).

On dissout 20 p. de ce savon de potasse dans 1000 p. d'alcool étendu à 56° ou de densité 0,9213 : — on verse 100 C.C. de la dissolution a. de chlorure de baryum dans le flacon à l'émeri b. et l'on y fait couler avec une burette la dissolution de savon, jusqu'à ce qu'en secouant fortement il se forme une couche épaisse de mousse, persistant au moins pendant *cing minutes* à la surface du liquide. On verse d'abord la solution du savon en portions assez grandes, puis à la fin goutte à goutte et l'on secoue après chaque addition. On secoue en agitant le flacon fermé de haut en bas verticalement.

(*) *Gewerbeblatt aus Württemberg*, 1852, 193. — *Chem. pharmac. Centralblatt*, 1852, 515.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXIX, 318. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 103.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 335.

Si la solution de savon était bien préparée il en faudrait moins de 45 C.C. pour les 100 C.C. de chlorure de baryum. Après avoir fait un second essai de contrôle comparatif entre la solution de savon et celle de chlorure de baryum, on étend la première avec de l'alcool à 56°, de façon que 45 C.C. soient juste suffisants pour produire la mousse persistante.

d. Le tableau suivant est établi d'après les expériences directes de *Faisz* et *Knausz*.

Solution de savon employée.	Degrés hydrotimétriques.
5,4 C.C.	0,5
5,4 »	1,0
7,4 »	1,5
9,5 »	2,0

Une différence de 1 C.C. de savon = 0,25 degré hydrotimétrique.

11,5 C.C.	2,5
15,2 »	3,0
15,1 »	3,5
17,0 »	4,0
18,9 »	4,5
20,8 »	5,0

Une différence de 1 C.C. de savon = 0,26 degré hydrotimétrique.

22,6 C.C.	5,5
24,4 »	6,0
26,2 »	6,5
28,0 »	7,0
29,8 »	7,5
31,6 »	8,0

Une différence de 1 C.C. de savon = 0,277 degré hydrotimétrique.

33,3 C.C.	8,5
35,0 »	9,0
36,7 »	9,5
38,4 »	10,0
40,1 »	10,5
41,8 »	11,0

Une différence de 1 C.C. de savon = 0,294 degré hydrotimétrique.

43,4 C.C.	11,5
45,0 »	12,0

Une différence de 1 C.C. de savon = 0,31 degré hydrotimétrique.

On voit d'après cette table que la valeur hydrotimétrique n'est pas proportionnelle à la quantité de solution de savon employée : la valeur hydrotimétrique correspondant à 1 C.C. de solution de savon augmente de haut en bas. C'est à cause de cela qu'il faut avoir cette table pour obtenir des résultats plus exacts.

β. Manière d'opérer.

aa. Détermination de la dureté totale d'une eau.

Dans un tube à essai on verse 20 C.C. de l'eau à essayer, on y ajoute environ 6 C.C. de solution de savon, on secoue et l'on observe si le liquide devient seulement opalin, ou s'il se forme un léger trouble, ou un trouble plus fort ou un véritable précipité. Suivant les indications de cet essai préliminaire on choisit la quantité d'eau convenable pour l'expérience définitive. Dans le flacon à l'émeri on versera 100 C.C. d'eau si elle est très douce, 50 C.C. plus 50 C.C. d'eau distillée si elle est moins douce, 20 C.C. plus 80 C.C. d'eau distillée si elle est dure et seulement 10 C.C. avec 90 C.C. d'eau distillée, si elle est très dure. Si dans l'essai préliminaire, en secouant dans le tube à essai, il se forme à la surface du liquide une pellicule écumeuse, c'est un signe que les sels de magnésie sont dominants et dans ce cas il est toujours nécessaire d'étendre avec beaucoup d'eau distillée.

On fait alors couler dans l'eau avec une burette la dissolution de savon, on secoue après chaque addition et l'on cesse aussitôt que la mousse caractéristique se forme d'une façon permanente. Dans ce premier essai on verse d'abord la solution de savon par portions notables et à la fin par C.C. pour arriver rapidement au but. Dans le second essai on se sert du premier résultat pour approcher de suite de la fin de l'opération et l'on achève avec rigueur en ne versant l'eau de savon que goutte à goutte.

En général on peut regarder la concentration de l'eau comme convenable lorsqu'on emploie de 20 à 45 C.C. d'eau de savon. On ne doit jamais en prendre plus de 45.

Une fois qu'on a le nombre des C.C. de la solution de savon, on trouve le degré hydrotimétrique à l'aide de la table précédente de la façon suivante :

Si le nombre C.C. de savon se trouve dans la table, par exemple 22,6, on a directement en face le degré de dureté; ici ce sera 5,5 (en supposant qu'on ait opéré directement sur 100 C.C. de l'eau à essayer). Mais si l'on a un nombre de C.C. de savon qui ne se trouve pas dans la table, on calcule facilement le degré de dureté comme il suit :

On prend le degré hydrotimétrique correspondant au plus grand nombre de C.C. de savon qui approche le plus ou moins de ceux trouvés, et l'on y ajoute le produit de la différence entre ces deux nombres de C.C. multipliée par le nombre de degrés hydrotimétriques correspondant à la différence de 1 C.C. de savon.

Voici un exemple :

Pour 100 C.C. d'eau on a trouvé 43,6 C.C. de savon : le degré hydrotimétrique sera 11,562, parce que :

45,4 C.C. de solution de savon = . . .	11,500 degrés.
43,6 — 43,4 = 0,2 qui $\times 0,31$ = . . .	0,062
Dureté réelle . . .	11,562.

Si l'on a été obligé d'étendre l'eau, il faudra naturellement augmenter le degré hydrotimétrique en proportion, par exemple, dans le rapport de 10 à 100, ou de 20 à 100, ou de 50 à 100, etc. (*).

bb. Détermination de la dureté permanente.

On porte à l'ébullition dans un ballon d'un litre 500 C.C. de l'eau ; on fait bouillir pendant une demi-heure ou une heure et l'on a soin de remplacer de temps en temps par de l'eau distillée l'eau qui se vaporise. Après le refroidissement on verse l'eau dans un flacon jaugé de 500 C.C., on lave le ballon avec un peu d'eau distillée qu'on introduit dans le flacon, on achève de remplir au trait de jauge, on secoue, on laisse déposer, on filtre à travers un filtre sec et dans 100, 50 ou 25 C.C. on mesure la dureté.

B. ANALYSE DES EAUX MINÉRALES (**).

§ 206.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer dans l'analyse qualitative, le nombre des substances à considérer, et par conséquent à doser, dans les eaux minérales, est bien plus considérable que dans les eaux douces. Nous pouvons résumer comme suit les éléments dont il faudra tenir compte :

- a. Bases : potasse, soude, lithine, cæsium, rubidium, ammoniaque, chaux, baryte, strontiane, magnésie, alumine, protoxyde de fer, protoxyde de manganèse (oxyde de zinc, protoxyde de nickel, protoxyde de cobalt, oxyde de cuivre, oxyde de thallium, oxyde de plomb, oxyde d'antimoine et parfois encore d'autres oxydes métalliques).
- b. Acides : acide sulfurique, acide phosphorique, acide silicique, acide carbonique, acide borique, acide azotique, acide azoteux, acide hyposulfureux, chlore, brome, iode, fluor, acide sulfhydrique, acide crénique et acide apocrénique, acide formique, acide propionique, etc. (acide arsénieux et acide arsénique, acide titanique).

(*) Le degré hydrotimétrique français correspond à 1 centigramme de carbonate de chaux par litre. L'hydrotimètre qu'on emploie est une burette anglaise dans laquelle 2,4 C.C. sont partagés en 23 parties, le zéro ne partant que de la 1^{re} division au-dessous du trait circulaire. On titre l'eau de savon de sorte que 22 divisions précipitent juste 40 C.C. d'une dissolution de 0,224 gr. de carbonate de chaux pur dans un litre (dissous avec HCl et évaporé à siccité) ou 0,230 gr. de chlorure de calcium pur et fondu, ou 0,549 gr. de chlorure de baryum pur cristallisé (BaCl + 2 Ag). On opère avec 40 C.C. de l'eau à essayer (dans un flacon à l'émeri jaugé) ou 20 C.C. plus 20 C.C. d'eau distillée, etc. Une fois la mousse persistante obtenue, les degrés de l'instrument donnent de suite le degré hydrotimétrique ou le nombre de centigrammes de CO₂, CaO dans un litre d'eau. Il faudrait avoir aussi une table de correction analogue à celle de *Faisst*.

(**) Voir le *Traité d'analyse qualitative*, trad. Forthomme, 5^e édit. 1875.

c. Éléments non combinés et gaz indifférents : Oxygène, azote, carbures d'hydrogène légers.

d. Matières organiques indifférentes.

Beaucoup de ces substances dominent dans la plupart des sources, surtout la soude, la chaux, la magnésie, parfois le protoxyde de fer et en outre l'acide sulfurique, l'acide carbonique, la silice, le chlore et l'acide sulfhydrique. Les autres ne se trouvent en général qu'en petites quantités et souvent même en proportions des plus minimes. Les corps que nous avons mis plus haut entre parenthèses ne se rencontrent le plus souvent que dans le résidu de l'évaporation de grandes masses d'eau, ou dans les dépôts ocreux et boueux ou bien dans les concrétions solides (*) qui se forment dans la plupart des sources minérales, là où l'air agit soit sur l'eau qui coule, soit sur celle qui est conservée dans des réservoirs.

Je partage ce qui suit en deux parties, savoir : 1° pratique de l'analyse ; 2° calcul, contrôle et représentation des résultats.

I. — PRATIQUE DE L'ANALYSE DES EAUX MINÉRALES

Le travail se divise en deux parties suivant les circonstances, l'une qui se fait à la source même, l'autre qui se fait dans le laboratoire.

A. TRAVAIL A LA SOURCE.

I. Appareils et objets nécessaires.

§ 207.

Nous donnons dans ce qui suit la liste de tout ce qu'il faut emporter à la source pour y faire les opérations convenables.

1. Une pipette ordinaire ou un tête-*vin* de 200 à 250 C.C. de capacité.
2. Quatre ballons à ébullition d'environ 500 C.C. Chacun contient environ 3 gram. d'hydrate de chaux (page 367) bien exempt d'acide carbonique ou dont on en connaît la proportion et, si l'eau minérale renferme du carbonate de soude, 1 1/2 gram. de chlorure de calcium desséché. Chaque ballon est pesé avec l'hydrate de chaux, etc., et son bouchon en caoutchouc, puis le poids est indiqué sur une étiquette. Les ballons doivent autant que possible avoir un goulot de même diamètre, afin qu'on puisse leur adapter un même bouchon traversé par des tubes, comme l'indique la figure 89, page 368.
3. Un bon thermomètre à échelle bien visible.
4. Environ 8 flacons en verre blanc de 2 à 3 litres, fermant avec de bons bouchons à l'émeri.

(*) J'ai déjà dit, dans le volume d'*Analyse qualitative*, que si l'on trouvait dans ces dépôts du plomb, du cuivre, etc., il fallait s'assurer que ces métaux ne provenaient pas des tuyaux de conduite métalliques, des robinets, etc.

5. Quatre flacons ou ballons en verre blanc de 7 litres fermés avec des bouchons à l'émeri ou en caoutchouc.
6. Une bonbonne en verre, enveloppée d'osier, comme celles dans lesquelles on expédie l'acide sulfurique : on l'aura bien lavée et rincée avec de l'eau distillée.
7. Un flacon jaugé de 1 litre et un de 1/2 litre.
8. Deux entonnoirs, un grand et un moyen.
9. Du papier à filtre de Suède.
10. Ballons, vases à précipité, lampe à alcool, éolypile (petit chalumeau à esprit de vin), chalumeau, baguettes en verre, tubes de verre, tubes de caoutchouc, limes, ciseaux, couteau, bouchons en caoutchouc et en liège, fil, etc.
11. Des réactifs et surtout les suivants : ammoniaque, acide chlorhydrique, acide acétique, azotate d'argent, chlorure de baryum, azotate d'ammoniaque, acide tannique et acide gallique (ou infusion de noix de galles), teinture de tournesol (récemment préparée), papiers réactifs.

Suivant les circonstances, il faudra encore :

- a. *Si l'eau contient de l'acide sulfhydrique ou un sulfure alcalin.*
12. Une dissolution titrée d'iode dans de l'iode de potassium. — Elle doit être très étendue; elle renfermera, pour le mieux, 0,001 gram. d'iode par C.C. On peut la préparer en ajoutant 4 vol. d'eau à 1 vol. de la dissolution de *Bunsen* (§ 146. b. γ.).
13. De l'empois d'amidon.
14. Une burette à pince et quelques pipettes.
15. Une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique ou d'arsénite de soude et même, pour parer aux éventualités, l'appareil et les réactifs indiqués à la page 670.
- b. *Si l'eau renferme beaucoup de protoxyde de fer, et s'il faut le doser (volumétriquement) à la source même.*
16. Une dissolution de permanganate de potasse. On l'étend pour les eaux fortement ferrugineuses, de façon qu'il en faille 100 C.C. pour faire passer 0,100 gram. de fer de l'état de protoxyde à celui de peroxyde. Pour des eaux plus faibles, il faut l'étendre davantage. — Si le caméléon doit être titré sur place, il faut en outre des fils de clavecin, ou une dissolution titrée d'acide oxalique (page 254), des burettes et des pipettes.
- c. *S'il faut doser dans l'eau tous les gaz dissous.*

Suivant que l'eau est pauvre ou riche en acide carbonique, on applique les méthodes décrites au § 208. 10. a. ou b. et il faut alors :

17. Les appareils décrits dans ce paragraphe.

d. *S'il faut doser les gaz qui se dégagent de la source.*

Il faut :

18. Les appareils que nous décrirons au § 208. 10 et 11.

e. *Si la source est profonde et s'il faut puiser de l'eau à diverses profondeurs.*

19. Il faut emporter l'appareil que nous indiquons page 755.

f. *S'il faut prendre la densité d'une eau très gazeuse.*

20. On emporte un ou plusieurs flacons tels que ceux qui sont représentés et décrits au § 208. 15.

II. *Pratique des opérations.*

§ 208.

1. On examine l'apparence de l'eau (couleur, limpidité, etc.). Souvent au premier aspect une eau paraît claire et cependant, en la regardant avec soin dans un grand flacon en verre blanc, on y voit flotter des flocons nombreux incolores ou colorés. — Dans ce dernier cas on laisse l'eau reposer un jour dans un endroit frais et obscur, on décante avec précaution à l'aide d'un siphon et l'on examine au microscope la nature du dépôt. On y trouvera fréquemment des infusoires, des végétaux cryptogamiques, etc. (*).

2. On regarde s'il se dégage des gaz à la source, si l'eau est mélangée de bulles gazeuses ou si elle dégage du gaz quand on l'agite dans un flacon à demi rempli.

3. On observe la saveur et l'odeur. Pour reconnaître de petites quantités de matière odorante (**), on remplit un verre à boire ou mieux encore une carafe à moitié avec l'eau, on ferme avec la main, on agite fortement et en retirant la main on sent immédiatement si quelque odeur s'est développée.

4. On essaie la réaction de l'eau avec les divers papiers réactifs (les meilleurs sont le papier de tournesol bleu et le papier très faiblement rouge) et l'on fait attention si la teinte prise par le papier bleu de tournesol ou celui de curcuma change ou non par simple dessiccation à l'air.

5. On prend la température de l'eau. Pour cela on plonge le thermomètre dans la source et on lit l'indication pendant qu'il est dans l'eau, c'est le meilleur moyen de faire l'observation. D'autres fois on plonge dans la source un grand flacon dans lequel est le thermomètre; lorsqu'il est plein on le laisse assez longtemps au milieu de l'eau, puis on le retire et l'on note l'indication du thermomètre qu'on laisse dans le flacon. — Si l'eau coule par un tuyau, on la reçoit dans un grand entonnoir en verre dont on diminue l'orifice de façon qu'il sorte autant d'eau qu'il en arrive; on plonge le thermomètre au milieu de la masse d'eau qui remplit l'entonnoir et on l'observe au bout d'un temps assez long.

(*) Voir *Schulz* : Annuaire du congrès des naturalistes du duché de Nassau, fascicule VIII, page 49.

(**) Voir la note 53 à la fin du volume.

Il faut compléter l'observation de la température en indiquant :

- a. La date;
- b. La température de l'air;
- c. En observant si la température de la source est constante pendant les diverses saisons.

6. On remplit avec l'eau les flacons 4 et 5 du § 207, ainsi que la bonbonne. Il faut ici prendre bien des précautions pour ne pas troubler l'eau de la source, en touchant avec les vases les dépôts du fond ou des parois du bassin. Si l'on ne peut pas remplir avec de l'eau limpide, il faut la filtrer dans quatre des huit petits flacons et dans les plus gros. On prend un grand entonnoir avec un filtre à plis en bon et pur papier, afin que la filtration se fasse promptement. Fréquemment on peut éviter de

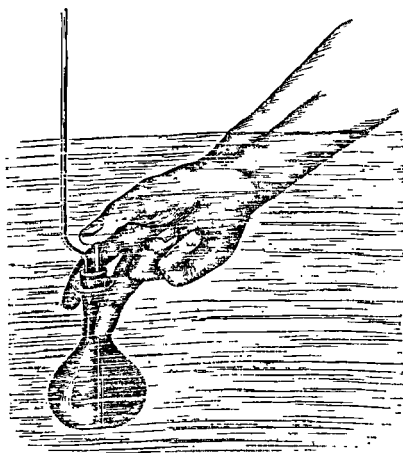


Fig. 185.

filtrer en remplissant les flacons de 6 à 7 litres, laissant reposer pendant 1 ou 2 heures et soutirant l'eau éclaircie au moyen d'un siphon dans d'autres flacons. — On ferme bien les vases et on les étiquète.

Comme il y a souvent des impuretés qui flottent sur la surface de l'eau, il est bon de plonger complètement et lentement les flacons au milieu du liquide. S'il faut éviter d'agiter l'eau de la source, on ferme le flacon ou le ballon comme il est représenté dans la figure 185. Aussitôt qu'on enlève le pouce, l'eau pénètre par l'ouverture que le doigt laisse libre, tandis que l'air s'échappe par le tube dont l'orifice est au-dessus du niveau.

Si le niveau de l'eau est à une profondeur trop grande pour qu'on puisse y plonger le bras, on fixe solidement le flacon à une perche, ou bien on le leste avec un poids et on l'attache à une corde. Pour assurer dans ce cas au flacon la position verticale, on peut employer un filet percé au centre d'un

trou à travers lequel on fait passer le col du ballon : on rabat le filet autour de la fiole, on en noue les bords au-dessous du fond en y suspendant un poids et l'on attache le col à une corde.

Pour les sources minérales profondes dont on veut analyser l'eau à diverses distances du niveau, on pourra employer l'appareil de la figure 186.

Le ballon en verre fort *a* est muni autour de son col d'une garniture en laiton *b*, bien mastiquée et portant deux tubes en laiton *c* et *d*. Le tube *c* communique par la partie inférieure avec le tube en verre *e* qui descend presque jusqu'au fond du ballon. Le tube *d*, au contraire, se termine en bas par une partie *v* (fig. 187) courte, fendue, ayant la forme d'une demi-lune qui enveloppe le tube de verre à sa partie supérieure dans l'intérieur de la garniture en laiton. Le bout du tube ne doit pas dépasser le fond supérieur de la garniture. Les tubes en laiton peuvent être fermés par les robinets *f* et *u*, dont les clefs à large ouverture sont munies de leviers *g* et *h*, qui permettent de les tourner. Si les robinets doivent être ouverts ou fermés en même temps, ce qui arrive le plus souvent, les leviers *g* et *h* sont réunis par les traverses *k* et *i*. Si dans la position de la figure les robinets sont fermés, on les ouvrira en remontant la traverse *i*. Pour ne pas se tromper on peut, aux points où les leviers sont réunis à la traverse *i*, graver les lettres *b. f.* indiquant que la traverse étant en bas il y a fermeture. Les tubes *m* et *e'* sont réunis aux robinets par les écrous *n* et *o*. Le ballon est enveloppé par un filet en soie blanche et lesté par le poids *p*. Il est soutenu par une corde *q*, munie de nœuds qui permettent de mesurer la profondeur à laquelle on descend. Les deux autres cordons *r* et *s* servent à tourner les robinets. Ces cordes sont enroulées autour d'une poulie en bois et bien marquées pour qu'on ne puisse pas les confondre.

Pour l'usage on nettoie d'abord parfaitement le flacon, on ferme les robinets et l'on descend l'appareil à la profondeur voulue. Pendant cette opération une personne dirige l'appareil, une seconde tire le cordon *r* et une troisième soutient seulement *s*, et l'on fait attention que le ballon ne tourne pas sur lui-même afin que les cordons ne s'entrelacent pas. Quand le tout est à la profondeur voulue et après avoir attendu que l'eau soit redevenue tranquille, on tire la corde *s* en lâchant *r*; la traverse *i* s'élève,

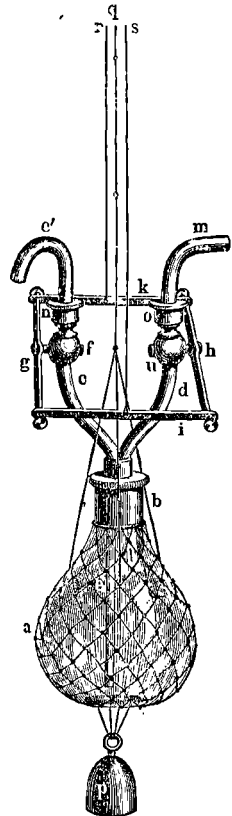


Fig. 186.



Fig. 187.

k s'abaisse et les robinets sont ouverts. L'eau pénètre par *e* tandis que l'air s'échappe par *m* en arrivant à la surface en grosses bulles; quand celles-ci cessent c'est que le remplissage est terminé. On ferme les robinets et l'on remonte l'appareil en ne faisant que soutenir *r* et *s*. Si le ballon est bien construit on le trouve complètement plein sans la moindre bulle d'air. Pour le vider on le retourne, on met l'ouverture *m* au-dessus du récipient et l'on ouvre les robinets (*).

7. Pour doser la quantité totale d'acide carbonique (**), on remplit avec de l'eau fraîche prise à la source et presque jusqu'au col, chacun des petits ballons indiqués au § 207. 2. et pesés avec leur bouchon en caoutchouc et l'hydrate de chaux ou l'hydrate de chaux et le chlorure de calcium qu'ils renferment.

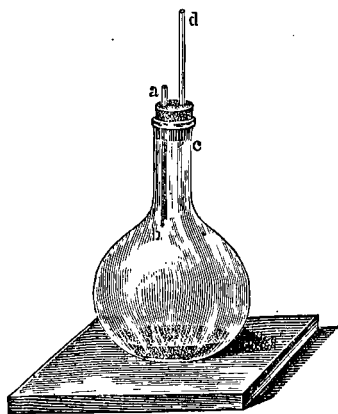


Fig. 188.

Si la source permet d'y plonger le ballon, on le ferme avec un bouchon traversé par deux tubes (fig. 188) et on le plonge dans l'eau, de façon que celle-ci entrant par le tube *a b*, l'air sorte par *c d*. — Si la source sort par un étroit trou de sonde, et qu'on n'y puisse pas introduire le ballon; on plonge seulement dans le tuyau la pipette ou le tâte-vin bien lavé avec l'eau minérale, de façon qu'il se remplisse de bas en haut: après l'avoir retiré on l'essuie rapidement à l'extérieur, et on le vide dans le ballon pesé.

Si l'eau minérale coule par un tuyau, on place tout simplement le ballon sous l'orifice d'écoulement, mais cependant pas tout à fait contre, afin de ne pas faire arriver dans le ballon l'acide carbonique gazeux, qui quelquefois se dégage avec l'eau sans être absorbé par elle.

Si l'on veut doser l'acide carbonique dans l'eau puisée à une certaine profondeur au moyen de l'appareil de la figure 186 et qui peut dans ce cas être sursaturée d'acide carbonique, l'opération est plus exacte si l'on opère sur la totalité de l'eau qui remplit le ballon *a*. Pour cela, on prend un ballon ayant environ une fois et demi la capacité de *a*, on y met une quantité plus que suffisante de chaux hydratée exempte d'acide carbonique (ou un poids connu d'hydrate de chaux dans lequel on connaît la proportion d'acide carbonique), et par précaution du chlorure de calcium pour décomposer

(*) L'appareil dont se sert *Frésenius* a les dimensions suivantes: capacité du ballon 600 C.C.; diamètre des tubes en laiton 7 millimètres; ouverture des robinets 5 millimètres; longueur des leviers 90 millimètres; longueur des traverses 105 millimètres; poids l'estant 2,5 kilogr.

(**) Voir au § 130. b. d'autres procédés de dosage de l'acide carbonique. Celui que nous indiquons ici se recommande par sa plus grande simplicité et l'emporte sur les autres en exactitude.

le carbonate de soude, s'il y en avait. Une fois le ballon retiré de la source, on dévisse les traverses *i* et *k* pour pouvoir manœuvrer les robinets séparément, on enlève aussi les ajutages *m* et *e'* et on retire les petites quantités de liquide qui se trouveraient dans les écrous au-dessus des robinets. On retourne le ballon verticalement, on introduit le tube *u* dans le ballon, on ouvre le robinet, puis ensuite lentement celui de l'ouverture *f*. Lorsqu'on a vidé environ le quart du contenu, on renferme les robinets, on bouche le ballon à analyse avec son bouchon en caoutchouc, on le fait tourner entre les doigts pour délayer la chaux et absorber l'acide carbonique qui s'est répandu dans l'espace vide. On opère de même sur les trois autres quarts de l'eau. Cela fait, pour recueillir l'acide carbonique qui s'est dégagé dans le ballon puseur, on y verse environ 50 C.C. d'eau de chaux ou d'un lait de chaux clair, on agite assez longtemps et l'on verse le liquide et l'eau de lavage dans le ballon à analyse. On ferme celui-ci et l'on ficelle le bouchon.

Il faut mesurer très exactement le contenu du ballon *a*, c'est-à-dire la quantité d'eau employée à l'analyse.

Comme la quantité d'acide carbonique libre dissous dans l'eau dépend de la pression, il faut observer au moment de l'expérience la hauteur barométrique.

8. Si la source renferme de l'acide sulfhydrique, on le dose avec la solution titrée d'iode (§ 207. 12) en opérant en tous points comme il est dit au § 148. I. a. — Si l'eau renferme des hyposulfites alcalins, il faut, bien entendu, avant de calculer l'acide sulfhydrique d'après l'iode employé, retrancher de ce dernier la quantité correspondant à l'acide hyposulfureux, qu'on aura dû doser préalablement. — Si l'on veut contrôler le dosage volumétrique par une analyse en poids, on choisira la méthode décrite au § 148. I. c. avec la solution de cuivre, ou avec la dissolution d'acide arsénieux.

Pour savoir dans l'eau minérale quelle est la partie du composé sulfuré trouvé qu'il faut calculer comme acide sulfhydrique, ou comme sulfhydrate de sulfure, ou comme sulfure, il est important de s'assurer si l'eau abandonne en tout ou en partie son composé sulfuré sous l'action d'un courant d'un gaz inerte. Pour cela on fait passer dans un volume connu de l'eau minérale un courant d'hydrogène, lavé d'abord dans une dissolution alcaline concentrée de permanganate de potasse, puis dans une lessive de potasse, en mettant l'eau dans un ballon fermé par un bouchon percé de deux trous. Dans l'un passe un tube qui amène l'hydrogène et qui plonge au fond du ballon, dans l'autre est enfoncé un tube à angle droit dont l'extrémité ne dépasse pas la face interne du bouchon. Quand le gaz qui sort ne contient plus trace d'acide sulfhydrique, ce qu'on reconnaît à ce qu'il ne décolore plus une petite quantité de dissolution d'iode d'amidon très faiblement bleuâtre (ce qui n'arrive qu'au bout de quelques heures), on cesse le courant d'hydrogène et, dans l'eau minérale ainsi traitée, on dose de nouveau le soufre, avec la solution d'iode ou celle de cuivre ou celle d'acide arsénieux. Il faut faire agir l'hydrogène dans un lieu froid et à l'ombre. — L'emploi d'une pompe à air accélère considérablement le départ de l'acide sulfhydrique.

Le sulfure, qui dans ces circonstances reste dissous dans l'eau, se trouvait dans l'eau minérale, lorsqu'il y a aussi de l'acide sulfhydrique, à l'état de sulphydrate de sulfure. Ce moyen, ainsi que celui employé par *W. B. et E. Rogers* (*), convient fort bien pour résoudre la question avec les eaux qui ne renferment que de l'acide sulfhydrique libre ou presque que de cet acide et pas d'hyposulfites (**); mais il est sans valeur lorsqu'avec des sulfures ou des sulphydrates de sulfure il y a, comme cela arrive souvent, des hyposulfites.

Dans ce dernier cas on dose d'abord ensemble le soufre combiné à l'hydrogène ou aux métaux, en employant de préférence une dissolution de cadmium, parce qu'elle est aussi sensible que celle de tout autre métal (Exempt. analyt., n° 104) et de plus elle n'est pas attaquée par l'hyposulfite de soude. Toutefois il ne faut pas peser immédiatement le sulfure de cadmium, parce qu'il retient facilement du chlorure de cadmium (Exempt. analyt., n° 105), mais on dose le soufre qu'il contient suivant le § 148. II. A. 1 ou 2. Ensuite dans une nouvelle quantité d'eau on chasse l'acide sulfhydrique libre, puis ensuite celui combiné au sulfure à l'état de sulphydrate, on les dose tous deux en recueillant les gaz expulsés dans une dissolution d'argent ammoniacale et l'on trouve enfin par différence (s'il n'y a pas de bisulfure) le soufre combiné à l'état de monosulfure.

On peut aussi appliquer la méthode que *Simmler* (***) a employée dans les analyses de l'eau minérale de Stachelberger, analyses qu'il a faites avec le plus grand soin. On chasse d'abord l'acide sulfhydrique libre au moyen de l'hydrogène et en s'aidant d'une pompe pneumatique, puis, dans l'eau ainsi débarrassée d'hydrogène sulfuré, on verse une solution de sulfate de protoxyde de manganèse au moyen d'un tube à entonnoir et l'on chasse l'acide sulfhydrique mis par là en liberté (qui était comme sulfacide uni au sulfure métallique).

On sépare le sulfure de manganèse par filtration, on ajoute du nitrate neutre d'argent au liquide chaud; il se forme, autant toutefois qu'il y a un hyposulfite, un précipité qui renferme du sulfure d'argent et en général du chlorure d'argent. On filtre, on enlève le chlorure avec l'ammoniaque, on dissout le sulfure d'argent lavé dans l'acide azotique, on dose l'argent à l'état de chlorure et l'on conclut l'acide hyposulfureux, voir § 169 (254). Il n'est pas nécessaire, bien entendu, de traiter le sulfure d'argent à la source.

Dans le sulfure de manganèse recueilli sur le filtre on a le soufre combiné au métal à l'état de monosulfure; mais si l'eau renfermait un bisulfure (ce qui lui donne une teinte jaunâtre quand elle est en grande masse), le sulfure de manganèse serait mélangé au soufre rendu libre par le changement du bisulfure en monosulfure: en traitant par l'acide chlorhydrique, le soufre libre reste non attaqué.

Je n'en dirai pas davantage sur ce procédé, en renvoyant au travail

(*) *Journ. f. pract. Chem.*, LXIV, 123.

(**) Voir mes analyses des eaux minérales de Weilbach (*Journ. f. pract. Chem.*, LXX, 8), et celle de la fontaine anti-dartreuse de Francfort-sur-le-Mein (*Jahresber. d. physik. Vereins für 1873-1874*, 6934).

(***) *Journ. f. pract. Chem.*, LXI, 27.

original où *Simmler* a parfaitement décrit sa méthode et ses appareils.

9. Si l'eau renferme du carbonate de protoxyde de fer en quantité un peu notable, l'addition de l'acide tannique ou gallique produit une coloration violette foncée et l'on dose le protoxyde de fer avec la solution étendue de permanganate de potasse (§ 207. 16). On prend pour cela 300 C. C. d'eau. On fait l'essai dans un vase en verre blanc, placé au-dessus d'une feuille de papier blanc. Il faut avant additionner l'eau d'un peu d'acide sulfurique.

On fera plusieurs essais, jusqu'à ce que l'on ait des résultats suffisamment constants (*). Si l'eau répand l'odeur de l'acide sulfhydrique ou si elle contient des matières organiques, ce procédé ne peut plus s'appliquer (**). — Si l'eau est riche en chlorures métalliques, les résultats seront trop élevés, d'après ce que nous avons dit à la page 236, si l'on n'a pas soin de prendre toutes les précautions que nous indiquons (**).

10. S'il faut doser tous les gaz dissous dans l'eau,

a). et s'il s'agit d'une eau *pauvre en acide carbonique*, on en remplit d'abord un ballon complètement, comme le montre la figure 189. Pour cela on plonge le ballon rempli de l'eau minérale dans la couche de la source que l'on veut explorer, soit en attachant le ballon à une perche, soit en le lestant avec un poids ; au moyen d'un tube en gutta-percha *a*, qui plonge au fond du ballon, on aspire tout le liquide de façon à le remplacer par

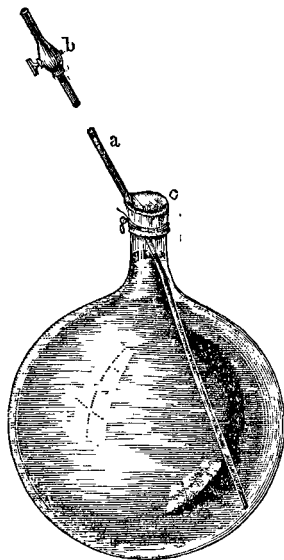


Fig. 189.

(*) Il est surtout fort important d'opérer rapidement si l'on veut savoir combien l'eau perd de protoxyde de fer depuis la source jusque dans les réservoirs ou dans les bains ou bien lorsqu'on la conserve plus ou moins longtemps dans des cruchons. — Les dosages de fer, que j'ai faits de cette façon dans les sources de Schwalbach, s'accordent presque complètement avec les résultats des analyses en poids. — Ce procédé rend surtout de grands services, quand il s'agit de rassembler les eaux de sources ferrugineuses, parce que l'on peut de suite et sur les lieux mêmes essayer chaque petite source avec assez d'exactitude.

(**) Lorsqu'il n'y a que de l'acide sulfhydrique avec du protoxyde de fer, on pourrait modifier le procédé de la façon suivante ; toutefois je n'ai pas essayé : on détermine d'abord quelle est la quantité d'une dissolution d'iode qui correspond à un volume donné d'une solution de permanganate de potasse, quant à leur action sur un volume égal d'une dissolution aqueuse très étendue d'acide sulfhydrique. On traite 500 C.C. de l'eau minérale par la solution d'iode, puis 500 C.C. par le caméléon. Le premier essai donnera l'acide sulfhydrique, le second donnera le fer quand on en aura retranché le volume de caméléon correspondant à la quantité de solution d'iode trouvée nécessaire pour décomposer l'acide sulfhydrique.

(***) L'odeur particulière, que l'on remarque parfois en essayant avec le permanganate de

d'autre eau prise ainsi au milieu de la masse. Pour empêcher l'eau de refluer quand on cesse d'aspirer, on ferme le robinet *b*, ou bien on adapte au tube en gutta un bout de tube en caoutchouc que l'on pince avec les doigts. Le ballon est fermé avec une lame de caoutchouc vulcanisé *c*, qui fait soupape. Une fois le remplissage achevé on retire le vase de la source.

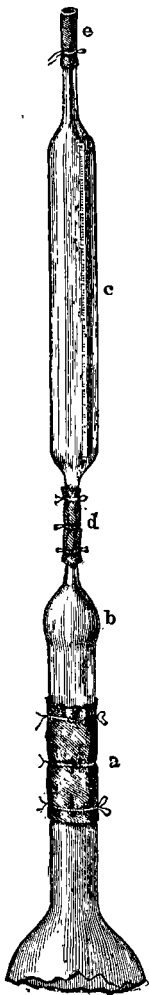


Fig. 190.

ferme celle-ci, on détache le tube *c* du tube *b* et en plongeant l'extrémité *e*

Cela fait, on réunit rapidement le ballon à un robinet en caoutchouc *a* (*) (fig. 190), que l'on remplit d'eau bouillie et l'on ferme (*R. Bunsen* **).

Si l'eau minérale coule d'un tuyau, on adapte à celui-ci un tube en caoutchouc qu'on fait plonger au fond du ballon, on laisse couler l'eau longtemps et l'on ferme enfin avec la fermeture précédente en caoutchouc.

Ensuite on réunit l'autre extrémité du robinet *a* avec le tube *b*, dans lequel on met un peu d'eau, et l'on adapte à ce dernier un tube divisé *c*, encore à l'aide d'un robinet en caoutchouc *d* semblable à *a*. Ce tube doit pouvoir contenir au moins $1 \frac{1}{2}$ fois le volume du gaz dissous dans l'eau, mesuré froid et à la pression ordinaire. Si donc on voulait appliquer cette méthode à de l'eau chargée d'acide carbonique, il faudrait, d'après la capacité ordinaire du tube *c*, prendre une si faible quantité d'eau, qu'on ne pourrait pas doser les autres gaz dissous avec l'acide carbonique.

On incline maintenant l'appareil de façon qu'il arrive un peu d'eau dans la boule *b* et l'on fait bouillir, en ayant soin que le robinet *a* soit fermé et *d* ouvert, jusqu'à ce que tout l'air atmosphérique soit chassé et remplacé par de la vapeur d'eau : alors on ferme le tube en caoutchouc *e* avec une ligature ou une pince à vis. Quand tout est froid on ouvre le robinet *a*. L'eau du ballon se met aussitôt à bouillir et son gaz se répand dans l'espace vide. On chauffe pendant environ $1 \frac{1}{2}$ heure, en ne dépassant pas une température de 90° . De cette façon l'eau se maintient en ébullition constante et tout le gaz se dégage. On chauffe maintenant un peu plus fort jusqu'à ce que, par suite de l'expansion de la vapeur, l'eau bouillie s'élève jusqu'à la ligature *d*. A ce moment on

potasse des eaux salines acidulées, provient souvent du brome ou du chlorure de brome. Dans les essais des eaux de la source Elisabeth, à Hombourg, j'ai senti très nettement cette odeur de brome.

(*) Voir page 605, en bas.

(**) *Méthode gazométrique*, p. 117.

sous le mercure on ouvre la ligature *e* pour pouvoir mesurer le volume du gaz à l'aide des divisions du tube : on note bien entendu la hauteur barométrique, la température et le niveau du mercure dans le tube *c* (*Bunsen*)^(*). Si l'on n'avait pas de tube divisé on pourrait opérer de même, seulement il faudrait connaître le volume du tube. La ligature étant déliée, on ferait en sorte que le niveau intérieur fût le même que le niveau extérieur et l'on fermerait de nouveau l'extrémité *e* : on ferait couler dans un vase jaugé le mercure qui serait dans le tube afin d'en connaître le volume, qu'on retrancherait du volume total et la différence serait le volume du gaz à mesurer.

Comme on ne peut guère avoir sous la main à la source même tout ce qu'il faut pour analyser le gaz expulsé de l'eau, il vaut mieux le transporter au laboratoire dans des tubes fermés à la lampe. A cet effet, on remplace le tube *c* par d'autres semblables mais non divisés et qui aux extrémités sont assez étirés pour qu'on puisse facilement les fermer à la lampe. On

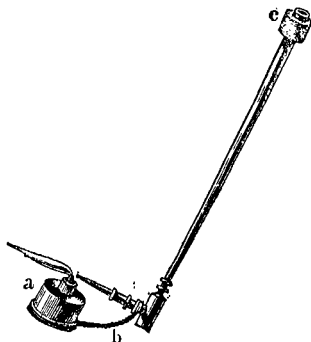


Fig. 191.

opère comme plus haut et après l'ébullition complète de l'eau et la fermeture du tube *d*, on fond les extrémités du tube soit avec un chalumeau disposé comme dans la figure 191 (**), soit avec un éolypile. Il est bon de remplir ainsi deux ou trois tubes. Comme la proportion entre la quantité totale de gaz et le volume de l'eau est connue par la première expérience, il importe peu que les tubes destinés au transport contiennent ou non tout le gaz expulsé et qu'il en reste dans la boule *b*.

On peut prendre d'autres méthodes que celles de *Bunsen*.

Lothar Meyer se sert de l'appareil (***) de *Ludwig*, basé sur le vide de *Toricelli*, modifié par lui et décrit par *Nawrocki* (****). Il s'en est servi pour analyser l'eau des thermes de Landeck (*****).

Herbert Mc. Leod (*****) chauffe en ajoutant l'action de la pompe à mercure de *Sprengel*.

L'application de ces méthodes donne de très bons résultats, mais elle exige des appareils compliqués.

b). Comme nous l'avons dit, ce procédé ne peut pas convenir pour les eaux riches en acide carbonique. Dans ce cas l'acide carbonique, qui se

(*) *Méthode gazométrique*, p. 18.

(**) *a* est une petite lampe ne contenant qu'environ 5 grammes d'huile : elle est rattachée au chalumeau par un anneau et un fil métallique flexible *b*, qui permet de donner à la lampe la direction convenable pour avoir un bon dard. On tient le chalumeau entre les dents à l'aide du bouchon *c*.

*** *Setschenov*, *Wiener Sitz.-Ber.* XXXVI, 295. — *Schaeffer*, *id.*, XLI, 589.

**** *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 120.

***** *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 256.

***** *Journ. of the Chem. Soc.* [II], VII, 507. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 564.

dégagera en grande quantité, entrainera le gaz et rendra inutile l'emploi du vide. Avec de pareilles eaux, j'opère de la façon suivante : on remplit d'abord avec l'eau minérale, comme nous l'avons déjà dit, un ballon d'environ 500 C. C., on le ferme sous l'eau avec un bouchon en caoutchouc percé d'un trou, et à travers ce trou rempli d'eau on fait passer un tube abducteur rempli lui-même d'eau distillée. Ce tube abducteur est d'abord courbé à angle droit, puis à angle obtus vers le bas, et l'extrémité est recourbée un peu vers le haut. On peut donc remplir sans peine les ballons et les



Fig. 192.

tubes abducteurs. On place le ballon sur une toile métallique au-dessus de la lampe, on plonge l'extrémité du tube abducteur dans une capsule contenant de la lessive de potasse bouillie de densité 1,27 et au-dessous de l'ouverture d'un tube également plein de potasse bouillie et ayant la disposition indiquée dans la figure 192. La partie *a* a environ 5 C. C. Sur la partie *b* on colle extérieurement, avant d'opérer, une bande de papier portant une petite échelle qui fera connaître en centimètres cubes le volume de cette portion du tube. On pourra faire rapidement et facilement cette échelle en laissant couler de l'eau à l'aide d'une burette à pince dans le tube retourné jusqu'à ce qu'on arrive à la partie calibrée : alors on laisse couler jusqu'à un nombre entier de centimètres cubes, on marque le niveau, on verse un nouveau centimètre cube, on marque de nouveau et ainsi de suite. Tout étant ainsi disposé on chauffe lentement le ballon. L'acide carbonique est absorbé par la potasse et les autres gaz se rassemblent dans la partie *a*. Peu à peu on porte à l'ébullition que l'on maintient jusqu'à ce que le volume du gaz n'augmente plus. On enlève le tube abducteur, et après refroidissement on mesure le volume du gaz en ne négligeant ni la température, ni la pression : on sépare la partie *a* en fondant le verre à l'étranglement et on la conserve pour les analyses ultérieures du laboratoire. — Si le gaz chassé par une seule opération ne suffisait pas pour remplir le tube jusqu'aux divisions, on y ferait arriver celui fourni par une nouvelle quantité d'eau traitée de la même façon. — Il sera bon de remplir deux tubes. Dans cette méthode il y a une cause d'erreur, en ce sens qu'on ne connaît pas exactement le volume d'eau qui fournit le gaz, attendu qu'en chauffant une partie de l'eau passe dans le tube avant d'avoir abandonné son gaz : il est vrai qu'elle est fortement chauffée, mais pas assez cependant pour qu'on soit certain qu'elle est tout à fait dépouillée des

gaz dissous ; en outre on ne connaît pas exactement la tension de la vapeur d'eau émise par la solution alcaline. Toutefois ces incertitudes sont moins préjudiciables que celles provenant de l'application de la méthode *a*. à une eau riche en acide carbonique, car alors le volume du gaz non absorbé par la potasse est si faible qu'on peut à peine le mesurer.

11. Si l'on veut connaître exactement la nature des gaz qui se dégagent librement de la source, on les recueille dans des tubes d'environ 50 à 60 C. C. On les réunit soit avec un tube en caoutchouc, soit avec un bouchon à un

entonnoir, ainsi qu'on le voit dans la figure 193. En *a* les tubes sont étirés de façon à n'avoir que la grosseur d'un fétu de paille. Si l'on voulait recueillir de grandes quantités de gaz, on ferait usage d'une fiole à médecine (fig. 194) à col rétréci. Après avoir rempli les tubes ou les fioles avec de l'eau minérale, on les réunit à l'entonnoir et on plonge l'appareil dans la source, l'ouverture de l'entonnoir étant tournée vers le haut. A l'aide d'un tube étroit qui plonge au fond du tube ou de la fiole on aspire l'eau, dont on les a remplis au contact de l'air, jusqu'à ce que l'on soit certain que maintenant tout est plein d'eau telle qu'elle est dans la source même. On retourne l'appareil sous l'eau et on laisse monter le gaz de la source dans l'entonnoir. Si les bulles gazeuses s'arrêtaient dans le col de l'entonnoir ou dans la partie étranglée du tube, il suffirait, pour les faire monter, de frapper légèrement les bords de l'entonnoir contre un corps solide.

On laisse arriver assez de gaz pour remplir le petit tube et le col de l'entonnoir, on glisse sous celui-ci une capsule, on retire le tout de la source, on chauffe légèrement la partie rétrécie du tube ou de la fiole pour chasser

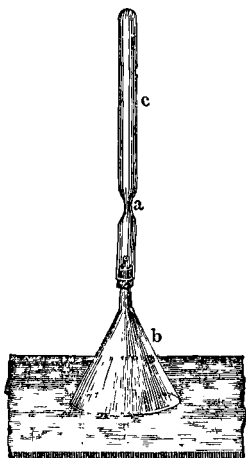


Fig. 193.

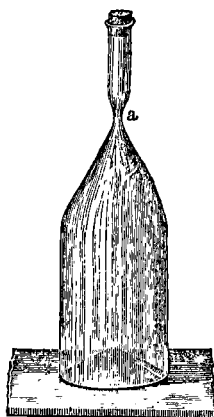


Fig. 194.

l'humidité et l'on ferme à la lampe. Comme le niveau de l'eau dans l'appareil est au-dessus du niveau dans la capsule, la pression intérieure est moindre que la pression atmosphérique et l'on n'a pas à craindre de boursouffler en fondant le verre. Il est bon de préparer ainsi plusieurs tubes ou plusieurs fioles (*R. Bunsen* *).

Si la disposition de la source ne permet pas d'opérer ainsi, on se sert d'un entonnoir lesté avec un cercle en plomb *c* (fig. 195), qu'on descend dans la source au moyen d'une corde (*R. Bunsen* **). On réunit le bec de

(*) *Méthode gazométrique*, page 5.(**) *Méthode gazométrique*, page 5.

l'entonnoir au moyen d'un tube en caoutchouc avec le tube en-étain *ab* et celui-ci avec les petits tubes de verre *c, c, c*. Lorsqu'après avoir aspiré l'air on a rempli l'entonnoir avec de l'eau jusqu'au robinet *b*, on laisse arriver le gaz sous l'entonnoir jusqu'à ce qu'il se trouve sous une pression supérieure à la pression atmosphérique. On ouvre alors le robinet *b* et on laisse passer le gaz à travers les tubes *c, c, c*, jusqu'à ce qu'on soit assuré

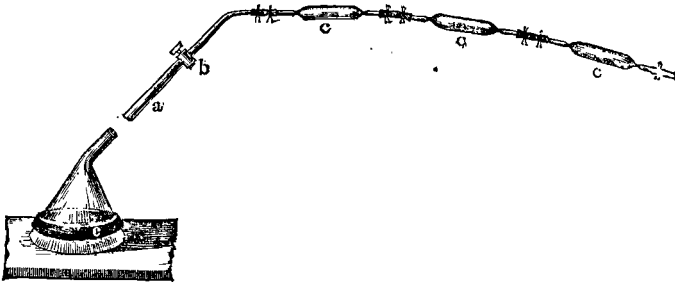


Fig. 195.

que tout l'air atmosphérique a été chassé. Ces tubes, qui ont une capacité d'environ 40 à 60 C.C., ont les deux extrémités effilées et sont réunis par des tubes en caoutchouc, de façon qu'on peut en remplir deux ou trois à la fois. Quand ils sont pleins, on les chauffe légèrement et l'on ferme le premier et le dernier caoutchouc en les pressant soit entre les doigts, soit avec une pince à vis, puis enfin, quand la température est assez abaissée pour que la pression extérieure dépasse un peu la pression intérieure, on les ferme à la lampe l'un après l'autre.

Avec les eaux aigrelettes, la quantité d'acide carbonique qui se dégage de la source domine souvent tellement celle des autres gaz, qu'il faut remplir un grand nombre de tubes pour qu'après l'absorption par la potasse il reste une quantité des autres gaz (azote, gaz des marais, oxygène) suffisante pour qu'on en puisse faire l'analyse. — Dans ce cas, je préfère déterminer d'abord à la source même la proportion entre les gaz absorbables par la potasse et ceux qui ne le sont pas, et d'autre part ne recueillir que les gaz non absorbables, et les rassembler dans les tubes fermés pour les analyser plus tard.

Pour atteindre le premier but, on remplit d'eau minérale une éprouvette graduée de 20 à 30 millimètres de diamètre et contenant de 200 à 300 C.C. On a soin de remplacer d'abord la première eau de remplissage par de l'autre qu'on fait arriver par aspiration à l'aide d'un tube de verre. On retourne l'éprouvette soit dans le bassin de la source, soit dans une capsule remplie de l'eau minérale. On laisse l'éprouvette se remplir *complètement* du gaz : on la retire de la source à l'aide d'une capsule en porcelaine remplie d'eau, on enlève presque complètement cette dernière avec une pipette, on la remplace par une lessive de potasse bouillie et l'on agite un peu l'éprouvette pour favoriser l'absorption. Puis on lit le volume du gaz

non absorbé en notant la température et la pression. Dans certaines sources, même avec des grandes éprouvettes, on ne peut mesurer le résidu gazeux que quand la partie supérieure du récipient est rétrécie, comme dans la figure 196.

Pour ne recueillir que les gaz non absorbables, je me sers toujours de l'entonnoir auquel sont adaptées un tube en caoutchouc et un tube abducteur. Ce dernier plonge dans une capsule en porcelaine remplie d'une lessive de potasse bouillie et sous un petit tube de la forme de la figure 197 : on a eu soin de munir d'une pince le tube en caoutchouc auquel est relié le tube abducteur. Quand on juge que le gaz venant de l'entonnoir est complètement exempt d'air atmosphérique, on plonge le bout du tube abducteur sous le tube de la figure 197 et en réglant convenablement la pince on ne laisse arriver que des bulles de gaz. Comme elles sont presque complètement absorbées, il faudra nécessairement longtemps pour que le tube se remplisse jusqu'en *a*, et qu'on puisse le fermer.

12. Si la source contient de l'acide sulfhydrique, on prend un assez gros ballon dont le col est légèrement étiré, on le remplit d'eau minérale, on adapte au col un morceau d'un large tube en caoutchouc nettoyé avec de la lessive de soude et muni d'une forte pince : à l'autre bout on fixe un entonnoir qu'on remplit également d'eau, on renverse le tout au-dessous de la surface de l'eau et on recueille les gaz. Quand le ballon est rempli, on le ferme avec la pince, on retourne le ballon et l'on y introduit une suffisante quantité d'une solution ammoniacale de bichlorure de cuivre : on ferme de nouveau, on agite, on laisse reposer : puis on recueille le sulfure de cuivre sur un filtre et l'on en déduit, suivant le § 148. II. A. 2., la quantité de soufre (qu'on calculera en acide sulfhydrique). En retranchant du volume total des gaz absorbés par la potasse trouvée en 11, cette quantité d'acide sulfhydrique, la différence fera connaître le volume d'acide carbonique.

13. Pour mesurer le poids spécifique des eaux minérales fortement gazeuses, on prend des flacons comme celui de la figure 198. Ils ont une capacité de 200 à 400 C.C. Le col est fermé par un tube, autant cylindrique que possible, de 50 millimètres de long et 5 à 6 millimètres de diamètre intérieur et sur lequel est une échelle en millimètres. L'orifice, bien arrondi, peut se fermer hermétiquement avec un bouchon en caoutchouc. Pour remplir ce flacon on le plonge sous le niveau de l'eau. A cause des dimensions du col, le liquide pénètre sans difficulté. Quand l'eau arrive à peu près au milieu du col rétréci, on ferme l'ouverture sous l'eau avec le pouce, on retire le flacon et l'on met aussitôt le bouchon que l'on enfonce bien et que l'on ficelle. Dans cet état on peut transporter le flacon : on fera

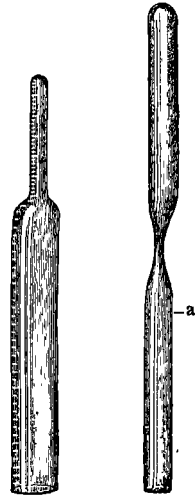


Fig. 196.

Fig. 197.

bien d'en préparer trois ou quatre semblables : on les enveloppera dans un étui en carton pour éviter la casse pendant le transport. Dans le cas où l'on n'en aurait pas de pareils, on peut prendre des fioles à médecine à col étroit, qui n'ont pas besoin d'être munies d'échelle sur le col.

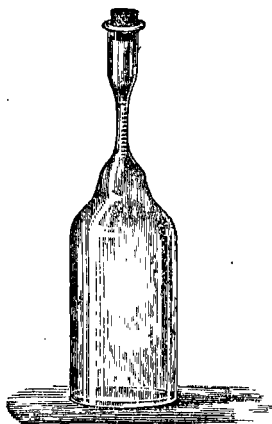


Fig. 198.

14. On observe tout ce que la source pourrait offrir de particulier et d'intéressant, ainsi : combien elle fournit d'eau et de gaz libre, — si ces quantités sont constantes dans les diverses saisons, avec les divers niveaux des fleuves ou rivières qui pourraient couler dans le voisinage, si le niveau de la source est constant, — si dans les tuyaux de conduite ou les réservoirs il se forme un dépôt boueux ou une concrétion solide (dans ce cas il faut en emporter une certaine quantité), — à quelle formation géologique appartient

le sol d'où sort l'eau minérale, — de quelle profondeur vient-elle, — quelle est son action thérapeutique, etc.

B. TRAVAUX DU LABORATOIRE.

I. Analyse qualitative.

Elle a été indiquée au § 211 de mon *Traité d'analyse qualitative* (*).

II. Analyse quantitative.

§ 209

La marche à suivre est différente suivant qu'il y a ou non des carbonates alcalins. Comme l'opération est plus simple avec les *eaux alcalines* (on appelle ainsi celles qui contiennent des bicarbonates alcalins), nous étudierons d'abord leur analyse et nous supposerons qu'on a à la fois toutes les substances qu'on rencontre en général dans les eaux alcalines. — Il faudra ensuite indiquer en quoi la méthode change pour les *eaux salines* et pour les *eaux sulfureuses*.

Avant de commencer l'analyse proprement dite, on procède à la

Détermination du poids spécifique.

a. Si l'eau est peu gazeuse, on en met un flacon et un flacon d'eau dis-

(*) Les eaux minérales conservées longtemps dans les cruchons répandent souvent l'odeur de l'acide sulfhydrique, tandis qu'elles en sont tout à fait exemptes à la source. Cela tient à ce qu'une partie des sulfates en contact avec le bouchon humide ou toute autre matière organique se transforment en sulfures, desquels l'acide carbonique libre chasse l'acide sulfhydrique.

tillée à la même température que l'on note. — Puis on pèse un flacon à l'émeri d'environ 100 grammes, d'abord vide et successivement plein d'eau distillée, puis plein d'eau minérale. En divisant le poids de la dernière par celui de l'eau pure, on obtient la densité cherchée — Si l'on avait à sa disposition un flacon un peu grand à bouchon à l'émeri creux, terminé par un long tube, ce qu'on appelle un picnomètre ou flacon à densité (fig. 199), il serait préférable de s'en servir. Il faut avoir soin qu'il n'y ait pas de bulles de gaz apparentes le long des parois et éviter en essuyant le flacon de l'échauffer avec la main. Pour se prémunir contre la différence de température des liquides à peser, on fait fréquemment usage de flacons à densité (pycnomètre) dont le bouchon à l'émeri est formé par un petit thermomètre.

b. Avec les eaux fortement gazeuses, cette méthode n'est pas applicable, si l'on n'a pas d'avance débarrassé l'eau d'une partie de son acide carbonique. Mais on comprend qu'on n'a pas alors la vraie densité de l'eau minérale, telle que la fournit la source: c'est pourquoi différents chimistes sont arrivés à des résultats non concordants. Avec de pareilles eaux on mesure le poids spécifique au moyen des flacons décrits au § 208. 13, et qu'on a remplis comme nous l'avons dit.

On place la fiole dans un lieu dont la température est bien constante, sur un support horizontal, et tout contre on pose un grand flacon plein d'eau distillée, dont le col est fermé par un bouchon traversé par un thermomètre qui plonge dans l'eau. Au bout de 12 heures on peut admettre que les deux liquides ont la même température. On note l'indication du thermomètre et la division de l'échelle à laquelle correspond le niveau de l'eau minérale dans son flacon: ces lectures se feront mieux à l'aide d'une lunette horizontale, mobile sur une tige verticale et placée à 2 ou 3 mètres des flacons.

On pèse maintenant la fiole avec son bouchon en caoutchouc sur une balance bien sensible, on enlève le bouchon, on ne l'essuie pas, on vide le flacon, on le lave, on le remplit d'eau distillée un peu au-dessus du niveau qu'atteignait l'eau minérale, on essuie bien le verre, on le laisse quelque temps à côté du grand flacon contenant le thermomètre, puis on amène le niveau à être le même que celui de l'eau minérale. Étant certain que la température est restée la même, on replace le bouchon et l'on pèse. En retranchant des poids du flacon plein dans les deux cas le poids du flacon vide, sec et muni de son bouchon, on a les données numériques pour calculer la densité.

Si l'on n'avait pas de flacon à col divisé, mais de simples fioles à médecine ou des bouteilles ordinaires, on marquerait le niveau de l'eau au moyen de trois lignes fixes tracées sur trois bandelettes de papier collées sur le col des vases, et on remplirait de même d'eau distillée jusqu'au même niveau.

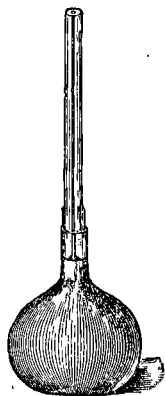


Fig. 199.

Pour mesurer les quantités d'eau à employer dans les dosages que nous allons décrire, on pourra ou les peser directement ou les mesurer en volume et connaissant la densité en déduire le poids. Je préfère la pesée, parce que le poids est indépendant de la température : en outre quand il le faut on peut prendre tout le contenu d'un flacon et enfin dans certains cas opérer sur des poids d'eau exprimés en nombre entier de grammes.

1. Dosage de la totalité des éléments fixes.

On prend le contenu d'un petit ou d'un grand flacon, environ 200 à 2000 grammes, suivant la concentration de l'eau. — On évapore avec précaution, en versant de l'eau de temps en temps dans une capsule en platine pesée, chauffée à une température inférieure au point d'ébullition. Si l'eau est très gazeuse, il faut avoir soin de tenir la capsule couverte avec un grand verre de montre au commencement de l'opération et après chaque nouvelle addition d'eau. L'évaporation se fait mieux au bain-marie, mais on peut, en prenant des précautions, chauffer directement avec une petite flamme. Toutefois on achèvera toujours au bain-marie, et l'on séchera le résidu au bain d'air chaud ou d'huile à 180° jusqu'à ce que le poids, pris de temps en temps, soit constant et on le notera.

Cela fait, on remplit la capsule à moitié avec de l'eau distillée, on ajoute, en tenant couvert avec une capsule en verre, une goutte d'acide chlorhydrique de temps en temps, jusqu'à décomposition complète de tous les carbonates, on chauffe avec précaution pour chasser l'acide carbonique, on lave la capsule en verre dans celle en platine, on ajoute de l'acide sulfurique étendu pur, en quantité suffisante pour être certain que toutes les bases sont ramenées à l'état de sulfates et l'on évite d'en mettre un trop grand excès. Alors on évapore à siccité, on chauffe légèrement au rouge, et l'on y maintient quelque temps en ajoutant du carbonate d'ammoniaque solide pour transformer les bisulfates alcalins en sulfates neutres (§ 27. 1), et cela jusqu'à ce qu'on ait un poids constant que l'on mesure.

S'il était resté dans le flacon un léger précipité, qu'on n'aurait pas pu faire partir par lavage, on le dissout dans un peu d'acide azotique, on évapore la solution à siccité, on chauffe au rouge le résidu, et on le traite comme nous allons le dire. On ajoutera son poids au poids principal.

Dans les eaux très ferrugineuses, il vaudra mieux doser le résidu fixe avec l'eau des flacons qui, par une longue exposition à l'air, a laissé déposer complètement le fer à l'état de peroxyde hydrate. On filtre, on lave le précipité et on traite le liquide filtré comme il est dit plus haut. On dissout le précipité dans l'acide azotique. S'il reste un peu de silice insoluble, on la recueille et on la pèse. On évapore la solution azotique, on chauffe le résidu au rouge, on le traite par de l'eau et du carbonate d'ammoniaque pour carbonater le peu de chaux caustique qui pourrait s'être formée, on chauffe modérément pour ne pas redécomposer le carbonate de chaux, on pèse et l'on ajoute le poids à celui du résidu de la capsule chauffée à 180°.

On traite ensuite le peroxyde de fer, etc., par l'acide chlorhydrique et par l'acide sulfurique, on évapore et l'on calcine. Le poids que l'on obtient ainsi est ajouté au poids des sulfates que l'eau a fournis.

Par cette façon d'opérer on évite la difficulté que l'on rencontre en trai-

tant la totalité du résidu par l'acide sulfurique et en le calcinant, difficulté qui vient de ce que si l'on chauffe trop on décompose un peu de sulfate de magnésie et si l'on ne chauffe pas assez, il reste un peu d'acide sulfurique combiné au peroxyde de fer.

Nous verrons plus loin comment on se sert du résidu de l'évaporation et des sulfates qu'on en obtient pour le contrôle de l'analyse.

2. Dosage simultané du chlore, du brome et de l'iode.

Suivant la proportion de chlore que renferme l'eau, on en prend de 200 à 2000 C.C. Si l'eau contient relativement beaucoup de chlore, on acidule de suite avec de l'acide azotique, on précipite avec l'azotate d'argent et on pèse le précipité suivant le § 141. 1. a., comme chlorure d'argent pouvant contenir un peu de bromure ou d'iodure : ou bien en chauffant dans un courant d'hydrogène on le transforme en argent métallique (§ 115. 4. a.).

Si l'eau renferme peu de chlore, il faut, avant d'ajouter l'acide azotique, concentrer environ au quart. On filtre, on lave et l'on opère sur le liquide filtré comme plus haut.

3. Dosage de la silice, du fer, du manganèse, de l'alumine, de la chaux (avec la baryte et la strontiane) et de la magnésie.

On prend toujours le contenu d'un ou plusieurs grands flacons, environ 2000 à 7000 grammes. — Cette opération, surtout le dosage du fer, ne sera rigoureuse que si l'eau est limpide et s'il n'y flotte pas de flocons ocreux (voir § 208. 6). Après avoir pesé le flacon ou les flacons, on graisse un peu le bord du goulot avec le doigt couvert d'une couche à peine visible de suif, et avec précaution, sans perdre une goutte d'eau, on verse un peu d'eau de chaque flacon dans un gobelet en verre, puis dans cette partie d'eau et dans chaque flacon on ajoute avec précaution de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'il domine un peu.

On évapore toute l'eau acidulée dans une ou plusieurs grandes capsules en platine, à la fin au bain-marie; on évapore à siccité (*) (§ 140. II. a.), on humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute au bout de quelque temps un peu d'eau, on chauffe, on sépare par filtration la silice non dissoute, on la sèche et on la pèse. Après la pesée on chauffera la silice avec du fluorhydrate d'ammoniaque pur ou de l'acide fluorhydrique pur et de l'acide sulfurique. On retranchera alors du poids les substances non volatiles qui pourraient rester (un peu de sulfate de baryte ou aussi d'acide titanique (**)).

Le liquide, séparé par filtration de l'acide silicique, est d'abord précipité par l'ammoniaque, le mieux dans une grande capsule en platine : on chauffe, on filtre et on lave. On redissout dans l'acide chlorhydrique le précipité formé presque complètement d'hydrate de peroxyde de fer : avec une disso-

(*) Si l'on évapore dans une capsule en porcelaine, le dosage de la silice est moins exact et quant à celui de l'alumine il n'y faut pas compter.

(**) Pour faire l'essai du résidu, on le fond avec un peu de bisulfate de potasse, on traite la masse fondue par l'eau froide et l'on filtre. L'acide titanique passe en dissolution et se sépare par une ébullition prolongée, tandis que le sulfate de baryte reste non dissous.

lution étendue de carbonate d'ammoniaque on neutralise presque complètement, jusqu'à ce qu'il se forme un trouble, on fait bouillir et l'on sépare par filtration le précipité complètement exempt de manganèse et de terres alcalines. Si dans le liquide filtré l'ammoniaque produisait encore des traces de précipité, on séparerait celui-ci par filtration, on le dissoudrait dans très peu d'acide chlorhydrique, on précipiterait de nouveau par l'ammoniaque et l'on filtrerait, pour réunir ce dernier liquide au premier.

Le premier précipité de sels basiques de peroxyde de fer et celui très faible formé éventuellement par l'ammoniaque, sont redissous dans l'acide chlorhydrique : on ajoute un peu de bitartrate de potasse chimiquement pur (l'acide tartrique renferme quelquefois de l'alumine), on verse de l'ammoniaque et dans la liqueur limpide on précipite le fer avec le sulfhydrate d'ammoniaque, en opérant dans un ballon presque plein et qu'on abandonne fermé pendant quelque temps : le fer est ainsi séparé d'avec l'alumine et l'acide phosphorique. On redissout le sulfure de fer dans l'acide chlorhydrique, on peroxyde la solution avec l'acide azotique, on précipite avec l'ammoniaque et l'on pèse le *peroxyde de fer* après calcination. Après la pesée on redissout dans l'acide chlorhydrique fumant, pour s'assurer qu'il ne reste pas un résidu plus considérable que les cendres du filtre. S'il y en avait un (silice), il faudrait en retrancher le poids de celui du peroxyde de fer.

On évapore à siccité dans une capsule en platine le liquide séparé par filtration du sulfure de fer et qu'on a additionné d'une dissolution de carbonate de soude : celui-ci aura dû être débarrassé de toute trace d'alumine en le saturant avec de l'acide carbonique et en filtrant après un long repos. On chauffe le résidu de l'évaporation avec un peu de salpêtre pur, on humecte avec de l'eau, on fait passer dans un vase à précipité, on dissout dans l'acide chlorhydrique, on filtre et l'on précipite avec l'ammoniaque. On obtient le plus souvent quelques flocons de phosphate d'alumine. On reconnaît que c'est bien cela, à ce que dans le liquide filtré on peut encore précipiter de l'acide phosphorique avec le molybdate d'ammoniaque : cela arrive généralement. Cependant s'il n'en était pas ainsi, il faudrait chercher et doser l'acide phosphorique dans le précipité d'alumine pesé.

Les liquides filtrés, renfermant le manganèse, la chaux et la magnésie, sont légèrement acidulés avec de l'acide chlorhydrique, puis concentrés et l'on précipite le manganèse avec le sulfhydrate d'ammoniaque. On a soin de laisser le ballon fermé pendant 24 heures à une douce chaleur. Après filtration et lavage, on redissout le manganèse dans l'acide chlorhydrique, pour précipiter de nouveau avec le sulfhydrate d'ammoniaque. Enfin on mélange le *sulfure de manganèse* avec du soufre, on le calcine dans un courant d'hydrogène, on le pèse et on s'assure de sa pureté (§ 109. 2.).

On chauffe le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique, on concentre, on sépare le soufre par filtration et dans le liquide filtré on précipite la chaux (et la strontiane) avec l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque. Après dépôt, on filtre, on lave, on sèche, on calcine au rouge, on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique, on précipite de nouveau avec l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque, on laisse déposer, on filtre et enfin pour faire la pesée on transforme l'oxalate de *chaux* soit en carbonate, soit en

chaux caustique ou en sulfate (§ 103. 2. b. et § 154. 6.). En général le précipité contient de la strontiane et l'on a alors la quantité de chaux en retranchant du composé calcaire pesé la strontiane que l'on aura déterminée suivant 6. (soit en carbonate ou pure ou en sulfate).

On évapore à siccité les liquides filtrés, on chasse les sels ammoniacaux en chauffant le résidu au rouge dans une capsule en platine, on humecte avec de l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité au bain-marie, on reprend par l'eau et l'acide chlorhydrique, et après s'être assuré sur un petit essai qu'on reversera dans la masse, qu'il n'y a plus de précipité par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque, on précipite la *magnésie* avec le phosphate double de soude et d'ammoniaque après addition d'ammoniaque, enfin on pèse à l'état de pyrophosphate de magnésie (§ 104. 2.).

Si l'eau minérale était tellement riche en chaux ou en magnésie que le précipité obtenu avec 2000 à 7000 grammes d'eau fût trop considérable, on ramène par évaporation à un litre le liquide séparé par filtration d'avec le manganèse et le soufre provenant de l'excès de sulphydrate d'ammoniaque : on prend alors une partie aliquote, la moitié ou le quart du liquide, pour y doser la chaux et la magnésie.

4. Dosage de l'acide sulfurique, de la soude et de la potasse.

On évapore environ 2000 à 4000 grammes d'eau préalablement acidulée avec de l'acide chlorhydrique et l'on sépare la silice comme en 3. Le liquide filtré, qui ne doit pas contenir un grand excès d'acide chlorhydrique, est précipité avec précaution avec du chlorure de baryum à chaud. On pèse d'abord le précipité de sulfate de baryte tel quel, puis on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique et on le lave. On évapore presque à siccité la solution acide ainsi obtenue et additionnée de quelques gouttes de chlorure de baryum, on ajoute de l'eau, on filtre, on réunit le peu de sulfate de baryte qu'on obtient encore au précipité principal et l'on pèse de nouveau le précipité ainsi purifié (§ 132. 1.). C'est le poids ainsi obtenu qu'il faut regarder comme le plus exact, et c'est d'après lui que l'on calcule l'*acide sulfurique*. Si dans la silice déjà obtenue on avait trouvé un peu de sulfate de baryte, il faudrait en calculer l'acide sulfurique et l'ajouter au résultat primitif.

On évapore à siccité au bain-marie le liquide séparé par filtration du sulfate de baryte, on reprend le résidu par de l'eau et l'on fait bouillir la dissolution avec un léger excès de lait de chaux pure (§ 153. 4. a. β.). On filtre, on précipite le liquide avec du carbonate d'ammoniaque après addition d'ammoniaque et enfin on ajoute encore un peu d'oxalate d'ammoniaque. Après avoir laissé déposer le précipité on filtre, on évapore à siccité, on chasse les sels ammoniacaux en chauffant au rouge dans une capsule en platine et l'on recommence de la même façon pour enlever toute la magnésie, dont il reste toujours de petites quantités; on a soin de n'employer que de petites quantités de réactifs mesurées. Après avoir chassé les sels ammoniacaux en chauffant légèrement au rouge, on pèse enfin les chlorures alcalins contenus dans la capsule en platine couverte.

Pour séparer le chlorure de sodium d'avec celui de potassium et d'avec de petites quantités de chlorure de lithium, on les transforme tous en sels

doubles de platine par addition d'un excès de chlorure de platine ; on traite le précipité presque sec avec de l'alcool à 80 p. 100, on filtre, on lave avec de l'alcool (§ 152. 1. a.) et l'on sèche dans le filtre. Après avoir introduit le chlorure double de platine et de potassium dans une petite capsule en platine pesée, on dissout le reste sur le petit filtre avec de l'eau bouillante, on évapore le tout à siccité et l'on pèse le chlorure double de platine et de potassium séché à 150°. Pour essayer sa pureté, on le traite à plusieurs reprises avec un peu d'eau froide, on verse la solution dans une petite capsule en porcelaine, on ajoute un peu de chlorure de platine, on évapore presque à siccité au bain-marie, on traite par l'alcool, on filtre, on dissout dans un peu d'eau bouillante les petites quantités de chlorure double, qui restent après lavage à l'alcool et dessiccation du filtre : on évapore la solution dans la petite capsule qui contient la masse principale du chlorure double et l'on pèse. Si le nouveau poids n'est pas le même que celui primitivement obtenu, cela indique que le premier chlorure double pesé était mélangé encore avec un peu de chlorure double de platine et de sodium ou de lithium. C'est d'après le dernier poids plus exact que l'on calcule la *potasse*. On obtient le chlorure de sodium et partant la *soude*, en retranchant du poids total des chlorures celui du chlorure de potassium et celui du chlorure de lithium déterminé comme nous le dirons plus loin.

Pour être bien certain que les chlorures alcalins ne renferment plus de terres alcalines, on évapore à siccité la solution de chlorure double de platine et de sodium et de lithium, on chauffe le résidu dans un courant d'hydrogène, on traite par l'acide chlorhydrique et l'eau, on sépare par filtration du platine métallique et l'on essaye d'abord la baryte avec un peu d'acide sulfurique, puis la chaux avec l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque et enfin la magnésie avec le phosphate double de soude et d'ammoniaque. Si l'on trouve des traces d'une terre alcaline, il faut les transformer en chlorure et retrancher du poids total des chlorures alcalins.

Pour savoir la *proportion des alcalis combinés avec l'acide carbonique*, on la trouve avec une grande exactitude, mais indirectement, par le calcul de l'analyse, en admettant bien entendu que l'analyse a été faite complètement et avec soin. Quant à une méthode directe, que l'on pourra surtout employer dans une recherche préliminaire sur une eau minérale alcaline, je recommande la suivante :

On fait bouillir longtemps 600 à 800 grammes de l'eau, on filtre et on lave le précipité avec de l'eau chaude. On partage en deux parties égales, ou au moins en proportion connue, le liquide filtré réuni aux eaux de lavage. On concentre fortement une des portions et l'on y dose volumétriquement suivant le § 220 le carbonate alcalin qui s'y trouve (avec les traces de chaux et le peu de magnésie qui peuvent s'y trouver) : on se sert de l'autre portion pour y doser les traces de chaux et de magnésie et cela pour pouvoir corriger le résultat alcalimétrique trouvé, parce que le carbonate de chaux et celui de magnésie neutralisent les acides tout comme une quantité équivalente de carbonate de soude.

5. Dosage de la totalité de l'acide carbonique.

On se sert pour cela des fioles du § 208. 7, qui ont été préparées à la

source. Après les avoir pesées, et s'il ne s'est pas écoulé trop de temps entre le moment du remplissage et celui où l'on fait l'analyse, on les chauffe quelque temps au bain-marie (§ 139. I. b. a.); mais si l'on n'opère pas aussi vite après le travail à la source, il est inutile de chauffer. A travers un petit filtre à plis et sans remuer le précipité, on filtre le liquide clair (*), dont on laisse une petite portion; sans rien laver on jette le petit filtre dans le ballon où se trouve le précipité et le reste du liquide et on dose l'acide carbonique suivant le § 139. II. e. (page 378). Pour les eaux minérales très-riches en acide carbonique, je conseille, si l'on a beaucoup de dosages à faire, de recueillir l'acide carbonique dans un appareil à potasse de *Geissler* (fig. 153, page 592), à la suite duquel on adapte encore un tube à chaux sodée (page 365). On évite ainsi, en changeant la lessive de potasse chaque deux analyses, de renouveler souvent la chaux sodée, et l'on obtient des résultats qui ne laissent rien à désirer (Exp. n° 87). Après avoir mesuré le volume de l'eau qui a fourni le précipité de chaux, on multiplie le nombre des centimètres cubes par la densité et on a en grammes le poids de l'eau qui renferme l'acide carbonique trouvé.

S'il faut doser l'acide carbonique des eaux minérales renfermées dans des cruchons ou dans des bouteilles, il y aura évidemment une perte inévitable de gaz au moment où l'on enlèvera le bouchon, si l'eau est saturée. Il faut dans ce cas doser d'abord l'acide carbonique qui se dégage quand on abaisse la pression à une atmosphère, puis ensuite celui qui reste dissous dans l'eau. Parmi les nombreux moyens qu'on a proposés pour percer les bouchons sans perdre de gaz, le plus simple est celui de *Fr. Rochleder* (**), représenté dans la figure 200. Le perce-bouchon *a* est muni d'une ouverture latérale *b*. En haut il est hermétiquement fermé par un bouchon traversé par un petit tube *c*. Quand on enfonce le perce-bouchon, il détache un morceau de liège qui en ferme l'ouverture inférieure et l'air ne peut ni pénétrer du dehors, ni sortir du flacon. On réunit le petit tube *c* à l'aide d'un caoutchouc aux appareils qui servent à dessécher et à recueillir l'acide carbonique (p. 378) : le tube en caoutchouc est muni d'une pince, puis on descend lentement le perce-bouchon en le tournant sur lui-même. Quand l'orifice *b* se trouve au-dessous du bouchon dans le goulot, le dégagement de gaz commence et on le règle avec la pince. Lorsqu'il ne sort plus de gaz, on enlève le cruchon ou la bouteille et l'on fait passer par aspiration, dans l'appareil, un courant d'air débarrassé d'acide carbonique. L'augmentation

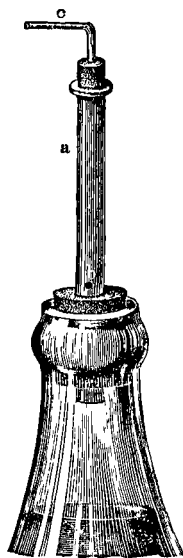


Fig. 200.

(*) Ce liquide doit être fortement alcalin et ne pas se troubler par l'addition d'une solution de chlorure de calcium.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, 1, 20.

de poids des tubes à absorption, en tenant compte de l'acide carbonique qui remplit la partie vide supérieure du vase, donne la quantité d'acide carbonique dégagé par la diminution de pression. Aussitôt après avoir ôté le vase contenant l'eau minérale, on en soufre l'eau avec un siphon et l'on y dose l'acide carbonique d'après le § 139. I. b. α.

6. Dosage de l'iode, du brome, de la lithine, de la baryte et de la strontiane (*).

On réduit à 4 ou 5 litres par évaporation dans une bassine en cuivre étamé ou en fer-blanc le contenu d'une bonbonne (environ 60 litres) : on filtre le liquide alcalin et on lave le résidu avec de l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il n'ait plus de réaction alcaline. Pour plus de certitude on s'assure avec le spectroscope que le résidu ne renferme plus de lithine.

La solution aqueuse (A) sert avant tout à doser l'iode, le brome et la lithine : dans le résidu (B) on détermine (l'alumine), (le manganèse), la baryte et la strontiane.

A. *Solution aqueuse.* On l'évapore jusqu'à avoir une masse saline humide et en broyant avec un pilon on y incorpore une quantité notable d'alcool à 96 p. 100. On filtre et l'on fait bouillir trois fois le résidu avec de l'alcool à 96°. On distille la solution alcoolique additionnée de deux gouttes d'une forte lessive de potasse. Le résidu de la distillation est dissous dans un peu d'eau, évaporé de nouveau en masse saline humide, puis encore traité comme plus haut par de l'alcool à 96 p. 100. On distille de nouveau et l'on traite encore le résidu de la même façon.

On obtient en définitive une solution alcoolique qui renferme tous les iodures et les bromures alcalins et une quantité relativement faible de chlorures. On l'évapore à siccité dans une capsule en platine, après addition de deux gouttes de lessive de potasse, on chauffe légèrement au rouge et l'on épuise complètement le résidu avec de l'eau bouillante. Si la dissolution était encore colorée en brun, il faudrait de nouveau évaporer avec deux gouttes de lessive de potasse et une très petite quantité de salpêtre, puis de nouveau chauffer le résidu légèrement au rouge (**). En reprenant par l'eau on aura alors certainement un liquide incolore.

On y ajoute du sulfure de carbone, on acidifie avec de l'acide sulfurique étendu, on ajoute avec précaution un peu d'une dissolution d'acide azoteux dans l'acide sulfurique, on secoue et on lave le sulfure de carbone coloré en violet. Dans celui-ci on dose l'iode avec une solution faible d'hyposulfite de soude dont on connaît le titre (§ 145. I. b. β.). Dans le liquide séparé

(*) Si la proportion de manganèse ou celle d'alumine était trop faible pour qu'on puisse la déterminer dans la quantité d'eau employée en 3., on pourra la mesurer ici dans cette plus grande masse d'eau; de même qu'on y pourra aussi obtenir d'autres bases ou acides (calcium, rubidium, zinc, nickel, cobalt, cuivre, plomb, thallium, antimoine, acide borique, acide arsénieux ou arsénique, acide titanique), s'ils y sont en quantité suffisante et ne nécessitant pas l'emploi d'une plus grande masse d'eau.

(**) Si l'on chauffait fortement au rouge, on pourrait avoir une perte d'iode, par suite de l'action décomposante des chlorures métalliques sur l'iode de potassium (*Ubal dini, Compt. rend.*, XLIX, 306) : mais cela n'est plus à craindre si l'on chauffe faiblement au rouge en présence de l'hydrate de potasse (voir les expériences de *Frésenius. Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 518).

du sulfure de carbone, on précipite le brome et le chlore sous forme de sels d'argent et l'on calcule le brome par la perte de poids d'une portion du précipité pesée et chauffée dans un courant de chlore (§ 169. 1. a.).

Dans le liquide séparé par filtration du chlorure et du bromure d'argent, on précipite l'excès d'argent par l'acide chlorhydrique et l'on met de côté le liquide filtré.

Pour doser la lithine (et les autres éléments en petite quantité et qui sont passés dans la solution A) on a : α) les trois résidus provenant du traitement par l'alcool, β) les deux petits filtres à travers lesquels on a fait passer la solution des chlorure, bromure et iode alcalins débarrassés de la matière organique, et γ) la liqueur filtrée obtenue après avoir enlevé l'excès d'azotate d'argent par l'acide chlorhydrique.

On réunit tout ensemble, on ajoute de l'eau, puis de l'acide chlorhydrique en léger excès, on filtre, si c'est nécessaire, dans un flacon jaugé de 1 ou 2 litres (dans la silice séparée par filtration il pourrait y avoir de l'acide titanique), on remplit jusqu'au trait de jauge et l'on secoue.

Pour doser la lithine on prend une partie aliquote de ce liquide : α) quantité à employer dépend de la proportion probable de lithine, dont on a une idée d'après l'intensité de la réaction spectroscopique, obtenue avec un peu du résidu de l'évaporation primitive de l'eau. En général un quart suffit, ce qui correspond à environ 15 litres d'eau. (Dans cette partie on peut aussi chercher le cæsium, le rubidium et le thallium.) — Le reste du liquide servira à rechercher et au besoin à doser l'acide borique et les acides de l'arsenic.

a. On évapore presque à siccité la quantité d'eau mesurée pour déterminer la lithine. On broie le résidu avec une quantité suffisante d'alcool absolu, on filtre : on fait bouillir le résidu avec de petites quantités d'alcool aussi souvent qu'il le faut, pour que le résidu de chlorure de sodium et le résidu de l'évaporation du dernier extrait alcoolique n'offrent plus au spectroscope la raie de la lithine. On distille les liquides alcooliques filtrés, on dissout le résidu dans l'eau en ajoutant deux gouttes d'acide chlorhydrique, on évapore jusqu'à masse saline humide, on renouvelle le traitement par l'alcool absolu, on distille de nouveau et l'on recommence encore une fois de la même façon avec le résidu. La dernière fois on ajoute à l'alcool la moitié de son volume d'éther. Il faut toujours essayer les résidus au spectroscope pour s'assurer s'ils renferment encore de la lithine, et dans ce cas il faut continuer le traitement par l'alcool bouillant.

On distille la solution étherée alcoolique, on humecte le résidu avec un peu d'eau, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, on évapore à siccité au bain-marie dans une capsule en porcelaine, on reprend par l'eau, on ajoute deux gouttes d'une solution de perchlorure de fer, pour éliminer le peu d'acide phosphorique qui aurait pu passer dans la solution aqueuse, puis un lait de chaux pur en léger excès : on fait bouillir, on filtre pour séparer du précipité formé en grande partie de magnésie hydratée, et on le lave avec l'eau bouillante, jusqu'à ce qu'il ne donne plus la réaction de la lithine. On précipite le liquide filtré avec l'oxalate d'ammoniaque, on lave le précipité, on le chauffe au rouge, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité et on essaie le résidu au spectroscope. Si l'on obtenait

encore la raie de la lithine, il faudrait redissoudre dans l'eau et précipiter de nouveau par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque.

On évapore à siccité le liquide ou les deux liquides séparés de l'oxalate de chaux, on chasse les sels ammoniacaux, on humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute un peu d'eau, on évapore à siccité au bain-marie et l'on recommence le traitement par le lait de chaux, etc., en employant de petites quantités de réactifs mesurées avec soin et en contrôlant toujours si les précipités sont bien exempts de lithine. Après avoir encore éliminé les sels ammoniacaux, humecté avec de l'acide chlorhydrique et évaporé au bain-marie, on précipite enfin la lithine à l'état de phosphate (§ 100), que l'on pèse. On essaie ensuite s'il se dissout bien limpide dans l'acide chlorhydrique et si la solution un peu étendue sursaturée d'ammoniaque à froid donne encore un léger précipité. Si cela avait lieu, il faudrait le redissoudre dans l'acide chlorhydrique, précipiter de nouveau par l'ammoniaque, séparer le précipité par filtration, le peser et le retrancher du poids de phosphate de lithine, ainsi que le léger résidu qui pourrait rester insoluble dans l'acide chlorhydrique (mais bien entendu après l'avoir essayé au spectroscope).

Le liquide séparé du phosphate de lithine peut servir pour rechercher le *cæsium*, le *rubidium* et le *thallium*, à moins que l'on n'ait pour cet essai et même pour des dosages des résidus d'évaporation de plus grandes masses d'eau. On chauffe d'abord le liquide pour chasser l'ammoniaque, on y ajoute, pour précipiter l'acide phosphorique, un peu de perchlorure de fer, puis de l'ammoniaque avec précaution jusqu'à neutralité. On sépare le précipité, qui doit être brun jaunâtre et non pas blanc, on évapore le liquide filtré à siccité, on chasse les sels ammoniacaux en chauffant légèrement au rouge, on dissout dans peu d'eau, on précipite avec une dissolution concentrée de chlorure de platine, on débarrasse le précipité de platine de la plus grande partie du chlorure double de potassium en le faisant bouillir à plusieurs reprises avec de petites quantités d'eau : on réduit au rouge faible dans un courant d'hydrogène, on fait bouillir dans l'alcool, et avec le spectroscope on cherche le *cæsium* et le *rubidium* dans le résidu de l'évaporation de la dissolution alcoolique : dans la partie non dissoute par l'alcool on cherche le *thallium* (*). On ne trouve presque jamais dans 60 litres d'une eau minérale des traces de ces métaux suffisantes pour qu'on puisse espérer les séparer et les doser quantitativement. Si cependant cela arrivait, on pourrait opérer comme suit. Le précipité obtenu avec le chlorure de platine et réduit par l'hydrogène donne un mélange de chlorure de potassium, de *rubidium* et de *cæsium*. On en fait une solution concentrée chaude et on l'additionne d'une quantité un peu notable d'acide chlorhydrique et de bichlorure d'étain. Le *cæsium* se sépare dans ce cas à l'état de chlorure double de *cæsium* et d'étain sous forme de précipité cristallin (*Stolba* **),

(*) *Böttger* a trouvé de cette manière le *thallium* dans la masse saline provenant de l'évaporation des eaux-mères de Naueheim. — Si l'on précipite avec une quantité insuffisante de chlorure de platine l'extrait de ce sel fait avec de l'alcool à 80 %, on a un précipité de chlorure double de platine et de potassium contenant du *cæsium* et du *rubidium*; en traitant de même l'extrait aqueux, le chlorure double de platine et de potassium renferme du *thallium*.

(**) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XII, 440.

tandis que le potassium et le rubidium restent en dissolution. Dans cette dernière on précipite l'étain par un courant d'acide sulfhydrique, dans le liquide filtré on a les chlorures de potassium et de rubidium et par une analyse indirecte, en dosant le chlore dans un poids connu du mélange, on aura la proportion des deux métaux (§ 200).

b. Le reste du liquide, dont une partie aliquote a servi à doser la lithine, peut servir à chercher les acides de l'arsenic et à doser l'acide borique.

On traite d'abord assez longtemps par un courant d'acide sulfhydrique le liquide chauffé à 70° et, s'il se forme un précipité, on y cherche l'arsenic (ou aussi l'antimoine) : on débarrasse le liquide filtré de l'hydrogène sulfuré en le chauffant (mais sans le faire bouillir) ; on filtre : on ajoute un léger excès de carbonate de potasse, on évapore à siccité, on reprend le résidu par l'alcool et un peu d'acide chlorhydrique (il peut y avoir de l'acide titanique dans le résidu insoluble) : on ajoute au liquide filtré de la lessive de potasse jusqu'à forte réaction alcaline, on sépare l'alcool par distillation, on chauffe le résidu avec de l'eau après avoir ajouté un peu de carbonate de potasse (pour précipiter les dernières traces de chaux), on fait bouillir, on filtre, on acidule le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique, on sépare l'acide phosphorique qu'il pourrait y avoir d'avec l'acide borique suivant le § 166. 3. c. (231), et enfin on dose ce dernier suivant le § 136. I. 1. d.

B. Quant au résidu insoluble dans l'eau, on le fait passer avec de l'eau dans une grande capsule en porcelaine, on y ajoute de l'acide chlorhydrique en notable excès, puis aussi cinq gouttes d'acide sulfurique étendu. S'il y avait quelques parcelles du résidu adhérentes à la bassine, on les détacherait avec un peu d'acide acétique étendu, et on les ajouterait au reste. On évapore à siccité. On traite le résidu par l'acide chlorhydrique et l'eau, on sépare la silice, etc., par filtration : on fait bouillir le précipité avec une solution de carbonate de soude, jusqu'à ce qu'on reconnaisse que la silice est dissoute, on filtre dans un entonnoir chauffé à l'eau chaude, et on lave le résidu. (On peut précipiter la silice de la dissolution et y chercher l'acide titanique.) On incinère le filtre contenant le résidu, on fond avec du carbonate de soude, on fait bouillir la masse fondue avec de l'eau, on sépare par filtration la petite quantité insoluble formée de carbonate de baryte, etc. (On peut dans la dissolution séparer encore un reste possible de silice, qu'on essaiera pour l'acide titanique.) On lave le précipité, on le dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, on essaie avec l'acide sulfhydrique s'il n'y aurait pas un peu de plomb, on évapore au bain-marie à siccité le liquide qu'on aura, si c'est nécessaire, séparé par filtration de sulfure de plomb, on reprend le résidu par de l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et l'on précipite avec quelques gouttes d'acide sulfurique étendu. Après dépôt on filtre et l'on ajoute au liquide filtré trois fois son volume d'alcool. S'il se forme un précipité, il est formé de sulfate de strontiane, ou aussi de sulfate de chaux : on le conserve : désignons-le par *x*.

Le sulfate de baryte séparé par filtration et bien lavé est couvert dans son petit entonnoir, que l'on ferme, avec une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque, et on laisse 12 heures en contact. On ouvre l'entonnoir, on laisse écouler le liquide, on lave le précipité, on le traite par de l'acide azotique très étendu, pour enlever le peu de strontiane qui pourrait y être

mêlée et qui est passée à l'état de carbonate, on lave avec de l'eau, on chauffe au rouge et l'on pèse le sulfate de *baryte* ainsi purifié. On met de côté la solution azotique qui peut renfermer de la *strontiane* : désignons-la par *y*.

On étend fortement d'eau le liquide séparé par filtration d'avec l'acide silicique, on le traite à chaud par l'hydrogène sulfuré, pour précipiter les métaux des 5^e et 6^e groupes, s'il y en avait (*), on filtre, on fait bouillir le liquide avec de l'acide azotique, on sépare le peroxyde de fer en le précipitant à l'état de sel basique (§ 160. B. 3. a.) et l'on sursature le liquide filtré avec de l'ammoniaque. S'il se forme par là un précipité, on le débarasse du manganèse en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique et précipitant par l'ammoniaque, et cela plusieurs fois. — Dans le liquide filtré et suffisamment concentré on précipite le manganèse par le sulfhydrate d'ammoniaque (**) (voir plus haut 3, page 747) et dans le liquide filtré on cherche la chaux, etc., par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque. — Si précédemment, en opérant suivant 3., on n'a pas encore dosé l'alumine, on le fera en reprenant le précipité basique assez volumineux et le petit précipité formé après par l'ammoniaque (ils renferment en majeure partie de l'hydrate d'oxyde de fer, et aussi l'alumine qu'il pourrait y avoir avec un reste de silice et peut-être aussi d'acide titanique) : on les dissout et on y cherche l'alumine suivant le procédé indiqué en 3. (page 747).

Quant au précipité formé en majeure partie de carbonate de chaux, après filtration et lavage on le dissout dans l'acide azotique, on y ajoute la solution (*y*) conservée plus haut et qui peut renfermer du nitrate de *strontiane* ; on évapore à siccité à la fin dans un ballon chauffé au bain de sable et duquel on aspire l'air humide avec la trompe à eau, et enfin on reprend le résidu avec une quantité pas trop considérable d'un mélange d'alcool et d'éther, pour dissoudre l'azotate de chaux.

S'il y a un résidu insoluble dans l'alcool éthéré, on le redissout dans l'eau et (si tout ne se dissolvait pas, on essaierait le résidu au spectroscope après incinération) l'on évapore pour concentrer, on ajoute une solution concentrée de sulfate d'ammoniaque (1 : 4) et l'on abandonne pendant 12 heures.

A travers un petit filtre on filtre d'abord le précipité (*x*) conservé plus haut, s'il s'est produit par addition d'alcool dans la liqueur séparée par filtration d'avec le sulfate de *baryte*, puis le précipité formé par le sulfate d'ammoniaque : il sera bon de fermer l'entonnoir, afin que la solution de sulfate d'ammoniaque puisse dissoudre le peu de sulfate de chaux qui pourrait se trouver dans le précipité formé par l'alcool. Après avoir bien lavé sur le filtre, jusqu'à ce que le liquide qui passe ne soit plus troublé par l'oxalate d'ammoniaque, on sèche et l'on calcine le sulfate de *strontiane*. Après la pesée on fera bien de l'examiner au spectroscope.

(*) S'il se forme un précipité, qui indique la présence des métaux du 5^e et du 6^e groupe, il faut bien entendu se demander s'ils ne pourraient pas provenir de la bassine dans laquelle on a fait l'évaporation.

(**) Si le précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque était noirâtre, il pourrait contenir du nickel ou du cobalt, en outre aussi du zinc : il faudra séparer ces métaux suivant le § 160. B. 6.

7. Dosage de l'acide phosphorique.

On peut lier le dosage de l'acide phosphorique à celui du peroxyde de fer, de l'alumine, etc., comme il est indiqué en 3. : on peut aussi prendre la portion 6. Mais on arrive bien plus sûrement au but en employant pour cela un ballon particulier d'eau (environ 6 litres). On évapore avec de l'acide chlorhydrique, on sépare la silice : on évapore de nouveau presque à siccité avec de l'acide azotique, on dissout le résidu dans de l'eau additionnée d'acide azotique, on précipite avec la dissolution azotique de molybdate d'ammoniaque et enfin on dose l'acide phosphorique sous forme de pyrophosphate de magnésie (§ 134. I. b. β).

8. Dosage de l'ammoniaque.

J'opère en général de la manière suivante :

On évapore avec le plus grand soin dans une cornue tubulée environ 2000 grammes de l'eau, additionnée d'une petite quantité mesurée d'acide chlorhydrique étendu; on pousse l'opération de façon à n'avoir qu'un faible volume pour résidu. Au moyen d'un tube à entonnoir, on verse un volume connu de lessive de soude récemment préparée (*), et après avoir un peu relevé le col de la cornue, on porte à l'ébullition jusqu'à ce que le liquide soit presque complètement évaporé. On conduit les vapeurs dans un réfrigérant de *Liebig*, et l'on reçoit le liquide condensé dans un récipient tubulé, qui renferme un peu d'eau acidulée avec une petite quantité connue d'acide chlorhydrique, et dont la tubulure communique avec un tube en U contenant un peu d'eau. On transforme en chlorure double de platine et d'ammoniaque (§ 99. 2.), avec une quantité connue de chlorure de platine, le sel ammoniac qui se trouve dans le liquide du récipient. Cette opération terminée, on fait une contre-épreuve avec les mêmes quantités d'acide chlorhydrique, de chlorure de platine et d'alcool. En retranchant le peu de sel double qu'on trouve dans celle-ci du poids obtenu précédemment, on a, avec une grande exactitude, celui qui correspond à l'ammoniaque de l'eau.

On peut aussi employer le procédé dont s'est servi *Boussingault* (**), et qui donne également de bons résultats.

Dans un appareil distillatoire on chauffe une grande quantité (environ 10 litres) de l'eau, qu'on réduit environ aux $\frac{2}{5}$ (avec les eaux salines il faut ajouter un peu de lessive de soude ou de lait de chaux, si l'on veut être certain que toute l'ammoniaque passe à la distillation). On verse le liquide distillé dans un ballon en verre, réuni à un réfrigérant de *Liebig*, et l'on en distille $\frac{1}{5}$. Pour doser l'ammoniaque, on verse 5 ou 10 C.C. d'acide sulfurique très étendu et on mesure l'excès avec une lessive de soude, dont 5 C.C. neutralisent 1 C.C. d'acide sulfurique (§ 99. 3.). On distille ensuite un second cinquième que l'on traite de même. En général la première portion renferme toute l'ammoniaque.

(*) Si l'eau renferme une quantité un peu notable de matières organiques, on remplacera la lessive de soude par de la magnésie récemment précipitée et délayée dans de l'eau.

(**) *Compt. rend.*, XXXVI, 514.

Voir au § 205. 12. le moyen de doser l'ammoniaque avec le réactif de *Nessler*.

9. Dosage de l'acide azotique.

Le dosage de l'acide azotique dans les eaux minérales se fait comme dans les eaux de fontaines. § 205. 3.

10. Recherche et dosage de l'acide crénique et de l'acide apocrénique.

On fait bouillir pendant environ une heure avec de la lessive de potasse une grande partie du précipité, qui s'est formé pendant l'évaporation de l'eau, on filtre, on acidule le liquide filtré avec de l'acide acétique, on ajoute de l'ammoniaque, on filtre le précipité de silice et d'alumine qui se dépose en général au bout de 12 heures, on ajoute de nouveau de l'acide acétique jusqu'à réaction acide, puis de l'acétate neutre de cuivre. S'il se forme un précipité brun, c'est de l'*apocrénate* de cuivre (qui, suivant *Mulder*, retient des proportions variables d'ammoniaque et contient 42,8 pour 100 d'oxyde de cuivre après dessiccation à 140°). On additionne de carbonate d'ammoniaque le liquide séparé par filtration, jusqu'à ce que la couleur verte soit devenue bleue et l'on chauffe. S'il se forme un précipité vert bleuâtre, c'est du *crénate* de cuivre qui, séché à 140°, renferme, suivant *Mulder*, 74,12 pour 100 d'oxyde de cuivre (*).

11. Recherche et dosage des acides organiques volatils.

Scherer (**), dans ses analyses des sources minérales de Bruckenau en Bavière, a trouvé dans ces eaux de l'acide butyrique, de l'acide propionique, de l'acide acétique et de l'acide formique, ce qu'auparavant on n'avait jamais remarqué dans les eaux minérales. Plus tard j'ai retrouvé les mêmes acides, en très petites quantités, il est vrai, dans les eaux sulfureuses de Weilbach. Pour rechercher ces acides, il faut que l'eau soit employée toute fraîche, autrement ils pourraient être le résultat d'une décomposition ultérieure. Voici comment opérait *Scherer*.

On évapore une grande quantité de l'eau minérale, à laquelle on ajoute du carbonate de soude jusqu'à réaction alcaline, dans le cas où elle ne renferme pas déjà de bicarbonate alcalin : on sépare le liquide du précipité par filtration. On acidule avec précaution les eaux-mères avec de l'acide sulfurique et l'on précipite le chlore avec le sulfate d'argent, en ayant soin qu'il y ait plutôt un excès de chlore qu'un excès d'argent. On distille le liquide filtré, tant que le liquide qui passe à une réaction acide : on sature celui-ci avec de l'eau de baryte, on enlève avec l'acide carbonique le léger excès de baryte, on fait bouillir, on concentre, on filtre, on évapore à siccité dans une capsule pesée, on sèche à 100° et l'on pèse tous les sels de baryte ensemble. On reprend le résidu par de l'alcool chaud. Le formiate de baryte reste non dissous; après l'avoir séché et pesé, on l'essaie avec la

(*) Voir le travail de *Mulder* sur l'acide crénique et l'acide apocrénique (*Journ. f. prakt. Chem.*, XXXII, 321), et le travail de *Berzélius* (*Traité de Chimie*, IV^e édition).

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCIX, 257.

dissolution d'argent et le bichlorure de mercure (*). On évapore à une douce chaleur la dissolution alcoolique des autres sels de baryte, on traite la plus grande partie du résidu avec beaucoup d'eau et l'on précipite avec précaution la baryte avec du sulfate d'argent. On laisse évaporer sous le dessiccateur le liquide séparé du précipité par filtration. Quand il s'est déposé une quantité suffisante de sel d'argent, on la retire du liquide, on la sèche sur l'acide sulfurique et l'on s'en sert pour déterminer l'équivalent de l'acide. Puis on laisse évaporer le reste de la dissolution d'argent à siccité, on presse entre les feuilles de papier à filtre, on sèche sur l'acide sulfurique et l'on en fait l'analyse.

D'autre part, pour contrôle, on détermine avec l'acide sulfurique la quantité totale de baryte dans une autre portion des sels de baryte dissous dans l'alcool. On reconnaît en même temps dans cette opération l'odeur particulière des acides gras volatils (propionique, butyrique, etc.); on peut quelquefois voir sous le microscope des gouttelettes huileuses, quand le liquide est concentré et qu'on l'a laissé quelque temps en repos.

S'il n'y a que des traces d'acides organiques volatils et une proportion notable de chlorures, la précipitation du chlore par le sulfate d'argent d'après la méthode de *Scherer* ne peut plus se faire ou ne se fait qu'avec de grandes difficultés. C'est ce qui m'est arrivé dans l'analyse des eaux antidartreuses de Francfort-sur-le-Mein. J'ai donc suivi une autre marche que celle de *Scherer*, et que l'on pourra appliquer dans les cas analogues. On réduit par évaporation à un faible reste une grande quantité d'eau, après addition, s'il le faut, de carbonate de soude; on filtre le liquide fortement alcalin, on ajoute d'abord peu à peu de l'acide sulfurique jusqu'à neutralisation, puis on en met un peu plus. On chauffe la solution acide dans un appareil distillatoire et l'on distille jusqu'à faible résidu. Le liquide distillé un peu acide est neutralisé avec de la baryte, évaporé à siccité, et le résidu est repris à chaud avec de l'alcool absolu. On laisse évaporer la dissolution que l'on traite de nouveau par l'alcool absolu. Après évaporation de l'alcool on a la somme des composés barytiques des acides propionique, butyrique, etc., solubles dans l'alcool, tandis qu'avec de l'eau on pourra retirer le formiate de baryte des résidus insolubles (**).

12. Dosage des autres matières organiques (résines, matières extractives, etc.).

Outre les matières organiques indiquées aux numéros 10 et 11, les eaux minérales peuvent en renfermer d'autres. Celles que l'alcool prend aux résidus de l'évaporation sont en général de nature résineuse; d'autres qui ne se dissolvent pas dans l'alcool peuvent être prises par l'eau. Ces substances sont ordinairement désignées sous le nom de matières extractives,

(*) Je rappellerai que le formiate de baryte peut être quelquefois mélangé avec de l'azotate de baryte.

(**) 100 gram. d'alcool absolu dissolvent à la température d'ébullition : 0,0053 gr. de formiate, — 0,0284 gr. d'acétate, — 0,2610 gr. de propionate et 1,1717 gr. de butyrate de baryte. *E. Luck. Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 183.

parce qu'on ne connaît rien de certain sur leur nature. Parfois aussi dans le résidu épuisé par l'alcool et par l'eau il y a encore de petites quantités de matières organiques, qui sont des produits de décomposition formés pendant l'évaporation.

Si l'on veut démontrer avec certitude ou même doser les substances résineuses ou extractives, il y a des précautions indispensables à prendre; pendant le transport de l'eau, il faut empêcher qu'elle soit en contact avec du liège ou du caoutchouc : pendant l'évaporation il faut éviter avec soin la poussière, et il ne faut employer que de l'alcool tout à fait pur, ne laissant pas le moindre résidu par évaporation, sans cela *on trouverait des substances résineuses ou extractives, mais elles ne proviendraient nullement de l'eau minérale.*

Voici le procédé que j'ai suivi pour ce dosage dans l'analyse de l'eau antidartreuse de Francfort-sur-le-Mein (*).

On évapore une grande quantité d'eau (10 à 20 litres) en observant la plus grande propreté, et à la fin on pousse jusqu'à siccité avec précaution : on traite par de l'alcool absolu *tout à fait pur* le résidu broyé. On a de cette façon une dissolution (a) et un résidu (b). — On distille la dissolution (a), on reprend le résidu par de l'eau dans laquelle il se dissout presque complètement et l'on filtre à travers un petit filtre d'asbeste. S'il reste des traces de résine, on lave à l'eau, on sèche, on redissout dans l'alcool absolu et l'on fait évaporer dans une petite capsule en platine pesée. On pèse le résidu, on le chauffe, on cherche à en connaître l'odeur : on pèse le résidu fixe qui pourrait rester et on prend comme résine la différence des deux poids. On réunit au résidu (b) le liquide aqueux séparé de la résine par filtration, on épuise ce résidu par de l'eau, on acidule juste la solution avec de l'acide sulfurique étendu et l'on chauffe doucement et assez longtemps pour chasser *tout* l'acide carbonique. On évapore alors à siccité, après avoir ajouté de l'oxyde de plomb récemment calciné et *complètement exempt d'acide carbonique*, on mélange le résidu avec du chromate de plomb et on le soumet à l'analyse organique élémentaire (§ 176). D'après le charbon trouvé on peut calculer d'une manière assez approximative la quantité de matière humique, en calculant d'après *Schultze* (**) 100 parties de cette substance pour 58 p. de carbone.

On traite par l'acide chlorhydrique étendu la partie insoluble dans l'alcool et dans l'eau. S'il y avait un résidu contenant encore de la matière organique, on le réunirait sur un filtre en amiante, on le laverait, on le brûlerait avec le chromate de plomb (§ 176), et d'après le carbone on calculerait encore la matière humique insoluble.

13. Recherche des gaz de la source.

§ 210.

Enfin si l'on veut analyser les gaz qu'on a recueillis à la source et conservés dans les tubes, soit ceux qu'on a chassés de l'eau par l'ébullition

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIV, 525.

(**) *Ibid.*, XLVII, 211.

(§ 208. 10, a. ou b.), soit ceux qui se dégagent naturellement de l'eau (§ 208. 11), on remplit de mercure un tube gradué semblable à ceux décrits à la page 20, figure 5, après qu'on en a mouillé l'intérieur avec une goutte d'eau : on plonge sous le mercure le tube contenant le gaz, on brise la pointe et, en inclinant convenablement, on fait monter le gaz dans le tube gradué. Après avoir mesuré exactement le volume, en tenant compte de la température et de la pression, on fait passer dans le gaz, à l'aide d'un fil de platine, une boule humide d'hydrate de potasse (*) qui, outre l'eau d'hydratation, contient encore de l'eau de cristallisation. On a soin que l'autre bout du fil de platine ne sorte pas hors du mercure sans quoi, comme il n'est pas mouillé par le métal liquide, il y aurait diffusion et l'air extérieur pénétrerait inmanquablement dans l'éprouvette. Lorsque le volume ne diminue plus, on remplace la boule humide par une autre, et enfin, quand il n'y a plus d'absorption, on substitue encore une boule de potasse sèche, qu'on n'enlève qu'au bout d'une heure, et on fait la lecture. Le gaz absorbé est de l'acide carbonique et de l'acide sulfhydrique, si tant est que ce dernier se trouve dans le mélange (on en a déjà déterminé la quantité, mais on le pourrait encore ici, s'il le fallait, en mesurant le sulfure de potassium contenu dans la boule de potasse, page 433. B. a.).

Le résidu gazeux n'est généralement formé que d'oxygène et d'azote et peut dès lors être analysé comme l'air atmosphérique. Si l'on y soupçonne du gaz des marais, il faut d'abord enlever l'oxygène.

Cela se fait le mieux au moyen d'une boule de papier mâché, fixée à l'extrémité d'un fil de platine et qu'on a imbibée d'une dissolution alcaline concentrée de pyrogallate de potasse et que l'on remplacera, s'il le faut, par une seconde au bout d'un temps convenable. Après cette opération on dessèche encore le gaz à l'aide d'une boule de potasse (*Bunsen*). Pour connaître la composition du résidu (**) formé d'azote seul ou d'azote et de gaz des marais, on le fait passer en tout ou en partie dans un eudiomètre ; on y ajoute — pour empêcher la formation d'acide azotique — 8 à 12 volumes d'air et 2 volumes d'oxygène et l'on essaie de faire détoner le mélange. Si cela ne réussit pas, on introduit assez de gaz de la pile pour rendre la combustion possible : on absorbe de nouveau l'acide carbonique formé, on en conclut le volume de gaz des marais et on a l'azote par différence. — Je n'en dirai pas davantage sur les détails de cette opération, qui a été traitée complètement et parfaitement par *Bunsen* dans sa *Méthode gazométrique*, ouvrage excellent que devraient posséder tous ceux qui s'occupent d'analyse de gaz.

Pour reconnaître si le gaz qui reste après l'absorption de l'acide carbonique est bien du carbure d'hydrogène, et dans ce cas pour le doser, je

(*) Pour faire de pareilles boules, on coule de l'hydrate de potasse cristallisé et fondu dans un moule à balles de 6 millimètres de diamètre intérieur et au centre duquel on place le bout du fil de platine.

(**) Si le gaz ne renferme que peu d'oxygène, on n'a pas à craindre la formation d'oxyde de carbone par l'action de l'oxygène sur l'acide pyrogallique ; mais, s'il y a beaucoup d'oxygène, il faut, pour éviter cette cause d'erreur, faire l'essai des carbures d'hydrogène sur une nouvelle portion du gaz dans laquelle on n'aura enlevé que l'acide carbonique, mais non pas l'oxygène (*Boussingault, Calvert, Cloëz, Poleck*)

me suis souvent servi avec succès du procédé suivant. On introduit une des branches d'un tube étroit recourbé en angle de 45° dans l'éprouvette contenant le résidu gazeux et transportée sur l'eau ; à l'autre branche on fixe un bout de tube en caoutchouc fermé avec une pince.

On monte ensuite un appareil composé des parties suivantes :

Un petit tube en U, contenant un peu de lessive de potasse, se termine d'un côté par un petit tube recourbé à angle droit, fermé par un bout de tube en caoutchouc et une pince à vis. L'autre branche est liée à un second petit tube en U rempli de chaux sodée, lequel est suivi d'un tube en verre peu fusible de 2 centimètres de longueur et qui contient vers son milieu, sur environ 8 centimètres, une colonne un peu serrée de tournure de cuivre qui a été fortement oxydée en la chauffant au rouge dans un courant d'oxygène. A la suite vient un tube en U un peu plus grand dans lequel est un peu d'eau de baryte, puis un tube à potasse et enfin un aspirateur. Après s'être assuré en ouvrant le robinet de ce dernier que l'appareil ferme bien, on chauffe au rouge la tournure de cuivre avec deux lampes à gaz, on ouvre la pince à vis avec précaution et l'on fait passer pendant 5 minutes un courant d'air lent à travers l'appareil. L'eau de baryte ne doit pas être troublée. Si cela arrivait, on la renouvellerait après ce premier essai et l'on recommencerait un second. Si l'eau de baryte reste limpide, on réunit avec un petit bout de tube en verre les deux caoutchoucs fermés avec des pinces. On ouvre alors un peu le tube qui communique avec l'intérieur de l'éprouvette pour que le gaz arrive lentement : il est en général en si petite quantité qu'il reste dans le premier tube en U. Quand il a été complètement aspiré, on laisse pénétrer un peu d'eau et l'on ne ferme la pince que quand le liquide arrive dans le petit tube de jonction. On ferme à ce moment la seconde pince à vis, on enlève le tube et la pince qui sont en avant, et ouvrant ensuite très peu l'appareil on fait passer un très lent courant d'air atmosphérique (filtré à travers du coton) sur le cuivre oxydé, chauffé au rouge. L'air entraîne le gaz qui a pénétré dans les tubes, et si celui-ci renferme du carbure d'hydrogène, l'eau de baryte se trouble ; si la quantité de carbonate de baryte est suffisante pour être mesurée, on en peut conclure la proportion de gaz des marais.

Modifications à la méthode précédente dans le cas des eaux purement salines, c'est-à-dire qui ne renferment pas de bicarbonates alcalins.

§ 211.

1. Dosage de tous les éléments fixes.

Si l'on procède d'après la méthode du § 209. 1., la quantité de chlorure de magnésium est un peu diminuée, par suite de la décomposition d'une partie de ce sel par la vapeur d'eau : il se dégage de l'acide chlorhydrique et il reste de la magnésie. L'erreur est toutefois très faible et peut la plupart du temps être négligée : cependant, pour les raisons que nous avons données au § 205. I. 2., la quantité totale des sels trouvés par évaporation ne s'accorde jamais avec la somme des éléments trouvés directement. Si

l'on veut toutefois éviter cette erreur, on peut, suivant la recommandation de *Mohr*, évaporer l'eau avec un poids connu de carbonate de soude calciné, ou, suivant *Tillmann* (*), avec une quantité connue de sulfate de potasse. Dans le dernier cas le chlorure de magnésium $MgCl$ avec 2 (KO,SO^2) forme le sel double $KO,SO^2 + MgO,SO^2$ plus KCl .

2. Dosage de la chaux et de la magnésie.

Dans une eau minérale à carbonates alcalins, il ne peut pas y avoir de sels de chaux et de magnésie solubles directement : mais toute la chaux et la magnésie que l'on trouve doivent être regardées comme étant à l'état de carbonates dissous à la faveur de l'acide carbonique, bien que par l'ébullition de l'eau toute la chaux et encore moins toute la magnésie ne soient pas précipitées. Il en est autrement avec les eaux salines. Elles renferment presque toujours du carbonate de chaux et du carbonate de magnésie avec d'autres sels de chaux et de magnésie solubles. Pour pouvoir déterminer quelle portion des deux bases est unie à l'acide carbonique, et quelle portion aux autres acides, il faut avec les eaux salines, outre le dosage de la chaux total, etc., d'après le § 209. 3., déterminer *la chaux qui reste dissoute après l'ébullition* : les proportions de magnésie unies à l'acide carbonique et aux autres acides se trouvent ensuite par le calcul (voyez plus bas § 213 (**)).

On tare ou l'on pèse un ballon de 1500 C. C., on y verse 1000 C. C. d'eau minérale, on porte à l'ébullition que l'on maintient pendant une heure en remplaçant de temps en temps par de l'eau distillée l'eau qui part en vapeurs. Après refroidissement complet on pèse le ballon avec son contenu, on en retranche le poids du ballon vide et on a celui de l'eau bouillie. On filtre à travers un filtre sec et sans laver le précipité, on pèse le liquide qui passe : on y dose la chaux par une double précipitation avec l'oxalate

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXI, 369.

(**) J'ai abandonné et remplacé par le procédé décrit plus haut l'ancienne méthode de dosage de la chaux précipitée par l'ébullition et de celle qui reste dissoute et qui consistait à filtrer l'eau bouillie, à laver le précipité complètement avec de l'eau, et à doser la chaux dans le précipité et dans le liquide filtré. On reconnaît facilement que par l'un ou l'autre de ces moyens la chaux est trouvée en quantité un peu trop grande dans la dissolution, et un peu trop faible dans le précipité, pour la raison bien simple que la petite proportion de chlorhydrate d'ammoniaque, qu'il y a toujours dans les eaux salines, réagit sur le carbonate de chaux pendant l'ébullition et que d'autre part le carbonate de chaux n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau. La dernière cause d'erreur est encore augmentée quand on lave le carbonate de chaux précipité. — Dans ces conditions on peut parfaitement, dans la méthode indiquée dans le texte, négliger la correction, qui semblerait nécessitée par le peu de carbonate de chaux qui reste en suspension dans l'eau après l'ébullition : cela n'a aucune influence appréciable sur les résultats et rentre dans les limites des erreurs de l'expérience. — Quant à déterminer quelle portion de magnésie est combinée à l'acide carbonique et quelle autre à l'acide chlorhydrique, à l'acide sulfurique, etc., cela ne peut pas se faire exactement par l'ébullition de l'eau et le dosage de la magnésie dans le précipité et dans le liquide filtré : cela est du reste inutile, parce qu'on arrive au résultat désiré par le calcul de l'analyse. Ce n'est dans tous les cas pas possible dans les eaux renfermant du sulfate de chaux, parce que, comme l'a montré *Bokli* (*Pharm. Centralbl.*, XVIII, 430), le bicarbonate de magnésie et le sulfate de chaux se transforment à l'ébullition en sulfate de magnésie, carbonate de chaux et acide carbonique. — Suivant mes propres expériences, cette décomposition n'a pas lieu dans les eaux riches en sulfate de magnésie.

d'ammoniaque comme cela est dit au § 209. 3., et l'on calcule la quantité de chaux restée dissoute après l'ébullition dans 1000 grammes de l'eau minérale en résolvant la question :

Le poids du liquide séparé du précipité par le filtre sec ayant donné un poids connu de chaux, combien en aurait donné tout le liquide pesé après le refroidissement (liquide qui renfermait la chaux restant dissoute dans 1000 grammes d'eau minérale)?

En répétant l'opération deux fois on obtient des résultats tout à fait concordants. Bien qu'ils soient un peu trop élevés à cause de la solubilité du carbonate de chaux dans l'eau, on ne doit pas s'en inquiéter, l'erreur étant par trop minime. On pourrait du reste faire une correction (car on sait que 28 500 parties d'eau dissolvent une partie de carbonate de chaux) : mais il ne faudrait pas y attacher une trop grande importance et croire à une plus grande exactitude, parce que les eaux minérales renferment différents sels solubles, qui ont une influence notable sur la solubilité du carbonate de chaux, mais influence qu'on ne peut pas calculer.

Dans la chaux trouvée dans l'eau bouillie il y a en général la plus grande partie de la strontiane et de la baryte que pourrait renfermer l'eau, tandis que l'ébullition en a fait précipiter des quantités bien moindres à l'état de carbonates, parce que (on peut au moins l'admettre avec une grande probabilité), par suite d'une double décomposition du bicarbonate de chaux avec le sulfate de baryte et de strontiane, dissous dans l'eau à la faveur du chlorure de sodium, il s'est fait du carbonate de baryte et de strontiane avec du sulfate de chaux et de l'acide carbonique. Par là la quantité de chaux restée dissoute paraîtra un peu trop forte. — Si l'on retranche maintenant, comme on le fait d'ordinaire, de la chaux trouvée (avec de la strontiane et de la baryte) dans l'eau bouillie, *toute* la strontiane et *toute* la baryte trouvées dans l'eau, on commet évidemment une légère erreur à cause de la différence des poids équivalents, car on ne devrait retrancher que la strontiane et la baryte restées dans l'eau bouillie et ajouter à la chaux la quantité équivalente à la baryte et à la strontiane précipitées par l'ébullition.

Si l'on voulait cependant éviter cette erreur, il n'y aurait pas d'autre moyen que de doser la baryte et la strontiane dans la chaux (plus la baryte et la strontiane) trouvée dans l'eau bouillie, et de retrancher ces deux terres du produit chaux + strontiane + baryte donné par l'eau bouillie ; puis, d'autre part, il faudrait ajouter à cette quantité de chaux la petite quantité de chaux équivalente à la strontiane et à la baryte que l'on trouverait à l'état de carbonate dans le dépôt produit par l'ébullition. Cette quantité de strontiane et de baryte se trouve en retranchant de la quantité totale de ces bases celle trouvée dans l'eau bouillie.

Mais il n'y a pour ainsi dire pas lieu de s'arrêter à ces corrections peu importantes, en présence de cette considération que le bicarbonate de magnésie peut par l'ébullition se décomposer avec le sulfate de chaux (page 765, renvoi).

3. Dosage de l'iode et du brome.

Dans les eaux alcalines on peut, sans craindre de perdre de l'iode ou

du brome, évaporer, sans aucune addition, une grande quantité d'eau comme il est dit au § 209. 6. Il n'en est plus de même avec les eaux non alcalines, parce qu'une partie de ces halogènes peut se perdre par suite de la décomposition du bromure et de l'iodure de magnésium. Il faut dès lors à la grande quantité d'eau saline à évaporer ajouter, jusqu'à réaction fortement alcaline, du carbonate de soude tout à fait pur (le mieux, qu'on aura préalablement fait bouillir plusieurs fois avec de l'alcool). Puis ensuite on terminera le dosage de l'iodure et du brome exactement comme il est indiqué au § 209. 6.

4. Dosage de la baryte et de la strontiane.

La manière dont se comporte l'eau minérale à l'ébullition ne donne aucune indication suffisante sur la nature de la combinaison, dans laquelle entrent la baryte et la strontiane dans les eaux salines. En général une partie de ces deux bases passe dans le précipité, l'autre reste en dissolution : suivant que l'une ou l'autre de ces portions est plus grande, il faudra calculer ces bases en sulfates ou en carbonates : l'observation au spectroscopie pourra parfois donner quelque indication. Il résulte de là des différences dans la représentation de la composition d'une eau minérale, différences regrettables, et à cause desquelles je crois qu'il y aurait mieux convenir d'indiquer en sulfates la baryte et la strontiane qu'on trouvera dans les eaux minérales. Ces sulfates sont plus solubles dans l'eau contenant du chlorure de sodium que dans l'eau pure : il n'y aurait donc rien d'étonnant à en trouver en dissolution, même le sulfate de baryte : quant à leur précipitation partielle sous forme de carbonate pendant l'ébullition de l'eau, on l'explique fort bien par la double décomposition du bicarbonate de chaux et de ce sulfate, d'où résulterait du sulfate de chaux et du carbonate de baryte et de strontiane, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer au § 211. 2.

5. Dosage de l'ammoniaque, recherche et dosage des acides organiques volatils.

Au § 209. 8. et 11., j'ai déjà indiqué la légère modification à apporter au procédé de *Boussingault* pour le dosage de l'ammoniaque et à la manière d'évaporer l'eau minérale pour y déceler et y doser les acides organiques volatils, lorsque l'eau ne contient pas de bicarbonate de soude.

Remarque sur l'analyse des eaux sulfureuses.

§ 212.

Nous avons déjà dit plus haut (§ 208. 8.) de combien de façons le soufre pouvait se rencontrer dans les eaux sulfureuses : nous avons donné les méthodes les plus convenables pour doser l'acide sulfhydrique soit libre, soit combiné aux sulfures métalliques à l'état de sulfo-sels : en outre nous avons indiqué le meilleur moyen de doser le soufre sous forme de monosulfure ou de bisulfure et aussi à l'état d'acide hyposulfureux.

Je crois utile d'ajouter ici quelques remarques faites par moi et par d'autres chimistes.

1. On ne saurait faire le *dosage de l'acide sulfurique* à la manière ordinaire, parce que l'acide sulfhydrique étant constamment oxydé par l'oxygène de l'air, il en résulterait de graves erreurs. Il faut opérer suivant le § 267 (254).

2. On détermine, comme contrôle, la *quantité totale de soufre*, aussi bien celui combiné à l'oxygène que celui combiné à l'hydrogène ou à des métaux : pour cela on fait passer dans un volume connu d'eau un courant de chlore purgé d'air, on concentre après addition d'un peu d'acide chlorhydrique et l'on précipite avec le chlorure de baryum l'acide sulfurique formé.

3. Quant aux caractères de ces eaux, ils sont naturellement différents suivant qu'elles renferment de l'acide sulfhydrique libre ou des sulfures métalliques ou des sulfo-sels (eaux hépatiques). Comme exemple de la première espèce, je citerai l'eau de Weilbach, dans laquelle presque tout le soufre est à l'état d'acide sulfhydrique libre. Elle répand fortement l'odeur de ce gaz, dégage de l'acide sulfhydrique avec de l'acide carbonique quand on l'agite dans un flacon à moitié rempli ; presque tout l'acide sulfhydrique est chassé par un courant d'hydrogène. Conservé dans un flacon qui renferme de l'air, il se forme bientôt un trouble et un précipité de soufre, en même temps que l'odeur de l'acide sulfhydrique disparaît peu à peu : en outre le dépôt de soufre disparaît de nouveau complètement par l'action prolongée de l'air, en sorte que l'eau redevient parfaitement limpide parce que le soufre s'oxyde et passe à l'état d'acide sulfurique.

Comme exemple de la seconde espèce, on peut citer l'eau de Stachelberg, analysée par *Simmler*. Elle sent peu l'acide sulfhydrique et n'a pour ainsi dire pas d'odeur en hiver : elle bleuit complètement en une minute le papier rouge de tournesol, ne change pas le papier de curcuma, donne avec le protochlorure de manganèse un précipité couleur de chair, avec le sulfate de protoxyde de fer un précipité noir, et colore en violet rouge le nitroprussiate de soude. Si l'on remplit un flacon de cette eau, elle se trouble bientôt, mais au bout de cinq minutes le trouble a disparu et le liquide prend une teinte jaunâtre : si on laisse de nouveau arriver l'air, le trouble se reproduit pour disparaître bientôt ; après et peu à peu l'eau devient de plus en plus jaune par suite de la formation d'un bisulfure, puis, en laissant au contact prolongé de l'air, il se forme un dépôt de soufre et de l'hypo-sulfite de soude.

On comprend de suite la cause de cette différence dans les propriétés de ces deux eaux, quand on examine le rapport entre le soufre uni à l'hydrogène ou aux métaux et l'acide carbonique libre. Dans l'eau de Weilbach ce rapport est de 1 : 24, et dans celle de Stachelberg il est de 1 : 2. Si dans cette dernière on fait passer un courant d'acide carbonique, l'eau hépatique se change en eau à hydrogène sulfuré libre, car l'acide carbonique chasse l'acide sulfhydrique de sulfure de sodium ou du sulphydrate du sulfure de sodium ; de même que réciproquement l'acide sulfhydrique chasse l'acide carbonique du bicarbonate de soude. Lorsque, comme ici, les affinités sont si peu différentes, c'est la masse qui l'emporte. Plus donc il y aura d'acide carbonique libre dans une eau contenant du carbonate de soude, moins il y aura d'acide sulfhydrique combiné, plus il y en aura de libre. — La tem-

pérature n'est pas non plus sans produire un effet marqué : par exemple, le bicarbonate de soude peut exister à froid en présence du sulfure de sodium, tandis qu'à une température moins basse il se forme du carbonate neutre de soude avec dégagement d'acide sulfhydrique. — Les eaux sulfureuses qui ne contiennent pas de bicarbonates alcalins, qui par conséquent n'acquièrent pas de réaction alcaline par l'ébullition, doivent être regardées comme de simples dissolutions d'acide sulfhydrique : telle est l'eau de Sandefjord, analysée par A. et H. Strecker.

II. — CALCUL DE L'ANALYSE DES EAUX MINÉRALES, CONTROL ET REPRÉSENTATION DES RÉSULTATS

§ 213.

Les résultats obtenus en I sont les données immédiates des expériences directes. Ils ne dépendent nullement des considérations théoriques sur la manière dont les différents corps trouvés sont combinés entre eux. — Comme cette dernière question reste indécise dans l'état actuel de la science, il faut donc avant tout, lorsqu'on rapporte une analyse d'eau minérale, donner les résultats directs et les méthodes suivies pour les obtenir. De cette façon l'analyse aura sa valeur dans tous les temps, et elle donnera au moins un point de départ pour savoir si la composition reste ou non constante.

Quant aux principes d'après lesquels on combine les acides avec les bases pour en former des sels, on suppose que les acides et les bases s'unissent d'après leur affinité relative, c'est-à-dire les bases les plus fortes avec les acides les plus puissants, etc., en tenant compte toutefois de la plus ou moins grande solubilité des sels, qui a, comme on sait, une influence sur le jeu de l'affinité. Ainsi, si dans une eau bouillie on a trouvé de la chaux, de la potasse et de l'acide sulfurique, on supposera d'abord que l'acide sulfurique est combiné à la chaux, etc. — Il ne faut pas se dissimuler toutefois qu'il y a ici quelque peu d'arbitraire et que, suivant la manière dont on fera le calcul, on pourra, avec les mêmes données directes de l'analyse, arriver à des résultats calculés différents.

Il serait bon qu'on pût être d'accord sur la manière de représenter la composition définitive, car sans cela il est on ne peut pas plus difficile de comparer deux eaux minérales : mais il ne faut pas espérer qu'on arrivera facilement et bientôt à cette entente : aussi jusque-là n'aurons-nous de termes de comparaison qu'entre les éléments immédiats fournis par l'analyse directe.

Je crois toutefois qu'on pourrait convenir de ne jamais représenter les sels qu'à l'état anhydre.

Pour rendre aussi clairs que possible les principes qui me paraissent les plus convenables pour calculer une analyse et pour indiquer en outre la manière suivant laquelle on peut contrôler les résultats obtenus, je vais rapporter l'analyse que j'ai faite de la source d'Élisabeth à Hombourg-ès-Monts. J'ai choisi cet exemple parce que le calcul y est un peu compliqué. Il l'est moins pour les eaux alcalines, parce que dans celles-ci il faut transformer toutes les terres alcalines en carbonates et au besoin en bicarbonates.

SOURCE MINÉRALE D'ÉLISABETH A HOMBURG-ÈS-MONTS.

a. *Données directes de l'analyse.*

Les nombres expriment la moyenne de deux ou trois essais parfaitement concordants et donnent en grammes la quantité des éléments contenus dans 1000 grammes d'eau.

1. Chlorure, bromure, iodure d'argent, ensemble.	28,97763
2. Brome et iode :	
a. Brome	0,002486
Bromure d'argent correspondant.	0,00584
b. Iode	0,0000285
Iodure d'argent correspondant.	0,000055
5. Chlore :	
Chlorure, bromure et iodure d'argent	28,97763
A en retrancher :	
Bromure d'argent.	0,00584
Iodure d'argent.	0,00005
	<u>0,00589</u>
Reste : chlorure d'argent	28,97174
c. Chlore correspondant.	7,46264
4. Acide sulfurique	0,01796
5. Acide carbonique en totalité	3,52925
6. Acide silicique	0,02655
7. Protoxyde de fer	0,01458
8. Chaux et strontiane supposées à l'état de carbonates.	2,15885
9. Magnésie en totalité.	0,52129
10. Chaux et strontiane (*) restées dissoutes après l'ébullition de l'eau et calculées en carbonates.	0,64655
11. Chaux précipitée par l'ébullition :	
Chaux totale + strontiane, à l'état de carbonates .	2,15885
Chaux et strontiane restées dissoutes après l'ébullition et calculées en carbonates.	0,64655
	<u>La différence = 1,51252</u>
donne la quantité de chaux précipitée par l'ébullition et évaluée en chaux	0,84701
12. Dosage de la chaux restée dissoute après l'ébullition :	
Somme de la chaux et de la strontiane restées dissoutes, calculées à l'état de carbonates	0,64647
A en retrancher la quantité de strontiane (v. 13), calculée en carbonate	0,01428
	<u>Différence. = 0,63205</u>
Chaux correspondante.	0,35395

(*) Toute la strontiane resta en dissolution. — On n'a pas tenu compte dans ce calcul des traces de baryte qui ne dépassaient pas les limites des erreurs possibles dans le dosage de la chaux.

13.	Baryte, strontiane et protoxyde de manganèse :		
a.	Baryte.	0,00066	
b.	Strontiane.	0,01002	
c.	Protoxyde de manganèse.	0,00094	
14.	Acide phosphorique.	0,00055	
15.	Lithine.	0,00764	
	Chlorure de lithium correspondant	0,02165	
16.	Chlorure de sodium + chlorure de potassium + chlorure de lithium.	10,22880	
17.	Potasse.	0,21876	
	Chlorure de potassium correspondant.	0,54627	
18.	Soude :		
	Somme des chlorures de potassium, sodium et lithium.	10,22880	
	A retrancher :		
	Chlorure de potassium	0,54627	
	Chlorure de lithium	0,02165	0,56790
			<hr/>
	Chlorure de sodium.	9,86090	
	Soude correspondante.	5,22899	
19.	Oxyde d'ammonium	0,010155	
20.	Poids total des éléments fixes	15,18438	
	Poids spécifiques 1,01140 à 19°,5.		

Il n'y avait que des traces non appréciables des autres éléments : oxydes de cæsium, de rubidium, alumine, protoxydes de nickel et de cobalt, oxydes de cuivre, d'antimoine, acide arsénique, acide borique, fluor, acide azotique, acides organiques volatils, matières organiques fixes, azote, carbures d'hydrogène gazeux et acide sulfhydrique.

b. *Calcul.*

a.	Sulfate de baryte :		
	Baryte trouvée (13).	0,00066	
	Acide sulfurique correspondant.	0,00034	
			<hr/>
	Sulfate de baryte.	0,00100	
b.	Sulfate de strontiane :		
	Strontiane trouvée (13)	0,01002	
	Acide sulfurique correspondant.	0,00774	
			<hr/>
	Sulfate de strontiane.	0,01776	
c.	Sulfate de chaux :		
	Acide sulfurique trouvé (4)	0,01796	
	dont il faut retrancher :		
	combiné à la baryte	0,00034	
	combiné à la strontiane.	0,00774	0,00808
			<hr/>
	Différence.	0,00988	
	Chaux combinée	0,00692	
			<hr/>
	Sulfate de chaux.	0,01680	

d. Bromure de magnésium :		
Brome trouvé.		0,002486
Magnésium correspondant		0,000375
	Bromure de magnésium.	<u>0,002859</u>
e. Iodure de magnésium :		
Iode trouvé (2)		0,0000285
Magnésium correspondant		0,0000027
	Iodure de magnésium.	<u>0,0000312</u>
f. Chlorure de calcium :		
Chaux trouvée (12) dans l'eau bouillie.		0,35395
dont combiné à l'acide sulfurique (c).		0,00692
	Différence.	<u>0,54703</u>
	Calcium correspondant.	0,24788
	Chlore équivalent	0,43949
	Chlorure de calcium.	<u>0,68757</u>
g. Chlorure de potassium :		
Potasse trouvée (17)		0,21876
Potassium correspondant.		0,18161
Chlore équivalent		0,16466
	Chlorure de potassium.	<u>0,54627</u>
h. Chlorure de lithium :		
Lithine trouvée (15)		0,00764
Lithium correspondant.		0,00556
Chlore équivalent.		0,00807
	Chlorure de lithium.	<u>0,02165</u>
i. Chlorhydrate d'ammoniaque :		
Oxyde d'ammonium trouvé (19)		0,01065
Ammonium correspondant		0,00757
Chlore équivalent		0,01452
	Chlorhydrate d'ammoniaque.	<u>0,02189</u>
k. Chlorure de sodium :		
Soude trouvée (18)		5,22899
Sodium correspondant.		3,87937
Chlore équivalent.		5,98153
	Chlorure de sodium.	<u>9,86090</u>
l. Chlorure de magnésium :		
Chlore trouvé (3).		7,16264
dont combiné au		
Calcium	0,43949	
Potassium	0,16466	
Lithium	0,01807	
Ammonium	0,01452	
Sodium	5,98143	6,61807
	Différence.	<u>0,54457</u>
	Magnésium correspondant.	0,18429
	Chlorure de magnésium.	<u>0,72886</u>

m. Phosphate de chaux :			
Acide phosphorique trouvé (14).	0,00043	
Chaux équivalente (3 équivalents).	0,00051	
		<hr/>	
	Phosphate basique de chaux.		0,00094
n. Carbonate de chaux :			
Chaux contenue dans le précipité formé pendant l'ébullition (11).	0,84701	
dont combiné à l'acide phosphorique (m).	0,00051	
		<hr/>	
	Différence.		0,84650
	Acide carbonique correspondant.		0,66511
		<hr/>	
	Carbonate neutre de chaux.		1,51161
o. Carbonate de magnésie :			
Magnésie totale (9)	0,52129	
Magnésium correspondant.	0,19277	
dont combiné au			
Brome (d).	0,000373	
Iode (e).	0,000003	
Chlore (f)	0,184290	0,18467
		<hr/>	
	Différence.		0,00810
	Magnésie correspondante.		0,01550
	Acide carbonique		0,01485
		<hr/>	
	Carbonate neutre de magnésie (*).		0,02835
p. Carbonate de protoxyde de fer :			
Protoxyde de fer trouvé (7).	0,01438	
Acide carbonique correspondant.	0,00879	
		<hr/>	
	Carbonate neutre de protoxyde de fer.		0,02517
q. Carbonate de protoxyde de manganèse :			
Protoxyde de manganèse trouvé (13).	0,00094	
Acide carbonique correspondant.	0,00058	
		<hr/>	
	Carbonate neutre de protoxyde de manganèse.		0,00152
r. Silice :			
Silice trouvée (6).	0,02635	
s. Acide carbonique libre :			
Acide carbonique total, suivant (5).	3,52925	
dont combiné en sels neutres :			
à la chaux (n)	0,66511	
à la magnésie (o).	0,01485	
au protoxyde de fer (p)	0,00879	
au protoxyde de manganèse (q).	0,00058	0,68933
		<hr/>	
	Différence.		2,63992

(*) Dans l'analyse de la source d'Élisabeth, faite en 1864, on n'a pas fait de correction pour le carbonate de chaux resté en dissolution après l'ébullition de l'eau. Si l'on fait cette correction, il n'y a plus de carbonate de magnésie dans l'eau. Mais on a en plus une quantité équivalente de carbonate de chaux et de chlorure de magnésium et en moins celle de chlorure de calcium.

A retrancher ce qui est uni aux carbonates neutres pour en faire des bicarbonates.	0,68933
Acide carbonique libre.	1,95059

c. Comparaison entre les éléments fixes trouvés directement et la somme des éléments différents.

Les divers dosages ont donc fourni pour 1000 grammes d'eau :

Sulfate de baryte.	0,00100
» de strontiane.	0,01776
» de chaux.	0,01680
Bromure de magnésium.	0,00286
Iodure de magnésium.	0,00003
Chlorure de calcium	0,68757
» de potassium	0,54627
» de lithium.	0,02163
» d'ammonium	0,02189
» de sodium	9,86090
» de magnésium	0,72886
Phosphate de chaux.	0,00094
Carbonate de chaux.	1,51161
» de magnésie.	0,02855
Peroxyde de fer (*).	0,01598
Oxyde salin de manganèse (*)	0,00101
Acide silicique.	0,02635
	<hr/>
	15,28861
Le résidu de l'évaporation séché à 180° pesait.	15,18458

On ne doit pas s'attendre évidemment à avoir identité entre ces deux nombres, surtout avec une eau comme celle dont il s'agit : bien plus, s'il y avait accord plus parfait, ce serait plutôt une preuve que l'analyse est mal faite. On connaît les causes de cette différence, mais on ne saurait en tenir compte exactement en nombre. D'abord le chlorhydrate d'ammoniaque, en présence du carbonate de chaux pendant l'évaporation, se transforme en chlorure de calcium et il se perd un peu de carbonate d'ammoniaque; — ensuite le chlorure, bromure, iode de magnésium, perdant un peu de leurs hydracides, se changent en sels basiques, — en outre l'acide silicique évaporé avec des carbonates chasse de l'acide carbonique. On voit que toutes ces causes ont pour effet précisément de faire que la somme des éléments séparés soit un peu plus grande que le poids du résidu de l'évaporation.

On aura un contrôle plus exact en traitant par l'acide sulfurique le résidu de l'évaporation (page 746) et en comparant ce résidu de sulfates (en y regardant le fer à l'état de peroxyde) avec le nombre obtenu en calculant en sulfates neutres les sels des alcalis, des terres alcalines et du manganèse, ajoutant à la somme le peroxyde de fer, la silice et en outre l'alumine ou

(*) Ces corps sont indiqués ici dans l'état où ils se trouvaient dans le résidu séché à 180°.

le phosphate d'alumine et (pour les eaux alcalines) l'acide phosphorique qu'il y aurait en plus calculé en pyrophosphate de soude (ou en phosphate de chaux dans les eaux simplement salines), puis enfin en retranchant de la totalité le sulfate de soude (ou le sulfate de chaux) équivalent au pyrophosphate de soude (ou au phosphate de chaux).

Pour faire bien comprendre, je donnerai le contrôle d'une de mes analyses d'une source d'Ems (*). Le calcul est toujours fait sur 1000 grammes d'eau.

Trouvé :	Soude 1,555391, calculée en sulfate de soude . . .	3,102402
—	Potasse 0,019891, calculée en sulfate de potasse . . .	0,036775
—	Lithine 0,001029, calculée en sulfate de lithine . . .	0,003769
—	Chaux 0,084068, calculée en sulfate de chaux . . .	0,204165
—	Strontiane 0,001266, calculée en sulfate de strontiane	0,002245
—	Baryte 0,0006513, calculée en sulfate de baryte . . .	0,000992
—	Magnésie 0,064683, calculée en sulfate de magnésie.	0,194050
—	Protoxyde de fer 0,000895, calculé en peroxyde de fer	0,000994
—	Protoxyde de manganèse 0,0000775, calculé en sulfate de manganèse.	0,000164
—	Silice.	0,049741
—	Phosphate d'alumine.	0,000116
—	Reste d'acide phosphorique 0,000637, calculé en pyrophosphate de soude.	0,001867
	Total.	3,597278
	A retrancher en sulfate de soude correspondant au phosphate	0,001459
	Sulfates, etc., restant.	3,595819
	Trouvés directement.	3,594699

d. Exposition de l'analyse.

Le moyen le plus simple est d'indiquer les parties constituantes sur 1000 parties d'eau en poids (page 723).

On range les substances trouvées dans l'eau en deux catégories :

a. Principes en quantités pondérables appréciables.

b. Principes non appréciables en poids.

Pour les carbonates, on peut fort bien ne pas savoir s'il faut les calculer comme sels neutres et regarder l'excès d'acide carbonique, partie comme à demi combiné (pour faire des bicarbonates), partie comme libre; ou bien s'il faut de suite supposer tous les sels à l'état de bicarbonates, et dans ce cas le reste de l'acide carbonique sera libre. On admet tantôt l'un, tantôt l'autre de ces points de vue. J'ai l'habitude, lorsque je fais une analyse d'eau minérale, d'indiquer sa composition des deux manières, afin qu'on

(*) *Annuaire de la Société des naturalistes de Nassau* : années xxvii et xxviii, 114 et suiv.

puisse comparer les résultats avec ceux fournis par les autres sources semblables.

Il faut avoir soin également d'indiquer l'acide carbonique (en général tous les éléments gazeux) en volume, en centimètres cubes sur 1000, en prenant pour base la température de la source et la pression normale 760^{mm}C.C.

Si l'on voulait d'autres exemples de calcul et de contrôle des résultats, on pourrait consulter les analyses suivantes d'eaux minérales que j'ai faites et qui ont été publiées de 1850 à 1857 à Wiesbaden.

1. Analyse de la source chaude de Wiesbaden (eau saline chaude).
2. Analyse de la source minérale d'Ems (eau chaude alcaline).
3. Analyse des sources de Schlangenbad (sources chaudes renfermant très peu d'éléments dissous).
4. Analyse des sources minérales de Langenschwalbach (eaux ferrugineuses alcalines, riches en acide carbonique).
5. Analyse de la source sulfureuse de Weilbach (eau froide sulfureuse).
6. Analyse de la source minérale de Geilnau (eau alcalino-ferrugineuse acidule, très riche en acide carbonique).
7. Analyse de la nouvelle source alcaline de Weilbach (riche en lithine).
8. Analyse de la source minérale de Niederselter (eau acidule alcaline, riche en acide carbonique).
9. Analyse de la source de Fachingen (eau acidule très riche en bicarbonate de soude).

Dans le travail sur les sources 1. et 2. on trouvera, décrit tout au long, le procédé employé pour étudier les dépôts ocreux boueux et les concrétions de ces sources.

Parmi les autres analyses que j'ai eu occasion de faire, je citerai encore les suivantes :

Sources minérales de Hombourg (très salines, ferrugineuses, riches en acide carbonique).

Sources de Wildungen (riches en acide carbonique, plus ou moins alcalines, ferrugineuses, renfermant beaucoup de bicarbonates alcalino-terreux).

Source à boire, source pour bains et fontaine Héllène à Pyrmont (sources ferrugineuses, riches en sulfate de chaux).

Source à boire de Dribourg (ferrugineuse avec beaucoup de sulfate de chaux).

Source minérale de Herster (source terreuse) et aussi les boues sulfureuses de Satzer.

Eau minérale de Tœnnisstein (alcalines, acidules, très riches en carbonate de magnésie) et sources ferrugineuses de Tœnnisstein.

Sources de Lamscheider (acidules alcalines).

Sources Augusta, Victoria, des Romains, Krœnchen, des Princes, du bassin, et des nouveaux bains à Ems.

Source Charles à Helmstedt (ferrugineuse).

Source acidule de Deutsch-Kreutzer près d'Edenbourg (alcaline).

Nouvelles sources à Selser près Grosskarben (acidules terreuses).

Source antidartreuse près Francfort-sur-la-Mein (alcalino-sulfureuse).

Source de Birresborn (acidule alcaline).
Source de Neudorf en Bohême (alcalino-ferrugineuse).
Source chaude d'Assmannshausen (alcaline, très riche en lithine).
Source minérale de Biskirchen (acidule alcaline).
Source héraldique d'Ems (chaude, alcaline).
Eaux salées chaudes de Werne.

II. ANALYSE DES PRODUITS INDUSTRIELS ET DES MINÉRAUX

QUE L'ON RENCONTRE LE PLUS SOUVENT, TANT AU POINT DE VUE DE LEUR COMPOSITION
QUE SOUS CELUI DE LEUR VALEUR COMMERCIALE.

1. Détermination des acides libres (acidimétrie).

A. DÉTERMINATION DE LA PROPORTION D'ACIDE D'APRÈS LE POIDS SPÉCIFIQUE.

§ 214.

Comme on connaît, à l'aide de tables construites d'après des données expérimentales, le rapport qui existe entre la densité d'un acide plus ou moins hydraté et la quantité d'acide anhydre qu'il renferme, il suffit fréquemment de prendre la densité d'un acide plus ou moins étendu pour en connaître la richesse. Il faut seulement faire attention que l'acide soit libre et que la solution ne contienne aucune autre substance étrangère. Comme la plupart des acides sont volatils (sulfurique, chlorhydrique, azotique, acétique), il suffira de s'assurer si un essai évaporé dans une capsule en platine ou en porcelaine laisse ou non un résidu fixe.

On prendra la densité soit en pesant des volumes égaux d'eau et de l'acide (pages 743 et 744), soit en faisant usage d'un bon aréomètre. Il faut avoir soin que l'expérience soit faite à la température pour laquelle la table a été dressée.

Les tables suivantes donnent, pour les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, phosphorique, acétique, tartrique et citrique, les densités correspondant à différentes proportions d'acide pur.

TABLE I. a.

POIDS SPÉCIFIQUES DE L'ACIDE SULFURIQUE SUIVANT LA PROPORTION D'ACIDE MONOHYDRATÉ, D'APRÈS BINEAU, CALCULÉS PAR OTTO POUR LA TEMPÉRATURE DE 15°.

ACIDE MONOHYDRATÉ	POIDS SPÉCIFIQUE.	ACIDE ANHYDRE.	ACIDE MONOHYDRATÉ	POIDS SPÉCIFIQUE.	ACIDE ANHYDRE.
100	1,8426	81,65	50	1,598	40,81
99	1,842	80,81	49	1,5886	40,00
98	1,8406	80,00	48	1,579	39,18
97	1,840	79,18	47	1,570	38,33
96	1,8584	78,56	46	1,561	37,55
95	1,8576	77,55	45	1,551	36,75
94	1,8556	76,75	44	1,542	35,82
93	1,854	75,91	45	1,555	35,10
92	1,851	75,10	42	1,524	34,28
91	1,827	74,28	41	1,515	33,47
90	1,822	73,47	40	1,506	32,65
89	1,816	72,65	39	1,276	31,83
88	1,809	71,85	38	1,289	31,02
87	1,802	71,02	37	1,281	30,20
86	1,794	70,10	36	1,272	29,58
85	1,786	69,58	35	1,264	28,57
84	1,777	68,57	34	1,256	27,75
83	1,767	67,75	33	1,2476	26,94
82	1,756	66,94	32	1,259	26,12
81	1,745	66,12	31	1,251	25,50
80	1,734	65,50	30	1,225	24,49
79	1,722	64,48	29	1,215	23,67
78	1,710	65,67	28	1,2066	22,85
77	1,698	62,85	27	1,198	22,05
76	1,686	62,04	26	1,190	21,22
75	1,675	61,22	25	1,182	20,40
74	1,665	60,40	24	1,174	19,58
73	1,654	59,59	23	1,167	18,77
72	1,659	58,77	22	1,159	17,95
71	1,657	57,95	21	1,1516	17,14
70	1,615	57,14	20	1,144	16,32
69	1,604	56,52	19	1,156	15,51
68	1,592	55,59	18	1,129	14,69
67	1,580	54,69	17	1,121	13,87
66	1,578	53,87	16	1,1156	13,06
65	1,557	53,05	15	1,106	12,21
64	1,545	52,24	14	1,098	11,42
63	1,554	51,42	13	1,091	10,61
62	1,525	50,61	12	1,085	9,79
61	1,512	49,79	11	1,076	8,98
60	1,501	48,98	10	1,068	8,16
59	1,490	48,16	9	1,061	7,54
58	1,480	47,54	8	1,0556	6,55
57	1,469	46,55	7	1,0464	5,71
56	1,4586	45,71	6	1,059	4,89
55	1,448	44,89	5	1,052	4,08
54	1,458	44,07	4	1,0256	3,26
53	1,428	43,26	3	1,019	2,445
52	1,418	42,45	2	1,015	1,65
51	1,408	41,65	1	1,0054	0,816

TABLE I. b.

QUANTITÉS D'ACIDE SULFURIQUE MONOHYDRATÉ PAR CHAQUE DEGRÉ DE L'ARÉOMÈTRE DE BAUMÉ, DE 0 A 66° ET POIDS SPÉCIFIQUES CORRESPONDANT A 15° C., PAR J. KOLB (*).

DEGRÉ DE BAUMÉ.	POIDS SPÉCIFIQUE.	ACIDE ANHYDRE.	H ₂ SO ₄ .	DEGRÉ DE BAUMÉ.	POIDS SPÉCIFIQUE.	ACIDE ANHYDRE.	H ₂ SO ₄ .
0	1,000	0,7	0,9	34	1,508	52,8	40,2
1	1,007	1,5	1,9	35	1,520	53,9	41,6
2	1,014	2,3	2,8	36	1,532	55,1	43,0
3	1,022	3,1	3,8	37	1,545	56,2	44,4
4	1,029	3,9	4,8	38	1,557	57,2	45,5
5	1,037	4,7	5,8	39	1,570	58,5	46,9
6	1,045	5,6	6,8	40	1,585	59,5	48,3
7	1,052	6,4	7,8	41	1,597	60,7	49,8
8	1,060	7,2	8,8	42	1,610	61,8	51,2
9	1,067	8,0	9,8	43	1,624	62,9	52,8
10	1,075	8,8	10,8	44	1,638	64,1	54,0
11	1,085	9,7	11,9	45	1,653	65,2	55,4
12	1,091	10,6	13,0	46	1,668	66,4	56,9
13	1,100	11,5	14,1	47	1,685	67,6	58,5
14	1,108	12,4	15,2	48	1,698	68,7	59,6
15	1,116	13,2	16,2	49	1,714	69,8	61,0
16	1,125	14,1	17,3	50	1,730	71,0	62,5
17	1,134	15,1	18,5	51	1,747	72,2	64,0
18	1,142	16,0	19,6	52	1,765	73,5	65,5
19	1,152	17,0	20,8	53	1,780	74,9	67,0
20	1,162	18,0	22,2	54	1,797	76,0	68,6
21	1,171	19,0	23,5	55	1,815	77,1	70,0
22	1,180	20,0	24,5	56	1,834	78,4	71,6
23	1,190	21,1	25,8	57	1,852	79,7	73,2
24	1,200	22,1	27,1	58	1,871	81,0	74,7
25	1,210	23,2	28,4	59	1,891	82,4	76,4
26	1,220	24,2	29,6	60	1,911	83,8	78,1
27	1,231	25,3	31,0	61	1,932	85,2	79,9
28	1,241	26,5	32,2	62	1,955	86,7	81,7
29	1,252	27,5	33,4	63	1,977	88,1	83,1
30	1,265	28,5	34,7	64	1,998	89,5	84,7
31	1,271	29,4	36,0	65	2,020	91,0	86,5
32	1,285	30,5	37,4	66	2,042	92,6	88,7
33	1,297	31,7	38,8				100,0

(*) *Polytech. Centralbl.*, 1875, page 826. — *Journal polytechn. de Dingler.*, CCIX, 268. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 535. — Les résultats de Kolb s'accordent assez bien avec ceux de Bineau, sans cependant être tout à fait identiques. — Quant aux degrés de Baumé, je ferai remarquer qu'ici le point 0 est pris dans l'eau à 15° et le point 66 dans de l'acide sulfurique pur de densité 1,842.

TABLE II. a.

POIDS SPÉCIFIQUES DES DISSOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUIVANT LA PROPORTION D'ACIDE PUR, SUIVANT LE D' URE. — TEMPÉRATURE 15°.

POIDS SPÉCIFIQUE.	ACIDE GAZEUX.	POIDS SPÉCIFIQUE.	ACIDE GAZEUX.
1,2000	40,777	1,1000	20,588
1,1982	40,569	1,0980	19,990
1,1964	39,961	1,0960	19,572
1,1946	39,554	1,0959	19,165
1,1928	39,146	1,0919	18,757
1,1910	38,738	1,0899	18,549
1,1895	38,530	1,0879	17,941
1,1875	37,925	1,0859	17,534
1,1857	37,516	1,0858	17,126
1,1846	37,108	1,0818	16,718
1,1822	36,700	1,0798	16,510
1,1802	36,292	1,0778	15,902
1,1782	35,884	1,0758	15,494
1,1762	35,476	1,0758	15,087
1,1741	35,068	1,0718	14,679
1,1721	34,660	1,0697	14,271
1,1701	34,252	1,0677	13,863
1,1681	33,845	1,0657	13,456
1,1661	33,437	1,0657	13,049
1,1641	33,029	1,0617	12,641
1,1620	32,621	1,0597	12,235
1,1599	32,215	1,0577	11,825
1,1578	31,806	1,0557	11,418
1,1557	31,398	1,0557	11,010
1,1557	30,990	1,0517	10,602
1,1515	30,582	1,0497	10,194
1,1494	30,174	1,0477	9,786
1,1475	29,767	1,0457	9,579
1,1452	29,559	1,0457	8,971
1,1451	28,951	1,0417	8,565
1,1410	28,544	1,0597	8,155
1,1589	28,156	1,0577	7,747
1,1569	27,728	1,0557	7,540
1,1549	27,521	1,0557	6,952
1,1528	26,915	1,0518	6,524
1,1508	26,505	1,0298	6,116
1,1287	26,098	1,0279	5,709
1,1267	25,690	1,0259	5,501
1,1247	25,282	1,0259	4,895
1,1226	24,874	1,0220	4,486
1,1206	24,466	1,0200	4,078
1,1185	24,058	1,0180	5,670
1,1164	23,650	1,0160	5,262
1,1145	23,242	1,0140	2,854
1,1125	22,834	1,0120	2,447
1,1102	22,426	1,0100	2,059
1,1082	22,019	1,0080	1,651
1,1061	21,611	1,0060	1,424
1,1041	21,203	1,0040	0,816
1,1020	20,796	1,0020	0,408

TABLE II. b.

QUANTITÉ D'ACIDE CHLORHYDRIQUE GAZEUX DANS LA SOLUTION AQUEUSE POUR TOUS LES DEGRÉS DE BAUMÉ DE 0 A 25,5 ET POIDS SPÉCIFIQUE CORRESPONDANT A 15°, PAR J. KOLB (*).

DEGRÉS BAUMÉ	POIDS SPÉCIFIQUE.	100 PARTIES RENFERMENT		DEGRÉS BAUMÉ.	POIDS SPÉCIFIQUE.	100 PARTIES RENFERMENT	
		ACIDE CHLOR- HYDRIQUE GAZEUX A 0°.	ACIDE CHLOR- HYDRIQUE GAZEUX A 15°.			ACIDE CHLOR- HYDRIQUE GAZEUX A 0°.	ACIDE CHLOR- HYDRIQUE GAZEUX A 15°.
		0	1,000			0,0	0,1
1	1,007	1,4	1,5	18	1,143	27,0	28,4
2	1,014	2,7	2,9	19	1,152	28,7	30,2
3	1,022	4,2	4,5	19,5	1,157	29,7	31,2
4	1,029	5,5	5,8	20	1,161	30,4	32,0
5	1,036	6,9	7,3	20,5	1,166	31,4	33,0
6	1,044	8,4	8,9	21	1,171	32,3	33,9
7	1,052	9,9	10,4	21,5	1,175	33,0	34,7
8	1,060	11,4	12,0	22	1,180	34,1	35,7
9	1,067	12,7	13,4	22,5	1,185	35,1	36,8
10	1,075	14,2	15,0	23	1,190	36,1	37,9
11	1,083	15,7	16,5	23,5	1,195	37,1	39,0
12	1,091	17,2	18,1	24	1,199	38,0	39,8
13	1,100	18,9	19,9	24,5	1,205	39,1	41,2
14	1,108	20,4	21,5	25	1,210	40,2	42,4
15	1,116	21,9	23,1	25,5	1,212	41,7	42,9
16	1,125	23,6	24,8				

(*) *Compt. rendus.*, LXXIV, 337. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 539.

TABLE III.

DENSITÉS DE L'ACIDE AZOTIQUE SUIVANT LA PROPORTION D'ACIDE ANHYDRE ET D'ACIDE MONOHYDRATÉ, PAR J. KOLB (*).

100 PART. RENFERMENT		POIDS SPÉCIFIQUE.		100 PART. RENFERMENT		POIDS SPÉCIFIQUE.	
H ₂ O, AzO ⁵	AzO ⁵	à 0°.	à 15°.	H ₂ O, AzO ⁵ .	AzO ⁵ .	à 0°.	à 15°.
100,00	85,71	1,559	1,550	58,88	50,47	1,587	1,568
99,84	85,57	1,559	1,550	58,00	49,71	1,582	1,563
99,72	85,47	1,558	1,550	57,00	48,86	1,576	1,558
99,52	85,50	1,557	1,529	56,10	48,08	1,571	1,553
97,89	85,90	1,551	1,525	55,00	47,14	1,565	1,546
97,00	85,14	1,548	1,520	54,00	46,29	1,559	1,541
96,00	82,28	1,544	1,516	55,81	46,12	1,558	1,559
95,27	81,66	1,542	1,514	55,00	45,40	1,555	1,555
94,00	80,57	1,557	1,509	52,55	44,85	1,549	1,551
93,01	79,72	1,553	1,506	50,99	45,70	1,541	1,523
92,00	78,85	1,529	1,503	49,97	42,85	1,534	1,517
91,00	78,00	1,526	1,499	49,00	42,00	1,528	1,512
90,00	77,45	1,522	1,495	48,00	41,14	1,521	1,504
89,56	76,77	1,521	1,494	47,18	40,44	1,515	1,298
88,00	75,45	1,514	1,488	46,64	59,07	1,512	1,295
87,45	74,95	1,515	1,486	45,00	58,57	1,500	1,284
86,17	73,86	1,507	1,482	45,55	37,51	1,291	1,274
85,00	72,86	1,505	1,478	42,00	36,00	1,280	1,264
84,00	72,00	1,499	1,474	41,00	35,14	1,274	1,257
85,00	71,14	1,495	1,470	40,00	34,28	1,267	1,251
82,00	70,28	1,492	1,467	59,00	35,43	1,260	1,244
80,96	69,59	1,488	1,465	37,95	52,55	1,253	1,237
80,00	68,57	1,484	1,460	56,00	50,86	1,240	1,225
79,09	67,71	1,481	1,456	55,00	29,29	1,234	1,218
77,66	66,56	1,476	1,451	53,86	29,02	1,226	1,211
76,00	65,14	1,469	1,445	52,00	27,45	1,214	1,198
75,00	64,28	1,465	1,442	51,00	26,57	1,207	1,192
74,01	63,44	1,462	1,438	50,00	25,71	1,200	1,185
73,00	62,57	1,457	1,435	29,00	24,85	1,194	1,179
72,59	62,05	1,455	1,432	28,00	24,00	1,187	1,172
71,24	61,06	1,450	1,429	27,00	23,14	1,180	1,166
69,96	60,00	1,444	1,425	25,71	22,04	1,171	1,157
69,20	59,51	1,441	1,419	25,00	19,71	1,153	1,158
68,00	58,29	1,435	1,414	20,00	17,14	1,152	1,120
67,00	57,45	1,450	1,410	17,47	14,97	1,115	1,105
66,00	56,57	1,425	1,405	15,00	12,85	1,099	1,089
65,07	55,77	1,420	1,400	13,00	11,14	1,083	1,077
64,00	54,85	1,415	1,395	11,41	9,77	1,075	1,067
63,59	54,50	1,415	1,395	7,22	6,62	1,050	1,045
62,00	53,14	1,404	1,386	4,00	3,42	1,026	1,022
61,21	52,46	1,400	1,381	2,00	1,71	1,015	1,010
60,00	51,45	1,393	1,374	0,00	0,00	1,000	0,999
59,59	51,08	1,391	1,372				

(*) Ann. de chim. et de physiq. [4], X, 140. — Zeitschr. f. analyt., Chem., V, 449.

TABLE IV.

DENSITÉS DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE PHOSPHORIQUE, SUIVANT LA PROPORTION D'ACIDE ANHYDRE PAR J. WATTS (*).

DENSITÉS à 15°,5.	POUR 100 EN PhO ⁵ .	DENSITÉS à 15°,5.	POUR 100 EN PhO ⁵ .	DENSITÉS à 15°,5.	POUR 100 EN PhO ⁵ .
1,508	49,60	1,528	36,15	1,135	18,81
1,492	48,41	1,515	34,82	1,144	17,89
1,476	47,10	1,502	33,49	1,136	16,95
1,464	45,63	1,295	32,71	1,124	15,64
1,455	45,38	1,285	31,94	1,115	14,53
1,442	44,13	1,276	31,03	1,109	13,25
1,434	43,95	1,268	30,15	1,095	12,18
1,426	43,28	1,257	29,16	1,081	10,44
1,418	42,61	1,247	28,24	1,075	9,55
1,408	41,60	1,256	27,50	1,066	8,62
1,392	40,86	1,226	26,56	1,056	7,59
1,584	40,12	1,241	24,79	1,047	6,17
1,576	39,66	1,197	23,23	1,031	4,45
1,569	39,21	1,185	22,07	1,022	5,05
1,556	38,00	1,173	20,91	1,014	1,91
1,547	37,37	1,162	19,73	1,006	0,79
1,539	36,74				

(*) *Journ. Chem. Soc.* [2], IV, 499. — *Journ. f. prakt. Chem.*, CI, 59. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 357.

TABLE V.

DENSITÉS DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE ACÉTIQUE SUIVANT LA PROPORTION D'ACIDE ACÉTIQUE MONOHYDRATÉ, PAR A.-C. OUDEMANS (*).

A. MONO- HYDRATÉ P. 100:	DENSITÉS		A. MONO- HYDRATÉ P. 100	DENSITÉS		A. MONO- HYDRATÉ P. 100.	DENSITÉS	
	A 15°.	A 20°.		A 15°.	A 20°.		A 15°.	A 20°.
0	0,9902	0,9985	54	1,0459	1,0426	68	1,0725	1,0679
1	1,0007	0,9997	55	1,0470	1,0457	69	1,0729	1,0683
2	1,0022	1,0012	56	1,0481	1,0448	70	1,0735	1,0686
3	1,0057	1,0025	57	1,0492	1,0458	71	1,0737	1,0689
4	1,0052	1,0041	58	1,0502	1,0468	72	1,0740	1,0691
5	1,0067	1,0055	59	1,0515	1,0478	75	1,0742	1,0695
6	1,0083	1,0039	40	1,0523	1,0488	74	1,0744	1,0695
7	1,0098	1,0084	41	1,0535	1,0498	75	1,0746	1,0697
8	1,0113	1,0098	42	1,0545	1,0507	76	1,0747	1,0699
9	1,0127	1,0112	43	1,0552	1,0516	77	1,0748	1,0700
10	1,0142	1,0126	44	0,0562	1,0525	78	1,0748	1,0700
11	1,0157	1,0140	45	1,0571	1,0534	79	1,0748	1,0700
12	1,0171	1,0154	46	1,0580	1,0545	80	1,0748	1,0699
13	1,0183	2,0168	47	1,0589	1,0551	81	1,0747	1,0698
14	1,0200	1,0181	48	1,0598	1,0559	82	1,0746	1,0696
15	1,0214	1,0195	49	1,0607	1,0567	85	1,0744	1,0694
16	1,0228	1,0208	50	1,0615	1,0575	84	1,0742	1,0691
17	1,0242	1,0222	51	1,0625	1,0585	85	1,0759	1,0688
18	1,0256	1,0235	52	1,0631	1,0590	86	1,0756	1,0684
19	1,0270	1,0248	53	1,0658	1,0597	87	1,0751	1,0679
20	1,0284	1,0261	54	1,0646	1,0604	88	1,0726	1,0674
21	1,0298	1,0274	55	1,0655	1,0614	89	1,0720	1,0668
22	1,0311	1,0287	56	1,0660	1,0618	90	1,0715	1,0660
25	1,0324	1,0299	57	1,0666	1,0624	91	1,0705	1,0652
24	1,0337	1,0312	58	1,0673	1,0630	92	1,0696	1,0645
25	1,0350	1,0324	59	1,0679	1,0636	93	1,0686	1,0632
26	1,0363	1,0356	60	1,0685	1,0642	94	1,0674	1,0620
27	1,0375	1,0348	61	1,0691	1,0648	95	1,0660	1,0606
28	1,0388	1,0360	62	1,0697	1,0653	96	1,0644	1,0589
29	0,0400	1,0372	63	1,0702	1,0658	97	1,0625	1,0570
30	1,0412	1,0385	64	1,0707	1,0665	98	1,0604	1,0549
31	1,0424	1,0394	65	1,0712	1,0667	99	1,0580	1,0525
32	1,0436	1,0405	66	1,0717	1,0671	100	1,0555	1,0497
35	1,0447	1,0416	67	1,0721	1,0675			

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 453.

TABLE VI.

DENSITÉS A 15° DES DISSOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE TARTRIQUE ET D'ACIDE CITRIQUE,
SUIVANT LA PROPORTION D'ACIDE CRISTALLISÉ, PAR GERLACH (*).

POUR 100 D'ACIDE CRISTALLISÉ.	ACIDE TARTRIQUE CRISTALLISÉ.	ACIDE CITRIQUE CRISTALLISÉ.	POUR 100 D'ACIDE CRISTALLISÉ.	ACIDE TARTRIQUE CRISTALLISÉ.	ACIDE CITRIQUE CRISTALLISÉ.
1	1,0045	1,0057	54	1,7726	1,1422
2	1,0090	1,0074	55	1,1781	1,1467
5	1,0156	1,0111	56	1,1840	1,1515
4	1,0179	1,0149	57	1,1900	1,1564
5	1,0224	1,0185	58	1,1939	1,1612
6	1,0273	1,0227	59	1,2019	1,1661
7	1,0522	1,0268	40	1,2078	1,1709
8	1,0571	1,0509	41	1,2158	1,1756
9	1,0420	1,0330	42	1,2198	1,1814
10	1,0469	1,0592	43	1,2239	1,1851
11	1,0517	1,0431	44	1,2317	1,1899
12	1,0365	1,0170	45	1,2577	1,1947
13	1,0615	1,0509	46	1,2444	1,1998
14	1,0661	1,0549	47	1,2504	1,2050
15	1,0709	1,0588	48	1,2568	1,2105
16	1,0761	1,0652	49	1,2652	1,2153
17	1,0815	1,0675	50	1,2696	1,2204
18	1,0865	1,0718	51	1,2762	1,2257
19	1,0917	1,0762	52	1,2828	1,2307
20	1,0969	1,0805	53	1,2894	1,2359
21	1,1020	1,0848	54	1,2961	1,2410
22	1,1072	1,0889	55	1,3027	1,2462
23	1,1124	1,0950	56	1,3095	1,2514
24	1,1175	1,0972	57	1,3159	1,2572
25	1,1227	1,1014	58	»	1,2627
26	1,1282	1,1060	59	»	1,2683
27	1,1338	1,1106	60	»	1,2738
28	1,1393	1,1152	61	»	1,2794
29	1,1449	1,1198	62	»	1,2849
30	1,1505	1,1244	63	»	1,2904
31	1,1560	1,1288	64	»	1,2960
32	1,1615	1,1353	65	»	1,3015
33	1,1670	1,1378	66	»	1,3071

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 293.

Dans tous les cas où la détermination de la densité ne conduit pas au but, ou si l'on doit atteindre un certain degré de rigueur dans le dosage, il faut faire usage de l'une des méthodes suivantes, et d'ordinaire on choisira la première.

B. DOSAGE D'UN ACIDE LIBRE PAR SA SATURATION A L'AIDE D'UN LIQUIDE ALCALIN DE COMPOSITION CONNUE, EN EMPLOYANT UNE MATIÈRE COLORANTE COMME INDICATEUR (*).

§ 215.

Pour appliquer cette méthode il faut :

1. Une dissolution acide de force connue.
2. Un liquide alcalin de valeur chimique connue.

I. Préparation des dissolutions.

1. On donne aux acides une concentration telle que 1000 C.C. mesurés à la température de 17°,5 renferment juste un équivalent ($H = 1$) en grammes de l'acide : ainsi 40 gr. d'acide sulfurique anhydre, 36,46 d'acide chlorhydrique, 63 d'acide oxalique cristallisé, etc. — On nomme ces dissolutions des *acides normaux* : il en faut des volumes égaux pour saturer une même quantité d'un alcali quelconque. En général on se sert d'acide sulfurique normal, d'acide chlorhydrique normal et aussi, d'après *Mohr*, d'acide oxalique normal.

2. Comme solution alcaline on emploie une lessive de soude, dont un volume donné neutralise juste un volume égal d'acide normal, c'est-à-dire qu'en mélangeant les deux liqueurs la dernière goutte de lessive alcaline tombant dans l'acide, préalablement rougi faiblement par le tournesol, ramène la couleur au bleu. Une lessive de soude de cette force se nomme *soude normale*. 1000 C.C. d'une pareille dissolution saturent 1 équivalent ($H=1$) en grammes de tout acide monobasique.

Il y a différents moyens de préparer les acides normaux. Le plus commode a., parce qu'on peut l'appliquer à tous les acides, prend pour point de départ le carbonate de soude anhydre pur. Les autres b. ne peuvent servir que pour un acide normal déterminé. On verra aussi bien en a. qu'en b. comment on prépare la lessive normale de soude.

a. Méthode générale (méthode de saturation).

1. Produits nécessaires,

Il faut :

a. Du *carbonate de soude* pur servant de mesure fondamentale. Le mieux pour le préparer est de prendre le bicarbonate de soude du commerce aussi

(*) *Nicholson et Price (Chem. Gaz., 1856, p. 50)* ont avancé que ce procédé alcalimétrique ordinaire ne pouvait pas s'appliquer au dosage de l'acide acétique libre, parce que l'acétate neutre de soude a une réaction alcaline ; mais *Otto (Ann. d. Chem. u. Pharm., CII, 69)* a montré que l'erreur qui pouvait en résulter était tout à fait négligeable.

pur que possible. On le pulvérise, on le met dans un entonnoir, dont le fond est fermé par un petit filtre, on le presse fortement, on aplanit la surface, que l'on recouvre de plusieurs doubles de papier à filtre, puis on verse sur le sel de l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau, qui passe à travers et sort de l'entonnoir, ne donne plus la moindre réaction de l'acide sulfurique, ni celle du chlore. Alors on dessèche le sel lavé et on le chauffe (le mieux dans une capsule en platine) pour transformer le bicarbonate en carbonate simple anhydre. On pulvérise celui-ci et on le conserve pour l'usage. — Avant de le peser, on le chauffe assez longtemps, modérément et en quantité convenable dans un creuset en platine, on introduit la poudre encore chaude, dans un petit tube chaud bien sec, qu'on puisse fermer, et l'on conserve sous le dessiccateur.

β. Une *solution alcaline*. On prend une lessive de soude. Pour l'usage qu'on en veut faire, il suffit, si on l'essaye à l'aréomètre, qu'elle ait une densité de 1,046 à 1,048, ce qui correspond à un peu plus d'un équivalent de soude par litre, soit de 32 à 34 gr. Si l'on ne veut pas essayer à l'aréomètre et si l'on a sous la main un acide à peu près exact, on se sert de cet acide pour faire un essai approximatif de la lessive et l'étendre d'eau de façon que, pour saturer 20 C.C. de l'acide normal ou à peu près normal, il faille employer 19 à 19,5 C.C. de la solution alcaline. Cela fait et pour débarrasser d'acide carbonique la solution concentrée, qui peut contenir un peu de carbonate de soude, on la chauffe à l'ébullition, on y ajoute un peu de lait de chaux, on verse dans un ballon de capacité telle qu'il soit rempli, on bouche avec un bouchon, traversé par un tube à boule rempli de chaux sodée (p. 788) et on laisse déposer. On décante ensuite le liquide limpide dans un autre flacon à l'aide d'un siphon.

γ. Une *dissolution acide* renfermant dans un litre un peu plus d'un équivalent en grammes de l'acide choisi : ainsi pour l'acide sulfurique de 41 à 42 gr par litre d'acide anhydre, pour l'acide chlorhydrique 37 à 39 gr. Si l'on peut essayer les acides à l'aréomètre, on pourra regarder comme convenables les limites de densités suivantes, prises à 15°,

pour l'acide sulfurique	de 1,032 à 1,033
— chlorhydrique	de 1,018 à 1,019
— azotique.	de 1,037 à 1,038

δ. De la *teinture de tournesol*. Comme la teinture de tournesol est souvent tellement alcaline, qu'il faut une quantité notable d'acide pour la rougir, il est nécessaire de saturer par un peu d'acide le trop grand excès d'alcali, de telle façon qu'en étendant d'eau on ait un liquide violet, qu'une trace d'acide rougit et que le moins possible d'alcali ramène au bleu (§ 65. 2). — Quant aux teintures particulières de tournesol et aux autres indicateurs pour reconnaître la neutralité, voir page 795.

Une fois ces produits préparés, il faut :

2. procéder à la détermination *exacte* de la quantité d'acide contenu dans la solution acide,
5. étendre l'acide pour le rendre normal,
4. étendre lessive de soude pour la rendre normale.

2. Dosage exact de l'acide.

α . On remplit une première burette à pince jusqu'au zéro avec la dissolution acide (1. γ .) et une deuxième burette avec la lessive alcaline (1. β), on fait couler 20 C.C. de l'acide dans un vase à précipité en verre mince, contenant déjà à peu près 100 C.C. d'eau : on colore en rouge faible avec le tournesol et l'on verse la solution alcaline avec précaution jusqu'à ce que le liquide redevienne juste bleu. Si l'on croit n'avoir pas atteint bien exactement le point de saturation, on reverse un peu d'acide, puis de la soude de nouveau en faisant bien attention pour ne plus dépasser la coloration à peine bleue. On apprend de cette façon le rapport qu'il y a entre l'acide et la soude. Supposons, par exemple, que pour 20 C.C. d'acide nous ayons employé 19,5 C.C. de lessive alcaline.

On remplit de nouveau les deux burettes jusqu'au zéro.

β . On pèse deux échantillons de carbonate de soude pur et tout à fait anhydre : on en prend de 1,0 à 1,5 gr. ; on les met dans des ballons à fond plat d'environ 300 C.C. et l'on dissout chaque portion dans 100 à 150 C.C. d'eau.

γ . On chauffe une des dissolutions de carbonate de soude, on la colore en bleu faible avec le tournesol et l'on y fait couler de la burette l'acide en petites portions, en mélangeant le liquide, jusqu'à ce que la teinte devienne violet rougeâtre. On chauffe alors à une légère ébullition, que l'on maintient quelque temps. Par là le liquide redevient bleu, à mesure que l'acide carbonique mis en liberté se dégage. On ajoute alors un peu plus d'acide, jusqu'à coloration nette en rouge jaune : on fait bouillir quelques minutes et l'on verse de la lessive de soude de la burette avec précaution, juste assez pour que la teinte apparaisse bleue. Si l'on dépassait ce point, on ajouterait de nouveau un peu d'acide et l'on reviendrait juste au bleu avec la soude. Après quelques minutes on lit le niveau des liquides dans les deux burettes, on calcule d'après le rapport des deux dissolutions trouvé en (α .) l'excès d'acide ajouté correspondant à la soude employée, on retranche cet excès de la quantité totale d'acide et la différence donne le volume exact de la solution acide nécessaire pour saturer le poids employé de carbonate de soude et par conséquent aussi le poids exact d'acide contenu dans ce volume de la dissolution, puisqu'à un équivalent de carbonate de soude ou à 53,04 gr. correspond 1 équivalent d'acide, savoir : 40 gr. d'acide sulfurique (SO^5), 36,46 gr. d'acide chlorhydrique (HCl), 55,04 d'acide azotique (AzO^5).

Un exemple fera bien comprendre ce qui précède.

Quantité de carbonate de soude pesé 1,2 gr.

Acide chlorhydrique en totalité 22 C.C.

Soude employée 1,2 C.C. : rapport entre l'acide et la lessive alcaline 20 : 19,5.

Puisque 19,5 C.C. de soude correspondent à 20 C.C. d'acide chlorhydrique, 1,2 C.C. équivalent à 1,23 C.C. d'acide. Donc pour saturer le carbonate de soude il a fallu $22 - 1,23 = 20,77$ C.C. d'acide. Ces 20,77 C.C. renferment la quantité de HCl qui sature 1,2 gr. de carbonate de soude. Or pour

53,04 gr. de carbonate pur il faut 36,46 d'acide chlorhydrique, pour 1,2 gr. il en faudra 0,8248 gr. Ainsi dans 20,77 C.C. de la solution chlorhydrique il y a 0,8248 gr. de HCl, donc dans 1000 C.C. il y en aura 39,711 gr.

On répète les mêmes expériences avec la seconde portion de carbonate de soude et l'on regarde si les deux résultats sont d'accord, en les rapportant à 1 gr. de carbonate. Il ne faut pas s'attendre à une exactitude de moins de 0,1 pour l'acide sur 1000 C.C., ce qui correspond à 0,05 C.C. d'acide, dans les circonstances où l'expérience précédente est faite. Ainsi, si dans le premier essai on a trouvé 39,711 gr. d'acide dans 1000 C.C. et 39,811 dans le second, il est inutile de faire une troisième expérience. Mais si la différence était notablement plus grande, il faudrait peser une troisième fois du carbonate de soude et recommencer.

3. Dilution de l'acide pour le rendre normal.

Lorsque l'on a, suivant le paragraphe précédent, mesuré la quantité d'acide anhydre dans la dissolution acide, il faut l'étendre d'eau de façon à en faire une *liqueur normale*, c'est-à-dire telle que dans 1000 C.C. mesurés à 17°,5 il y ait la quantité en grammes égale à l'équivalent ($H=1$) de l'acide en question.

Supposons que nous ayons, comme dans l'exemple précédent, 39,761 gr. d'acide chlorhydrique (moyenne des deux résultats 39,711 et 39,811) dans 1000 C.C. Nous dirons : Si dans 1000 C.C. il y a 39,761 d'acide, combien faut-il de centimètres cubes pour avoir 36,46? On trouvera

$\frac{1000 \times 36,46}{39,761} = 916,9$ C.C. Il faudra donc à 916,9 C.C. de la solution acide

ajouter 83,1 C.C. d'eau distillée. Mais ce sera plus facile de calculer pour 1000 C.C. de la solution acide. A 916,9 C.C. il faut ajouter 83,1 d'eau, à

1000 il faudra ajouter $\frac{1000 \times 83,6}{916,9} = 90,6$ C.C.

Cela se fait très simplement et exactement de la façon suivante. Avec la solution acide on remplit à 17°,5 le ballon jaugé d'un litre bien exactement jusqu'au trait, puis on verse le liquide dans le flacon un peu plus grand et bien sec dans lequel on conserve l'acide normal. A l'aide d'une burette ou d'une pipette on fait couler 90,6 C.C. d'eau pure dans le ballon, on lave l'intérieur avec cette eau qu'on reverse dans le flacon, bien entendu sans en perdre : on secoue le liquide, on en verse à peu près la moitié dans le ballon, on lave bien, on reverse dans le flacon, on agite et on conserve pour l'usage. Avant de se servir du liquide normal, il faut chaque fois secouer le flacon, parce que dans la partie vide il se fait une évaporation, qui produit un dépôt de gouttelettes d'eau pure sur les parois, et si l'on ne mêlait pas bien, la première portion de liquide qui coulerait serait affaiblie par cette eau condensée tandis que le reste deviendrait un peu trop fort.

4. Dilution de la lessive alcaline pour la rendre normale.

La lessive alcaline normale est une lessive de soude, de force telle qu'un volume suffit juste pour neutraliser exactement un volume égal d'acide

normal, de telle sorte qu'en les mêlant, la dernière goutte de lessive tombant dans l'acide faiblement rougi par le tournesol fasse juste virer au bleu. 1000 C.C. de cette dissolution alcaline mesurés à 17°,5 saturent donc exactement l'équivalent ($H = 1$) de tout acide monobasique.

D'après le rapport trouvé plus haut (2. α.) entre l'acide encore trop fort (mais dans lequel on a maintenant mesuré la quantité réelle d'acide) et l'alcali aussi trop fort, on peut calculer la quantité d'eau qu'il faut ajouter à 1000 C.C. de la lessive pour la rendre normale. Mais la chose est bien plus simple, si l'on mesure la lessive avec l'acide normal maintenant préparé. On mesure exactement 20 à 30 C.C. d'acide normal, on les étend avec environ 100 C.C. d'eau et l'on colore faiblement en rouge avec du tournesol : on ramène ensuite juste au bleu avec la lessive mesurée dans une burette. Supposons que pour 30 C.C. d'acide normal on ait employé 27,4 C.C. de lessive : il faudra donc à ces 27,4 C.C. ajouter $30 - 27,4 = 2,6$ C.C. d'eau ou à 1000 C.C. de lessive on donnera 94,9 C.C. d'eau distillée. On fera l'opération comme pour l'acide normal (3.).

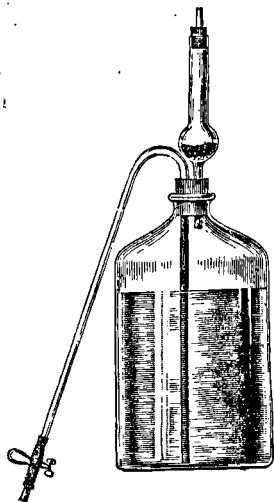


Fig. 201.

D'après le conseil de F. Mohr, on conservera la lessive normale dans un flacon fermé par un bouchon, traversé par un tube ressemblant aux tubes à chlorure de calcium et rempli avec de la chaux sodée (fig. 201). — Outre la solution normale de soude, on pourra aussi en préparer une 5 fois

ou 10 fois plus étendue. Pour faire la dernière par exemple, on mesurera bien exactement 50 C.C. de soude normale avec une pipette, on les fera couler dans un ballon jaugé de 500 C.C., puis on remplira jusqu'au trait avec de l'eau distillée et l'on mélangera. 500 C.C. de soude normale correspondent à $\frac{1}{2}$ d'équivalent : on a donc $\frac{1}{20}$ d'équivalent dans 500 C.C. ou $\frac{1}{10}$ dans un litre. C'est ce que nous appellerons une *solution normale décime*.

b. Méthodes particulières pour préparer des solutions normales acides ou alcalines.

1. Préparation de l'acide sulfurique normal.

On part d'un acide sulfurique de densité comprise entre 1,032 et 1,035 que l'on prépare en se servant de l'aréomètre. On en mesure le mieux (avec une burette à pince) deux fois 20 C.C. et l'on dose dans chaque essai l'acide en précipitant par le chlorure de baryum (§ 132. I. 1.). Si les deux

résultats s'accordent bien, on prend la moyenne et l'on étend d'eau de façon que 1000 C.C. renferment juste 40 gr. d'acide sulfurique anhydre. Supposons que nous ayons trouvé 0,840 gr. d'acide anhydre dans 20 C.C., cela fera $0,840 \times 50 = 42$ gr. dans 1000 C.C. Donc s'il doit y avoir 40 gr. dans 1000 C.C., il y en aura 1 dans $\frac{1000}{40}$ et 42 dans $\frac{1000 \times 42}{40} = 1050$ C.C. On prendra donc 1000 C.C. de l'acide et l'on ajoutera 50 C.C. d'eau. — On fera la dilution comme nous l'avons dit plus haut.

2. Préparation de l'acide chlorhydrique normal.

On fait d'abord une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de densité 1,018 à 1,019 (qui ne doit pas laisser de résidu en l'évaporant sur la lame de platine) : on en mesure avec une burette deux fois 20 C.C. exactement et l'on y dose l'acide chlorhydrique en précipitant avec l'azotate d'argent, après avoir étendu d'eau et acidulé avec de l'acide azotique, et l'on pèse le chlorure d'argent (§ 141. I. a.). Si les deux résultats sont d'accord, on prend la moyenne et l'on calcule combien il faut ajouter d'eau à 1000 C.C. de l'acide étendu, qu'on a dû faire un peu trop fort, pour en faire un acide normal. Si l'on a trouvé 0,780 gr. de HCl dans 20 C.C., cela fait 39,0 gr. par litre et il n'en faudrait que 36,46. Nous dirons donc s'il faut que 36,46 soient dans 1000 C. C., 39 devront être dans $\frac{1000 \times 39}{36,46} = 1069,7$. Il faudra ajouter 69,7 C.C. d'eau pure à 1000 C.C. de l'acide trop fort.

3. Préparation de l'acide oxalique normal.

Il faut d'abord se procurer de l'acide oxalique tout fait pur, exempt d'oxalate acide de potasse, d'oxalate de chaux, d'acide sulfurique et de sulfates, etc. Nous avons indiqué (page 109) la méthode que *F. Mohr* recommande pour le préparer. *Reischauer* (*), qui en suivant ces indications a obtenu en effet un acide plus pauvre en potasse que l'acide ordinaire, mais cependant pas encore complètement pur, recommande de le préparer soi-même en traitant la fécule par l'acide azotique. *Habedanck* (**) fait dissoudre à chaud l'acide oxalique du commerce dans le moins d'alcool absolu possible. Le liquide, séparé par filtration de l'oxalate de chaux et de l'oxalate acide de potasse, abandonne au bout de quelques heures de l'acide oxalique cristallisé, qu'on laisse bien égoutter (les eaux-mères peuvent servir à dissoudre du nouvel acide du commerce). On redissout à l'ébullition dans de l'eau distillée et l'on fait cristalliser. *F. Stolba* (***) dissout l'acide du commerce dans de l'acide chlorhydrique à 10 ou 15 pour 100 bouillant, il filtre, fait refroidir rapidement la dissolution en la remuant constamment, sépare par décantation l'eau-mère d'avec la poudre cristalline, lave celle-ci avec de petites quantités d'eau froide renouvelées jusqu'à ce que l'eau de lavage ne renferme plus que des traces d'acide chlorhydrique, puis enfin il redis-

(*) *Journ. polytech. de Dingler*, CLXVII, 47. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 425.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 282.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 50.

sout dans l'eau distillée bouillante et laisse de nouveau refroidir en remuant toujours la solution.

Nous avons indiqué au § 65. 1. comment il fallait dessécher l'acide oxalique et s'assurer qu'il avait bien pour formule $C^2O^5, H_2O + 2. Aq.$ et que par conséquent son équivalent était réellement 63. Il faudra encore essayer si la dissolution est bien exempte d'acide sulfurique et de sulfates, en la traitant par le chlorure de baryum après addition d'acide chlorhydrique (*).

On emploie ordinairement l'acide oxalique avec son eau de cristallisation, par conséquent correspondant à la formule $H_2O, C^2O^5 + 2Aq.$ On peut aussi, comme le recommande *O.-L. Erdmann*, le dessécher à 100° jusqu'à poids constant et par là le transformer en son hydrate H_2O, C^2O^5 exempt d'eau de cristallisation. Dans le premier cas, on pèsera 63 gr., dans le second, 45 gr. de l'acide, que l'on fera tomber dans le ballon jaugé d'un litre, on ajoutera de l'eau, on fera dissoudre en agitant de temps en temps, on remplira jusqu'au trait avec de l'eau à $17^\circ,5$, on mêlera et l'on conservera la dissolution en la préservant de l'action directe des rayons du soleil (**). Avant l'usage, on secouera le flacon pour les raisons que nous avons dites plus haut.

Je ferai remarquer qu'il n'y a que les dissolutions les plus concentrées d'acide oxalique, alors aussi la solution normale, qui puissent se conserver ainsi sans se décomposer. Les solutions plus étendues, et par exemple l'acide normal au dixième, éprouvent une altération par suite de la décomposition lente de l'acide oxalique (*G. Bizio* ***). Suivant *Neubauer* (****), cette décomposition est la suite du développement d'une végétation cryptogamique, que l'on peut du reste arrêter complètement en maintenant la solution étendue dans un flacon bien fermé, pendant une demi-heure, dans un bain-marie chauffé à 60 ou 70° .

4. Préparation de la lessive alcaline normale.

Lorsque par une des méthodes données en b. on a préparé un acide normal, il faut avant de pouvoir l'employer faire aussi une lessive alcaline normale. On part d'une solution de soude bien exempte d'acide carbonique, de densité 1,046 à 1,048; on mesure son rapport avec l'acide normal et, comme nous l'avons dit page 786. γ., on étend d'eau pour qu'elle équivale exactement à volumes égaux à l'acide normal.

II. Essai de l'exactitude des liqueurs normales.

Bien que les liqueurs normales acides et alcalines dussent être exactes, si l'on a suivi avec soin les procédés indiqués, on aura cependant en elles une confiance plus grande si, avant de les employer, on leur fait subir un dernier essai. On fera donc bien, par une nouvelle expérience, de regarder

(*) Voir *O. Binder, Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, 354.

(**) *Wiltstein, Zeitschr. f. analyt. Chem.*, 1, 426.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 392.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 392.

si bien réellement un volume d'acide normal sature juste un volume de lessive normale et si l'acide a bien la force voulue. On pèsera donc deux essais de 1 à 1,5 gr. chacun de carbonate de soude chimiquement pur, complètement déshydraté par une légère calcination au rouge, et l'on opérera avec comme il est dit page 786. γ . — On calculera alors à combien de carbonate de soude correspondent les C. C. d'acide employés, d'après la donnée que 1000 C. C. doivent saturer 55,04 gr. de carbonate de soude (l'équivalent NaO, CO^2). Des différences de 1 à 5 milligr. peuvent être négligées. — On fera une seconde expérience avec la seconde pesée.

Au lieu de carbonate de soude, on peut très bien prendre du spath calcaire pur pour essayer l'acide chlorhydrique et l'acide azotique. On broie le cristal, on le sèche à 100° et l'on en prend deux essais bien pesés de 1 à 1,5 gr. On met un essai dans un vase en verre avec un peu d'eau et avec une burette remplie jusqu'au zéro, on fait couler peu à peu de l'acide chlorhydrique normal jusqu'à la dissolution complète du spath. On peut favoriser la dissolution en chauffant un peu : mais il faut éviter de chauffer trop, sans cela du gaz chlorhydrique pourrait se dégager du liquide, qui renferme de l'acide libre en quantité un peu notable. La solution faite, on ajoute un peu de tournesol, de façon à colorer légèrement en rouge et avec la burette remplie jusqu'au zéro, on fait couler de la lessive de soude, jusqu'à ce que par la couleur on juge que le liquide contient encore un léger excès d'acide libre. Alors, par une légère ébullition entretenue quelques minutes, on chasse l'acide carbonique et enfin avec la lessive de soude on amène juste au bleu. On retranche le volume de soude de celui de l'acide et l'on fait un calcul semblable à celui fait avec le carbonate de soude.

III. Marche à suivre pour doser les acides libres.

a. Méthode ordinaire.

Comme 1000 C.C. de la solution normale de soude correspondent à un équivalent évalué en grammes de chaque acide, la solution au cinquième à $1/5$ d'équivalent et la solution au dixième à $1/10$ d'équivalent, nous n'avons pas grand'chose à ajouter relativement à la manière de faire le dosage. Suivant la quantité d'acide à neutraliser, on prendra l'une ou l'autre des solutions normales alcalines, de façon à n'employer que de 15 à 30 C.C. pour neutraliser la quantité d'acide à essayer, qu'on aura pesée ou mesurée en volume.

Pour les recherches analytiques, je conseille de prendre bien exactement le poids du liquide, parce que cela se fait facilement avec une balance de précision : le calcul à faire est simple. Supposons que pour $4^{\text{r}},5$ d'un acide acétique aqueux il ait fallu 25 C.C. de soude normale pour la neutralisation complète, combien renferme-t-il d'acide monohydraté pour 100 ? L'égalité

$$1000 : 60 \text{ (équiv. de } \text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2\text{)} = 25 : x \quad \text{d'où } x = 1,5$$

fait savoir que le poids essayé contient $1^{\text{r}},5$ d'acide monohydraté. Pour

avoir la proportion en centièmes, il n'y aura qu'à poser :

$$4,5 : 1,5 = 100 : x \qquad x = 33,33\dots$$

Au lieu de ces deux calculs, on peut faire le raisonnement suivant : Pour 4^r,5 d'acide acétique il a fallu 25 C.C. de soude normale, combien en faudrait-il pour 6 grammes (poids de 1/10 d'équivalent)? On trouvera 33,33. On reconnaît que dans ce cas le nombre de centimètres cubes trouvés pour 1/10 d'équivalent donne immédiatement la quantité en centièmes : car 100 C.C. de soude normale correspondent à 1/10 d'équivalent d'acide pur, ou à 100 pour 100.

Dans les recherches techniques il est plus commode, pour n'avoir pas de calcul à faire, de peser de suite une quantité de substance telle que le nombre des centimètres cubes de la lessive de soude donne de suite la proportion d'acide pur en centièmes. Pour cela, si le nombre entier des centimètres cubes doit donner le résultat, on prend simplement un poids égal au dixième d'équivalent ($H=1$) de la substance : si l'on veut que ce soient les demi-centimètres cubes qui indiquent la richesse, on pèsera un vingtième d'équivalent, tout cela évalué en grammes. Bien entendu que, si l'on veut avoir l'acide anhydre ou l'acide monohydraté, il faudra prendre les équivalents correspondants.

Voici les quantités qui représentent ces proportions pour les acides les plus en usage :

	1/10 Éq. en gr.	1/20 Éq. en gr.
Acide sulfurique anhydre.	4,0	2,00
Acide sulfurique monohydraté.	4,9	2,45
Acide azotique anhydre.	5,404	2,702
Acide azotique monohydraté	6,304	3,152
Acide chlorhydrique.	3,646	1,823
Acide oxalique anhydre	3,6	1,80
Acide oxalique cristallisé.	6,5	3,15
Acide acétique anhydre	5,1	2,55
Acide acétique monohydraté	6,0	3,00
Acide tartrique anhydre	6,6	3,30
Acide tartrique monohydraté.	7,5	3,75

Comme il est moins exact de peser de petites quantités, il vaut mieux prendre un demi-équivalent (20 gr. d'acide sulfurique anhydre, 24,5 d'acide sulfurique monohydraté, 18,23 d'acide chlorhydrique, etc.) dans un ballon de 500 C.C., on ajoute de l'eau avec précaution (avec l'acide sulfurique concentré il faut verser l'acide avec précaution dans le ballon déjà à moitié rempli d'eau), on laisse refroidir, si c'est nécessaire, on achève de remplir avec de l'eau jusqu'au trait de jauge, on agite et l'on prend chaque fois avec la pipette soit 100, soit 50 C.C., suivant qu'on doit opérer sur 1/10 ou sur 1/20 d'équivalent.

b. Modifications dans la marche précédente.

1. Quelquefois on préfère, au lieu de préparer de la soude normale, faire

usage d'une lessive alcaline de concentration quelconque, qu'on n'étend pas pour l'amener au titre normal, mais dont on fixe la valeur en saturant avec elle un volume connu d'acide normal. Il n'y a dans ce cas qu'une simple règle de trois à faire pour résoudre la question. Supposons que 18,5 C.C. de la lessive alcaline correspondent à 10 C.C. d'acide sulfurique normal, c'est-à-dire à 1/100 d'équivalent ou 0^{rs},4 d'acide sulfurique : ces 18,5 C.C. de soude neutralisent également 1/100 d'équivalent de tout autre acide, par exemple, 0^{rs},6 d'acide acétique monohydraté. Si donc pour 10 gr. de vinaigre il a fallu 12 C.C. de cette lessive, nous aurons la quantité d'acide acétique anhydre par la proportion :

$$18,5 \text{ C.C.} : 0,6 = 12 \text{ C.C.} : x \quad x = 0,389,$$

et la richesse en centièmes sera donnée par l'égalité :

$$10 : 0,389 = 100 : x \quad x = 5,89.$$

2. Souvent on aime mieux donner à la lessive de soude une concentration telle que le nombre des centimètres cubes ou des demi-centimètres cubes nécessaires pour la neutralisation de l'acide donne immédiatement la quantité pour 100 d'acide. Si par exemple on ajoute 20 C.C. d'eau à 1000 C.C. de soude normale, ces 1020 C.C. de soude satureront 51 grammes (1 équivalent) d'acide acétique anhydre ; 1000 C.C. correspondront donc à 50 grammes. — Si donc à 10 grammes de vinaigre (ou à 10 C.C., car la densité du vinaigre est à peu près égale à celle de l'eau) on ajoute jusqu'à saturation de cette lessive étendue, c'est-à-dire jusqu'à ce que la coloration bleue apparaisse à peine, le nombre des centimètres cubes divisé par 2 donne la quantité pour 100 d'acide acétique anhydre (*).

3. Si la couleur propre du liquide s'oppose à ce qu'on puisse saisir nettement, avec la teinture de tournesol, le moment juste où la saturation est atteinte, on fera usage de papier de tournesol rougi ou de papier de curcuma : on versera de la lessive de soude jusqu'à ce qu'une bandelette de papier trempée dans la liqueur indique une faible réaction alcaline. Mais, comme dans ce cas il faudra toujours un peu plus de soude pour atteindre la coloration bleue que lorsqu'on fait usage de la teinture de tournesol, il sera nécessaire, pour les dosages exacts, de faire une correction. On opérera avec un volume d'eau égal à celui de l'acide essayé, en y versant de la soude jusqu'à ce que le papier indique la même réaction que celle qui fera connaître la fin de l'analyse, et l'on retranchera les centimètres cubes, qu'il faudra dans ce cas, de ceux qu'on aura trouvés dans l'analyse réelle.

(*) En opérant sur 10 gr., la solution de soude, dont le nombre de C.C. donnera la quantité pour 100 d'acide pur, devra contenir par litre, pour chaque acide, un poids de NaO pure (= 31) en grammes égal à 3100 divisé par l'équivalent de l'acide. En effet, soient x gr. de soude dans un litre et A l'équivalent de l'acide. 51 gr. de soude saturant

A gr. de l'acide, x gr. dans 1000 C.C. en saturent $\frac{Ax}{51}$. Si pour 10 gr. de substance on a

employé N C.C., il y a $\frac{Ax.N}{31000}$ d'acide dans ces 10 gr. : donc sur 100 gr. $\frac{Ax.N.100}{31000 \times 10} = \frac{Ax.N}{3100}$.

Si l'on veut que cela soit égal à N , il faut que $\frac{Ax}{3100} = 1$ d'où $x = \frac{3100}{A}$.

C'est ainsi que l'on procède pour mesurer le tartrate acide de potasse contenu dans le *tartre* coloré. On en pèse 1/10 d'équivalent c'est-à-dire 18,815 gr., et le nombre de C.C. de soude normale employés donne la proportion pour 100 de bitartrate de potasse. Comme ce poids de 18,815 gr. est trop fort, on peut n'en prendre que le quart, soit 4,703 gr. et multiplier par 4 les C.C. de soude. Dans l'analyse des tartres bruts le grand équivalent du tartrate acide fait qu'une petite différence dans le nombre des C.C. de soude employés a une influence appréciable sur les résultats. Si, par exemple, pour 4,703 gr. de substance on emploie dans un essai 21,7 C.C. et dans un second 21,6 C.C. de soude normale, on aura avec le premier $21,7 \times 4 = 86,8$ pour 100 et avec le dernier $21,6 \times 4 = 86,4$.

Le tartre doit être réduit en poudre très fine. On chauffe avec l'eau en agitant et l'on verse la soude normale en continuant à chauffer le liquide, jusqu'à ce qu'en le touchant avec le bout d'une baguette en verre que l'on pose sur un papier de curcuma, on fasse une tache à peine brune ou une tache à peine bleue sur le papier rougi de tournesol. Dans le deuxième essai on peut verser d'un coup presque toute la soude trouvée la première fois, puis, après avoir chauffé assez longtemps, achever la réaction goutte à goutte. D'après nos propres recherches, il ne faut pas ajouter d'abord un excès de soude normale, puis un léger excès d'acide normal et enfin revenir à la neutralisation par la soude normale. On obtient ainsi, après avoir retranché les C.C. d'acide normal de la quantité totale de soude, à un résultat trop fort pour la soude, et à un titre trop fort, parce que les matières colorantes agissent sur la lessive. Dans les analyses exactes il ne faut pas manquer de faire la correction indiquée plus haut. Inutile de dire que cette méthode de dosage de la crème de tartre n'est applicable qu'autant que la substance ne renferme pas d'autre substance à réaction acide que le bitartrate de potasse (*).

4. On ne peut pas titrer avec l'alcali normal l'acide *phosphorique* tribasique libre, parce que le sel de soude dit neutre ($2\text{NaO}, 11\text{O}, \text{PhO}^3$) à réaction alcaline et le sel acide ($\text{NaO}, 2\text{HIO}, \text{PhO}^3$) à réaction acide ne peuvent se neutraliser mutuellement et la réaction acide de l'un des sels se manifeste à côté de la réaction alcaline de l'autre. Si l'on sature de l'acide phosphorique avec de la soude, il arrive en effet qu'à un certain moment le liquide bleuit le papier rouge et rougit le papier bleu de tournesol. Cet état que l'on avait déjà remarqué depuis longtemps dans certaines urines fut appelé amphoter par *Bamberger* (**). On remarque la même chose dans le lait (*Soxhlet* ***). Si donc on veut doser acidimétriquement l'acide phosphorique libre, ou établir rigoureusement combien il faut encore de base pour former le sel basique ($3\text{NaO}, \text{PhO}^3$), il faut empêcher la formation de phosphates alcalins solubles, c'est-à-dire enlever l'acide phosphorique au liquide en l'amenant dans une combinaison de composition connue. *Maly* (****) a fondé sur ce principe, pour le dosage de l'acide phosphorique libre ou combiné aux alcalis, une méthode acidimétrique qui donne des

(*) *A. Scheurer-Kestner*. Compt. rend., LXXXVI, 1024.

(**) *Wurtzburger*, *Medicin. Zeitschr.* 1861, 93

(***) *Journ. f. prakt. Chem.*, N. F. VI, 16.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XV, 417

résultats satisfaisants. On précipite l'acide phosphorique à l'état de $3\text{BaO}, \text{PhO}^3$. Pour cela, on verse dans un ballon une quantité mesurée de la solution (pas trop concentrée) d'acide phosphorique libre ou de phosphate alcalin neutre ou acide, on y fait couler un volume connu de la solution de soude demi-normale ou au quart normale, en quantité plus que suffisante pour changer tout l'acide phosphorique en sel basique, on colore avec l'indicateur, on ajoute une quantité arbitraire, mais suffisante de chlorure de baryum, on chauffe et l'on ramène à réaction juste acide avec l'acide demi ou quart normal. Il faut pour cela maintenir le liquide *chaud*.

Le phosphate de baryte, qui nage au milieu de la dissolution, n'empêche pas l'opération du titrage : comme indicateur, il faudra de préférence employer la *coralline* (voir plus bas 6. cc.). Une goutte de la solution moyennement concentrée de cette substance suffit pour colorer fortement en rouge rose le liquide avec le précipité. On verse l'acide normal jusqu'à ce que toute la masse ait l'apparence blanche du lait, on fait bouillir et par quelques gouttes d'acide normal on fait de nouveau disparaître la teinte rosée qui s'est de nouveau produite. La neutralisation est complète, lorsqu'après une ébullition de quelques minutes le mélange est blanc de lait, avec tout au plus une très légère teinte jaunâtre. On retranche les C.C. d'acide normal des C.C. de soude normale et la différence représente la quantité d'alcali qu'il faut fournir soit à l'acide phosphorique, soit au phosphate, pour former le sel basique $3\text{NaO}, \text{PhO}^3$.

5. Pour les analyses par saturation ordinaire, la teinture de tournesol préparée avec du bon tournesol, comme il est dit page 110, est amplement suffisante. Pour les recherches plus délicates on recommande des teintures préparées par des procédés différents. — *Berthelot* et *A. de Fleurieu* ajoutent à une solution aqueuse concentrée de tournesol de l'acide sulfurique étendu pur, jusqu'à réaction nettement acide, ils chassent l'acide carbonique par ébullition, ajoutent de l'eau de baryte jusqu'à réaction alcaline, font passer un courant d'acide carbonique, font de nouveau bouillir, filtrent et ajoutent au liquide filtré $1/2$ de son volume d'alcool. — *Wartha* (*), qui a fait observer que le tournesol renferme quelquefois de l'indigo, recommande le procédé suivant pour se procurer la matière colorante pure du tournesol. On agite le tournesol du commerce avec de l'esprit-de-vin ordinaire, et l'on rejette le liquide trouble, violet bleuâtre que l'on obtient : on met les cubes de tournesol ainsi lavés dans de l'eau distillée, dans laquelle on les laisse digérer de vingt-quatre à quarante-huit heures, on décante le liquide fortement coloré, on l'évapore au bain-marie, on reprend le résidu avec de l'alcool absolu additionné d'un peu d'acide acétique et l'on évapore de nouveau. Par ce traitement le résidu se déshydrate et devient cassant. On le broie, on épuise la poudre brune avec de l'alcool absolu contenant de l'acide acétique et l'on élimine ainsi une grande quantité d'une matière colorante rouge écarlate, qui par l'action des alcalis ne devient pas bleue, mais rouge pourpre. La matière colorante rouge-brun insoluble dans l'alcool absolu est dissoute dans l'eau : on filtre la solution, on évapore à siccité au bain-marie, et enfin en humectant à plusieurs

(*) *Ber. der Deutsch. Chem. Gesellsch.* IX, 217. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XV, 322.

reprises avec de l'alcool absolu et évaporant chaque fois on finit par chasser tout l'acide acétique. Le résidu dissous dans l'eau fournit une teinture très sensible. — *F. Mohr* (*) épuise le tournesol avec de l'eau distillée chaude, évapore la solution filtrée, sursature avec un excès d'acide acétique (ce qui détermine un dégagement d'acide carbonique), évapore de nouveau jusqu'à consistance d'un extrait épais, met la masse dans un flacon et y ajoute une grande quantité d'alcool à 90 pour 100. Cela précipite la matière colorante bleue et il reste en dissolution de l'acétate de potasse et une matière rouge. On filtre, on lave avec de l'esprit-de-vin, on dissout dans de l'eau chaude la matière colorante restant et l'on filtre.

6. Au lieu de teinture de tournesol on peut se servir de différentes autres *matières colorantes* pour reconnaître, lorsqu'on sature un acide, l'instant précis où l'alcali commence à dominer. En somme je donne la préférence au tournesol, bien que je reconnaisse cependant que dans certains cas particuliers d'autres indicateurs soient préférables. Dans le choix à faire il faut tenir compte de l'aptitude différente des yeux à distinguer les couleurs, car certains yeux saisissent des différences de nuances que d'autres ne sauraient apprécier. En outre l'éclairement a aussi une influence et des indicateurs, qui ne présentant aucun avantage à la lumière du jour, pourront être préférables à la lumière du gaz ou d'une lampe. Ajoutons que tous ceux qui trouvent un nouvel indicateur, outre le plaisir qu'ils ont de préconiser leur idée, ont l'avantage, en l'employant de préférence à tout autre, d'acquiescer une certaine habitude à s'en servir : on comprendra alors comment il se fait que nous ayons une si longue liste de ces substances. Je vais dans ce qu'il y a d'essentiel, dire quelques mots des substances qui ont été le plus recommandées.

aa. *Teinture de cochenille*(**). — Elle a été employée par *C. Luckow* (***). Sa couleur est rouge-rubis foncé, passant à l'orangé, puis à l'orangé-jaune lorsqu'on l'étend peu à peu avec de l'eau distillée. A la lumière du gaz la dernière nuance disparaît presque complètement et le liquide semble presque incolore. L'addition de la plus faible quantité d'alcali libre ou carbonaté, aussi bien que d'un carbonate alcalino-terreux libre ou dissous, fait virer la couleur au rouge carmin violet. La cochenille offre un avantage lorsque dans le dosage d'un acide libre l'acide carbonique intervient d'une façon ou d'une autre, soit que le liquide en contienne, soit que la lessive normale de soude en ait absorbé peu à peu. En effet, avec le tournesol il est difficile de reconnaître la première trace d'alcali dominant lorsqu'il y a de l'acide carbonique dans le liquide, et il faut nécessairement le chasser par la chaleur; il n'en est pas tout à fait de même avec la cochenille, dont la matière colorante active est un acide. Cependant l'acide carbonique n'est pas absolument sans influence, car si

(*) *Analyse par les liqueurs titrées*, trad. Forthomme.

(**) Voici comment on la prépare : on fait digérer à la température ordinaire, en remuant fréquemment, environ 3 grammes de cochenille en poudre dans un quart de litre d'un mélange de 3 à 4 volumes d'eau distillée avec 1 volume d'alcool. On filtre à travers de bon papier de Suède. La teinture se conserve très bien dans des flacons bien bouchés.

(***) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXIV, 423. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 336.

l'on colore de l'eau distillée avec de la teinture de cochenille, la première goutte de soude normale fait passer au violet : mais cela n'arrive pas si l'on ajoute avant un peu d'eau chargée d'acide carbonique. Les sels ammoniacaux ne font rien. On ne peut pas employer la cochenille avec les acétates, les sels de fer et d'alumine. En solution alcaline l'acide carminique est décomposé par l'oxygène de l'air, c'est pourquoi un liquide alcalin coloré en violet par la cochenille prend bientôt une teinte sale et finit par se décolorer.

bb. *Extrait ou teinture de bois de Brésil.* — Ils ont été employés par *Pohl* (*) et par *Wildenstein* (**). Le premier se servait de l'extrait liquide du commerce de densité 1,036 environ. Le dernier, pour préparer la teinture, scie en deux par le milieu un tronçon de bois de Brésil de bonne qualité sans fentes : au moyen d'un rabot, il prend de fins copeaux dans la partie interne, il les fait bouillir avec de l'eau distillée et mélange un volume du liquide concentré par ébullition avec un à deux volumes d'esprit-de-vin. Il faut garantir la teinture de l'action de la lumière. Il ne faut pas faire usage du bois de Campêche moulu qu'on trouve dans le commerce, parce que pendant l'opération mécanique qu'on lui fait subir, on l'humecte avec de l'eau de fontaine calcaire pour lui donner la couleur rouge que l'on recherche.

Si dans un liquide neutre on ajoute de l'extrait ou de la teinture de bois de Brésil, il prend une couleur jaune, qui persiste par l'addition d'un acide ou devient seulement plus clair. Si l'on sature l'acide par un alcali, le moindre excès de ce dernier est accusé par une belle couleur rouge ou violet pourpre. Le changement de couleur est très caractéristique et peut se saisir très bien même à la lumière d'une lampe. *Pohl* se sert de l'extrait de bois de Brésil pour doser les acides libres dans le vin (même dans le vin rouge en l'étendant suffisamment) et dans le moût. Mais s'il y a des oxydes métalliques (peroxyde de fer, oxydes de cuivre, de plomb, d'étain, d'antimoine, etc.), même des traces, on ne peut plus faire usage du bois de Brésil.

Disons aussi qu'en dissolution alcaline cette matière colorante est très rapidement oxydée par l'oxygène de l'air atmosphérique.

cc. *Acide rosolique* (coralline). On le prépare en prenant 1 partie en poids d'acide oxalique cristallisé, 1 partie 1/2 de phénol cristallisé incolore et 2 parties d'acide sulfurique anglais : on met le mélange dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et l'on chauffe au bain d'huile à 140°-150° pendant cinq à six heures. On verse dans beaucoup d'eau le produit épais de couleur foncée qui s'est formé. L'acide rosolique se sépare sous forme d'une masse résineuse. On le fait bouillir avec de l'eau jusqu'à ce que l'odeur du phénol ait disparu et on lave avec de l'eau froide. Le corps ainsi obtenu, bien qu'il ne soit pas encore de l'acide rosolique pur, peut cependant servir comme indicateur. On le dissout dans l'alcool et l'on filtre. Le liquide violet rouge foncé ainsi obtenu colore l'eau en jaune rougeâtre. L'addition d'une goutte d'acide normal la décolore complète-

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXI, 59.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 9.

ment, ou la rend jaune très pâle et le plus léger excès d'alcali ramène une belle teinte violet rouge. Un liquide ainsi coloré est ramené aussi au jaune pâle par de l'eau tenant de l'acide carbonique en dissolution. La coralline convient fort bien lorsque des acides libres doivent être neutralisés par des alcalis caustiques. — Mais la présence de l'acide carbonique est gênante. Les sels ammoniacaux neutres sont sans influence sensible.

dd. *Phénolphthaléine*. Cette matière colorante découverte par *Baeyer* (*) a servi à *E. Luck* (**) dans des analyses par saturation. On l'obtient sous forme de masse rouge en chauffant pendant plusieurs heures entre 120°-130° 10 parties de phénol, 5 parties d'anhydride phtalique et 4 parties d'acide sulfurique concentré. On fait bouillir le produit rouge avec de l'eau. La substance résineuse, que l'on obtient ainsi, est transformée en une poudre d'un blanc jaunâtre par ébullition avec la benzine. On prépare l'indicateur en dissolvant 1 partie de phénolphthaléine dans 30 parties d'alcool à 90 pour 100. Au liquide à titrer (80 à 100 C.C.) on ajoute une ou au plus deux gouttes de la solution. Si le liquide est acide, il devient d'abord opalin, mais s'éclaircit complètement par l'agitation. L'indicateur ne colore ni l'eau, ni un acide étendu, mais si l'on ajoute un alcali, le plus léger excès de celui-ci produit une coloration rouge pourpre intense. L'addition d'une toute petite goutte d'acide rend de nouveau le liquide incolore. La coloration produite par un alcali disparaît aussi par l'acide carbonique. Ce dernier contraire donc la réaction : il faut aussi qu'il n'y ait pas de sels ammoniacaux.

ee. *Tropéoline*. Sous ce nom on comprend différentes couleurs découvertes par *O. Witt* et mises par lui dans le commerce. Deux d'entre elles, portant les numéros 00 et 000, ont servi d'indicateur à *W. Miller* (***). Avec la couleur 00 on fait une solution aqueuse à 0,05 pour 100 ou une solution alcoolique saturée à froid. Si dans 50 C.C. d'eau on met 2 C.C. de la solution aqueuse ou quelques gouttes de la solution alcoolique de tropéoline, on a un liquide jaune clair, qui n'est modifié ni par les bicarbonates, ni par l'acide carbonique libre, mais que l'addition d'un acide minéral étendu (ou de quelques acides organiques, surtout l'acide oxalique) rend rouge jaunâtre et même rouge, s'il y a un grand excès d'acide. L'addition d'un alcali fait de nouveau passer la couleur rouge au jaune. *Miller* emploie surtout cet indicateur parce que l'acide carbonique n'a pas d'influence sur le changement de couleur et parce qu'avec la solution de tropéoline (surtout la solution alcoolique) on peut reconnaître et doser les acides libres en présence des sels métalliques. Avec la substance 00, les sels ammoniacaux n'ont pas d'influence.

De même que la tropéoline 00 permet de reconnaître les acides libres, la tropéoline 000 peut servir à déceler les alcalis libres. Au liquide acide à titrer on ajoute une goutte de la solution aqueuse saturée de 000, ce qui produit une coloration jaune à peine sensible : mais par addition de l'alcali le liquide devient rouge aussitôt que celui-ci commence à dominer. Les

(*) *Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.* de Berlin, IV, 658 (1871).

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, 332.

(***) *Ber. der Deutsch. Chem. Gesellsch.*, XI, 460. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVII, 474.

sels ammoniacaux ne gênent pas. On ne peut pas faire usage de 000 en présence de l'acide carbonique.

Ce qui empêche un emploi plus général de ces deux préparations 00 et 000, c'est qu'on n'en connaît pas la préparation.

IV. Applications de la méthode acidimétrique au dosage des acides combinés.

a. La méthode acidimétrique s'emploie fréquemment pour le dosage des acides combinés, surtout si la base peut être complètement précipitée pure par la soude caustique (ou aussi par le carbonate de soude). On peut par exemple doser de cette façon l'acide acétique dans les *mordants de fer* ou dans les *verts-de-gris*. Avec un volume connu et en excès de lessive normale de soude (ou une dissolution de carbonate de soude de force connue) on précipite une quantité déterminée de la substance, on fait bouillir, on filtre, on lave, on concentre le liquide filtré, on y ajoute de l'acide normal jusqu'à réaction acide, on fait bouillir de nouveau pour chasser l'acide carbonique que la lessive alcaline a pu absorber pendant l'évaporation et l'on titre jusqu'au bleu avec la soude le liquide coloré par le tournesol. En retranchant de la totalité de la soude employée, les C.C. d'acide normal ajoutés, on a la quantité de soude normale qui a été neutralisée par l'acide (libre ou combiné) que renferme la substance.

b. Si un sel est formé par une base précipitable par l'acide sulfhydrique dans une solution acide et par un acide non volatil sans action sur l'acide sulfhydrique, on fait passer (suivant *Walcott Gibbs**) dans la solution bouillante un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à décomposition complète, on filtre, on lave avec de l'eau chaude, on laisse refroidir, on étend d'eau de façon à faire un litre ou 1/2 litre, et l'on dose l'acide libre dans une partie aliquote de la liqueur. Si l'acide du sel était de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique, il faudrait ajouter du tartrate double de soude et de potasse. On empêcherait ainsi l'action décomposante de l'acide azotique sur l'acide sulfhydrique, ainsi que la volatilisation des acides. La présence des sels alcalins et alcalino-terreux n'a pas d'influence, mais il ne doit pas y avoir de sels de peroxyde de fer ou d'alumine. La méthode ne peut naturellement donner des résultats exacts qu'autant que les sulfures précipités seront purs, c'est-à-dire, ne retiendront pas de l'acide du sel.

c. S'il fallait doser acidimétriquement l'acide sulfurique dans l'*alun*, cela ne pourrait pas se faire en ajoutant jusqu'à saturation de la lessive de soude à la dissolution, car dans ce cas il se précipite un sulfate basique d'alumine et la soude normale employée ne correspond pas à l'acide sulfurique du sel. Mais si, suivant les conseils d'*E. Erlenmeyer* et de *Lewinstein*, on ajoute d'abord un excès de chlorure de baryum avant l'emploi de la soude normale, l'inconvénient disparaît, parce que, dans la dissolution de chlorure d'aluminium remplaçant l'alun, la lessive de soude précipite de l'alumine hydratée pure.

Si le sel d'alumine est neutre, comme cela arrive avec l'alun pur, et s'il n'y a pas d'acide libre, la quantité d'acide trouvée donne aussi la quantité

(*) *Sillim. American Journ.* (II), XLIV. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 94.

d'alumine, en calculant un équivalent d'alumine pour trois équivalents d'acide. Pour savoir si un sel d'alumine renferme de l'acide libre, *W. Stein* (*) recommande l'emploi très facile du papier d'outremer (**), que les acides décolorent. *Erlenmeyer* et *Lewinstein* ont indiqué un moyen qui donne aussi de bons résultats : on prend du phosphate double ammoniacomagnésien, récemment précipité, lavé avec soin, qui, ajouté en excès dans le liquide, est décomposé par les sels neutres d'alumine, de façon à donner un liquide à réaction neutre. Mais le moyen le plus commode c'est de faire usage de la dissolution alcoolique de tropéoline 00 (page 798).

d. Nous montrerons plus loin, à propos des analyses d'acétate de chaux et d'acétate de plomb, comment, dans des cas encore assez fréquents, le principe acidimétrique combiné avec les dosages en poids peut servir à mesurer de faibles excès d'un acide déterminé.

C. DOSAGE PAR SATURATION DES ACIDES LIBRES AVEC UNE LIQUEUR ALCALINE, SANS EMPLOYER DE MATIÈRE COLORANTE COMME INDICATEUR.

§ 216.

Au lieu de titrer un acide libre avec une lessive de soude de force connue et de reconnaître le point de saturation avec la teinture de tournesol, on peut prendre (d'après *Kieffer****) une solution ammoniacale de bioxyde de cuivre et reconnaître la neutralité par le trouble qui se produit aussitôt que tout l'acide libre est saturé. Pour préparer la solution de cuivre on ajoute à une dissolution aqueuse de sulfate de cuivre de l'ammoniaque, jusqu'à ce que le précipité de sulfate basique d'abord formé se redissolve *juste*. Après avoir mesuré la valeur de cette liqueur avec l'acide sulfurique normal ou l'acide chlorhydrique normal (mais pas l'acide oxalique), on peut s'en servir pour doser tous les acides forts (excepté l'acide oxalique), à la condition que les liquides restent clairs.— Comme le précipité de sel de cuivre basique, qui indique par son apparition la fin de la réaction, n'est pas insoluble dans le sel ammoniacal formé et ne peut par conséquent se manifester que quand le liquide en est saturé, qu'en outre le moment de la saturation dépend du degré de concentration, comme aussi de la présence d'autres sels et de leur nature, et surtout de sels ammoniacaux (*Carey Léa*****), cette méthode n'a pas toute la rigueur scientifique, mais elle reste applicable dans les recherches purement techniques pour lesquelles elle a été imaginée. Le procédé de *Kieffer* est surtout bon quand il faut doser des acides libres en présence d'un sel métallique neutre mais à réaction acide,

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 289.

(**) Pour préparer ce papier, *Stein* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 450) mélange intimement de l'outremer avec du mucilage de chondre crispé (*fucus crispus*), et avec un large pinceau il l'étale bien uniformément sur du papier non collé. Il est bon de faire un papier clair et un plus foncé. Il est bon lorsque l'acide sulfurique étendu le décolore facilement, tandis que la solution d'alun neutre (purifié par des précipitations répétées avec l'alcool) ne le change pas.

(***) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCIII, 586.

(****) *Chem. News*. 1861, 193.

par exemple l'acide sulfurique libre dans le vitriol bleu, ou les eaux mères du sulfate de zinc, etc. — Il est prudent avant chaque série de dosages de reprendre exactement le titre de la liqueur cupro-ammoniacale.

D. DOSAGE PAR LE POIDS D'ACIDE CARBONIQUE CHASSÉ DU BICARBONATE DE SOUDE PAR L'ACIDE LIBRE.

§ 217.

Dans le petit ballon A (fig. 203) on met un poids connu de l'acide à doser, on y ajoute de l'eau, s'il est concentré, de façon à remplir $\frac{1}{3}$ du ballon : on remplit en tassant un petit tube de verre avec du bicarbonate de soude ou de potasse (qui pourra contenir du chlorure de sodium, des sulfates, etc., mais pas de carbonate alcalin neutre, et dont on prendra une quantité un peu plus que suffisante pour saturer le poids d'acide employé), avec un fil on attache le tube dans le ballon, en serrant le fil entre le bouchon et le goulot, et l'on tare l'appareil sur la balance. On retire l'appareil, on laisse tomber le petit tube dans le liquide, en desserrant le bouchon, que l'on referme aussitôt hermétiquement. Il se produit aussitôt un dégagement rapide d'acide carbonique, qui pendant quelque temps est assez régulier, puis se ralentit et cesse enfin. A ce moment on plonge le ballon A dans de l'eau assez chaude pour qu'on puisse à peine y mettre le doigt (50° à 55°). Il en résulte un nouveau dégagement d'acide carbonique, et quand il a cessé, on soulève un peu le tampon de cire *b*, qui fermait le tube *a*, on retire le ballon du bain-marie, et à l'aide d'un tube en caoutchouc adapté au tube *d*, on aspire l'air du dehors, qui, arrivant par le tube *b*, chasse tout l'acide carbonique de l'appareil (page 374). L'appareil étant refroidi, on le reporte sur la balance et l'on rétablit l'équilibre avec la tare en mettant des poids à côté des ballons. Ces poids représentent la quantité d'acide carbonique expulsée. — Pour chaque équivalent d'acide on obtient deux équivalents d'acide carbonique, par exemple $\text{NaO}, \text{HO}, 2\text{CO}^2 + \text{HO}, \text{AzO}^5 = \text{NaO}, \text{AzO}^5 + \text{HO} + 2.\text{CO}^2$. Les résultats sont satisfaisants (*). Si on le peut, on prend une quantité d'acide pouvant dégager de 1 à 2 gr. d'acide carbonique. Cette méthode n'a d'avantage sur celle décrite en B. que lorsque le liquide est tellement coloré, qu'on n'y peut plus distinguer nettement la réaction du tournesol. Au lieu de mesurer l'acide carbonique par la perte

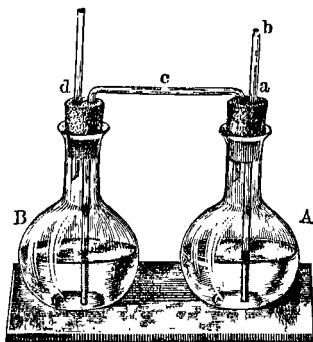


Fig. 203

(*) Essais des potasses, des soudes, des cendres, des acides et des manganèses, par le D^r R. Frésenius et le D^r H. Will. 1843.

de poids de l'appareil, on peut aussi le faire par la méthode décrite page 378.

E. MÉTHODES QUI NE S'APPLIQUENT QU'À DES ACIDES PARTICULIERS.

Dosage de l'acide acétique glacial d'après la température de solidification.

Pour essayer des acides acétiques très concentrés, *F. Rüdorff** observe la température de congélation. La table suivante, qu'il a dressée, donne la relation entre la quantité d'hydrate d'acide acétique pur et la température de solidification.

100 PARTIES D'ACIDE ACÉTIQUE MONOHYDRATÉ MÉLÉES AVEC	100 PARTIES DU MÉLANGE RENFERMENT	TEMPÉRATURE DE SOLIDIFICATION.
0,0 Eau	0,0	+ 16°,70
0,5	0,497	15°,65
1,0	0,990	14°,80
1,5	1,477	14°,00
2,0	1,961	13°,25
3,0	2,912	11°,95
4,0	3,846	10°,50
5,0	4,761	9°,40
6,0	5,660	8°,20
7,0	6,542	7°,10
8,0	7,407	6°,25
9,0	8,257	5°,50
10,0	9,090	4°,50
11,0	9,910	3°,60
12,0	10,774	2°,70
15,0	13,045	— 0°,20
18,0	15,324	2°,60
21,0	17,555	5°,10
24,0	19,354	7°,40

Dans la mesure de la température de solidification, il faut avoir soin qu'il ne se sépare que peu d'hydrate d'acide acétique. On opère le mieux en refroidissant le liquide d'environ 1° au-dessous de la température de solidification approximativement mesurée, puis on jette une parcelle d'acide solide, et en remuant avec un thermomètre très sensible, on détermine la précipitation de l'hydrate.

Par ce moyen la température remonte jusqu'au point de congélation du mélange. On se procure facilement un peu d'hydrate solide en refroidissant un peu d'acide glacial dans un tube à essai plongé dans un mélange d'eau froide et de sel ammoniac, ou d'azotate d'ammoniaque, ou de sulfo-cyanure de potassium.

(**) *Bericht. der Deutsch. Chem. Gesell.*, III, 390. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 106.

2. Dosage dans une substance des alcalis libres ou carbonatés (alcalimétrie).

A. MESURE DE LA POTASSE, DE LA SOUDE, DU CARBONATE DE POTASSE, DE CELUI DE SOUDE ET AUSSI DE L'AMMONIAQUE EN DISSOLUTION, D'APRÈS LES POIDS SPÉCIFIQUES DES DISSOLUTIONS.

§ 218.

Si l'on a des dissolutions aqueuses pures ou presque pures d'hydrate de potasse ou de soude, de carbonate de potasse ou de soude, ou d'ammoniaque, on peut y déterminer la proportion de matière contenue en prenant le poids spécifique.

TABLE I.

QUANTITÉS DE POTASSE ANHYDRE OU DE POTASSE HYDRATÉE CONTENUES DANS DES LESSIVES SUIVANT LES DENSITÉS, D'APRÈS SCHIFF ET TUNNEMANN, CALCULÉES PAR GERLACH (*).

QUANTITÉ DANS 100 PARTIES EN POIDS DE LA SOLUTION.	DENSITÉS À 15°.		QUANTITÉ DANS 100 PARTIES EN POIDS DE LA SOLUTION.	DENSITÉS À 15°.	
	POTASSE ANHYDRE	HYDRATE DE POTASSE HO,KO		POTASSE ANHYDRE	HYDRATE DE POTASSE HO,KO
1	1,010	1,009	56	1,455	1,561
2	1,020	1,017	57	1,460	1,574
3	1,030	1,023	58	1,475	1,587
4	1,039	1,033	59	1,490	1,600
5	1,048	1,041	60	1,504	1,611
6	1,058	1,049	61	1,522	1,623
7	1,068	1,058	62	1,539	1,638
8	1,078	1,065	63	1,564	1,650
9	1,089	1,074	64	1,570	1,662
10	1,099	1,083	65	1,584	1,675
11	1,110	1,092	66	1,600	1,688
12	1,121	1,110	67	1,615	1,699
13	1,132	1,111	68	1,630	1,711
14	1,143	1,119	69	1,645	1,727
15	1,154	1,128	70	1,660	1,739
16	1,166	1,137		1,676	1,752
17	1,178	1,146		1,690	1,765
18	1,190	1,155		1,703	1,778
19	1,202	1,166		1,720	1,790
20	1,215	1,177		1,733	1,804
21	1,230	1,188		1,746	1,818
22	1,242	1,198		1,762	1,830
23	1,256	1,209		1,780	1,841
24	1,270	1,220		1,795	1,855
25	1,283	1,230		1,810	1,867
26	1,300	1,241		»	1,882
27	1,312	1,252		»	1,895
28	1,326	1,264		»	1,905
29	1,340	1,278		»	1,918
30	1,355	1,288		»	1,929
31	1,370	1,300		»	1,940
32	1,385	1,311		»	1,951
33	1,403	1,324		»	1,968
34	1,418	1,336		»	1,980
35	1,431	1,349		»	1,990

(* Zeitschr. f. analyt. Chem., VIII, 279.

TABLE II.

PROPORTIONS DE SOUDE ANHYDRE ET D'HYDRATE DE SOUDE DANS LES LESSIVES D'APRÈS LEURS DENSITÉS SUIVANT SCHIFF, CALCULÉES PAR GERLACH (*).

QUANTITÉS SUR 100 PARTIES EN POIDS DE LA SOLUTION.	DENSITÉS A 15°.		QUANTITÉS SUR 100 PARTIES EN POIDS DE LA SOLUTION.	DENSITÉS A 15°.	
	SOUDE ANHYDRE.	HYDRATE DE SOUDE HO,NaO.		SOUDE ANHYDRE.	HYDRATE DE SOUDE HO,NaO.
1	1,015	1,012	36	1,500	1,595
2	1,020	1,025	37	1,515	1,405
3	1,015	1,035	38	1,550	1,415
4	1,058	1,016	39	1,545	1,426
5	1,074	1,059	40	1,558	1,457
6	1,089	1,070	41	1,570	1,447
7	1,104	1,081	42	1,585	1,456
8	1,119	1,092	43	1,597	1,468
9	1,152	1,105	44	1,610	1,478
10	1,145	1,115	45	1,625	1,488
11	1,160	1,126	46	1,637	1,499
12	1,175	1,157	47	1,650	1,508
13	1,190	1,148	48	1,665	1,519
14	1,205	1,159	49	1,678	1,529
15	1,219	1,170	50	1,690	1,540
16	1,235	1,181	51	1,705	1,550
17	1,245	1,192	52	1,719	1,560
18	1,258	1,202	55	1,751	1,570
19	1,270	1,215	54	1,745	1,580
20	1,285	1,225	55	1,760	1,591
21	1,500	1,256	56	1,770	1,601
22	1,515	1,247	57	1,785	1,611
23	1,529	1,258	58	1,800	1,622
24	1,541	1,269	59	1,815	1,635
25	1,555	1,279	60	1,850	1,645
26	1,569	1,290	61	»	1,654
27	1,581	1,500	62	»	1,664
28	1,595	1,510	65	»	1,674
29	1,410	1,521	64	»	1,684
50	1,422	1,552	65	»	1,695
31	1,458	1,545	66	»	1,705
32	1,450	1,551	67	»	1,715
33	1,462	1,565	68	»	1,726
34	1,475	1,574	69	»	1,757
35	1,488	1,584	70	»	1,748

(*) Zeitschr. f. analyt. Chem., VIII, 270.

TABLE III.

QUANTITÉS DE SELS ANHYDRES CONTENUS DANS LES DISSOLUTIONS AQUEUSES DE CARBONATE DE POTASSE ET DE CARBONATE DE SOUDE D'APRÈS LES DENSITÉS, PAR GERLACH (*).

QUANTITÉS DANS 100 PARTIES EN POIDS DE LA SOLUTION.	DENSITÉS A 15°.		QUANTITÉS DANS 100 PARTIES EN POIDS DE LA SOLUTION.	DENSITÉS A 15°.	
	CARBONATE DE	CARBONATE DE		CARBONATE DE	CARBONATE DE
	POTASSE.	SOUDE.		POTASSE.	SOUDE.
1	1,00914	1,01050	27	1,26787	»
2	1,01829	1,02101	28	1,27895	»
3	1,02743	1,03151	29	1,28999	»
4	1,03658	1,04201	30	1,50105	»
5	1,04572	1,05253	31	1,51261	»
6	1,05485	1,06309	32	1,52417	»
7	1,06454	1,07369	33	1,53573	»
8	1,07396	1,08430	34	1,54729	»
9	1,08357	1,09500	35	1,55885	»
10	1,09278	1,10571	36	1,57082	»
11	1,10258	1,11655	37	1,58279	»
12	1,11258	1,12740	38	1,59476	»
13	1,12219	1,13845	39	1,40673	»
14	1,15199	1,14950	40	1,41870	»
15	1,14179	»	41	1,43104	»
16	1,15200	»	42	1,44358	»
17	1,16222	»	43	1,44573	»
18	1,17245	»	44	1,46807	»
19	1,18265	»	45	1,48041	»
20	1,19286	»	46	1,49314	»
21	1,20344	»	47	1,50588	»
22	1,21402	»	48	1,51861	»
23	1,22459	»	49	1,53155	»
24	1,25517	»	50	1,54408	»
25	1,24575	»	51	1,55728	»
26	1,25681	»	52	1,57048	»

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 279.

TABLE IV. a.

QUANTITÉS D'AMMONIAQUE AzH_5 DANS UNE DISSOLUTION D'AMMONIAQUE SUIVANT LES DENSITÉS, PAR CARIUS, CALCULÉES PAR GERLACH (*).

QUANTITÉS DANS 100 PARTIES EN POIDS DE LA SOLUTION.	DENSITÉ DE L'AMMONIAQUE à 15°.	QUANTITÉS DANS 100 PARTIES EN POIDS DE LA SOLUTION.	DENSITÉ DE L'AMMONIAQUE à 15°.	QUANTITÉS DANS 100 PARTIES EN POIDS DE LA SOLUTION.	DENSITÉ DE L'AMMONIAQUE à 15°.	QUANTITÉS DANS 100 PARTIES EN POIDS DE LA SOLUTION.	DENSITÉ DE L'AMMONIAQUE à 15°.
1	0,9959	10	0,9935	19	0,9285	28	0,9026
2	0,9915	11	0,9936	20	0,9231	29	0,9001
3	0,9873	12	0,9920	21	0,9221	30	0,8976
4	0,9851	13	0,9481	22	0,9191	31	0,8953
5	0,9790	14	0,9149	23	0,9162	32	0,8929
6	0,9749	15	0,9414	24	0,9135	33	0,8907
7	0,9709	16	0,9580	25	0,9106	34	0,8885
8	0,9670	17	0,9547	26	0,9078	35	0,8864
9	0,9651	18	0,9514	27	0,9052	36	0,8844

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 279.

TABLE IV. b.

PROPORTION D'AMMONIAQUE ANHYDRE (AzH_5) DANS LA SOLUTION AQUEUSE D'AMMONIAQUE SUIVANT LA DENSITÉ (à 16°), D'APRÈS OITTO.

POIDS SPÉCIFIQUE	AMMONIAQUE POUR 100	POIDS SPÉCIFIQUE	AMMONIAQUE POUR 100	POIDS SPÉCIFIQUE	AMMONIAQUE POUR 100
0,9517	12,000	0,9607	9,625	0,9697	7,250
0,9521	11,875	0,9612	9,500	0,9702	7,125
0,9526	11,750	0,9616	9,375	0,9707	7,000
0,9531	11,625	0,9621	9,250	0,9711	6,875
0,9536	11,500	0,9626	9,125	0,9716	6,750
0,9540	11,375	0,9631	9,000	0,9721	6,625
0,9545	11,250	0,9636	8,875	0,9726	6,500
0,9550	11,125	0,9641	8,750	0,9730	6,375
0,9555	11,000	0,9645	8,625	0,9735	6,250
0,9556	10,950	0,9650	8,500	0,9740	6,125
0,9559	10,875	0,9654	8,375	0,9745	6,000
0,9564	10,750	0,9659	8,250	0,9749	5,875
0,9569	10,625	0,9664	8,125	0,9754	5,750
0,9574	10,500	0,9669	8,000	0,9759	5,625
0,9578	10,375	0,9675	7,875	0,9764	5,500
0,9585	10,250	0,9678	7,750	0,9768	5,375
0,9588	10,125	0,9683	7,625	0,9773	5,250
0,9595	10,000	0,9688	7,500	0,9778	5,125
0,9597	9,875	0,9692	7,375	0,9785	5,000
0,9602	9,750				

B. MÉTHODES POUR DOSER DANS UNE SUBSTANCE UN ALCALI LIBRE ET UN ALCALI CARBONATÉ ENSEMBLE.

I. Méthodes volumétriques (par saturation).

a. Méthode de *Descroisilles* et *Gay-Lussac* un peu modifiée.

§ 219.

Le principe de ce procédé, surtout en pratique dans les fabriques, est le même que celui qui sert de base à la méthode acidimétrique décrite au § 215, seulement il est renversé, c'est-à-dire, que si l'on connaît la quantité d'un acide de force connue nécessaire pour saturer une quantité inconnue de potasse ou de soude caustique ou carbonatée, on en pourra conclure facilement la quantité de l'alcali.

Pour opérer il ne faut qu'un liquide titré, de l'acide sulfurique.

On le prépare presque toujours de force telle que 50 C.C. saturent juste 5 gr. de carbonate de soude anhydre pur.

Il faut dans cette préparation prendre les précautions suivantes :

a. On mélange 60 gr. (pesés approximativement) d'acide sulfurique concentré anglais avec 500 C.C. ou 120 gr. avec 1000 C.C. d'eau et on laisse refroidir.

b. On pèse exactement 5 gr. de carbonate de soude anhydre pur, on les met dans un ballon, on dissout dans environ 200 C.C. d'eau, on colore nettement avec un volume mesuré (environ 1 C.C.) de teinture de tournesol violette (page 785. d.), sans cependant produire une teinte bleue trop prononcée.

N. B. Cette manière de procéder est bonne pour ceux qui n'ont pas à leur disposition une balance délicate. Mais lorsqu'on en possède une, comme cela arrive en général dans les laboratoires de chimie, il vaut mieux chauffer au rouge faible dans un creuset de platine de 4,5 à 5 gr. de carbonate de soude, laisser refroidir sous le dessiccateur, puis peser exactement le creuset. On jette avec soin le contenu dans le ballon, on pèse de nouveau le creuset et l'on obtient ainsi très exactement la quantité de carbonate de soude qui se trouve dans le ballon. Cette méthode est plus prompte et plus facile à appliquer pour le chimiste habitué à faire usage d'une bonne balance; elle fournit des résultats bien exacts, puisque les pesées se font dans un creuset fermé. S'il faut prendre plusieurs essais les uns après les autres, on met le sel calciné encore chaud dans un tube à essai qu'on ferme, on le pèse, on fait tomber un peu du sel dans le ballon, on pèse de nouveau le tube, etc. — Ce sera de la même façon que l'on pèsera les essais de potasse ou de soude à essayer.

c. On remplit une burette (le mieux de 50 C.C.) jusqu'au zéro avec la solution acide étendue et froide, et l'on fait couler avec précaution, goutte à goutte, dans la solution de carbonate de soude jusqu'à saturation. — On fera bien de répéter cette opération deux fois. — Si l'on n'a pas juste 5 gr.

de carbonate de soude, on calculera d'après le résultat obtenu combien il faudrait d'acide pour 5 gr.

d. On étend la provision d'acide avec de l'eau, de façon que 50 C.C. saturent exactement 5 gr. de carbonate de soude. Si par exemple on a trouvé qu'il faut 45 C.C. d'acide pour 5 gr. de sel, il faudra à ces 45 C.C. ajouter 5 C.C. d'eau et par conséquent 111,1 C.C. à un litre. On fait cette opération comme il est dit à la page 787. 3. Je recommande expressément, une fois l'acide étendu convenablement, de le soumettre à une nouvelle épreuve comme ci-dessus.

e. On conserve l'acide ainsi préparé dans des flacons bien bouchés et l'on secoue avant de commencer chaque série d'essais. Il peut servir pour essayer les sodes, les potasses, les alcalis caustiques et, si l'on peut prendre de chaque substance le poids équivalent à 5 gr. de carbonate de soude pur anhydre, le nombre de *demi-centimètres* cubes (ou le double des C.C.) d'acide employés donne immédiatement la quantité pour 100 de la substance pure cherchée, alcali caustique ou carbonaté.

Voici les quantités équivalentes à peser.

50 C.C. de l'acide titré	neutralisent	5,000 gr. carbonate soude anhydre.
50 C.C.	»	2,926 gr. soude anhydre.
50 C.C.	»	6,517 gr. carbonate potasse anhydre.
50 C.C.	»	4,443 gr. potasse anhydre.

Si donc on pèse 6,517 gr. d'un carbonate de potasse mélangé avec d'autres sels de potasse, mais à réaction neutre, les centimètres cubes de l'acide titré nécessaires pour produire la saturation donneront la quantité pour 100 de carbonate de potasse pure; en prenant 4,443 gr. du sel on aurait la proportion de potasse caustique.

Si l'on a des substances pauvres en alcalis caustiques ou carbonatés, on prendra un multiple des nombres précédents, par exemple 2 fois, 3 fois, 10 fois, et l'on divisera le nombre de C.C. employés par le nombre correspondant.

f. Quant à ce qui est de déterminer bien exactement le point de saturation, on y arrive facilement avec les alcalis caustiques; mais avec les alcalis carbonatés, l'acide carbonique mis en liberté, qui reste dissous dans la liqueur et qu'il colore en rouge vineux, fait naître quelques difficultés, que l'on peut cependant surmonter de deux manières.

α. Après avoir ajouté à la dissolution froide ou bien chauffée préalablement assez d'acide titré pour produire la teinte rouge vineux, on chauffe en faisant tourner le ballon au-dessus de la flamme jusqu'à franche ébullition, ce qui ramène la couleur au bleu à mesure que l'acide carbonique s'en va. On verse goutte à goutte de l'acide dans le liquide presque bouillant, on repose sur la lampe et l'on parvient ainsi à saisir le point de saturation complète, ou plus exactement le point où commence la sursaturation, qui se reconnaît facilement et très nettement à une teinte rouge tirant sur le jaune, que prend le liquide.

β. On peut aussi opérer sans chauffer, mais pas tout à fait avec la même exactitude. Il faut pour cela que le ballon ne soit pas trop petit.

Après chaque addition de l'acide on secoue fortement et avec adresse et l'on continue l'addition de l'acide, tant que la teinte rouge du liquide a une nuance violacée. Enfin, quand on approche du point de saturation, on ajoute l'acide goutte à goutte et, après chaque addition, on trempe une baguette en verre dans le liquide et l'on fait avec cet agitateur un ou mieux deux traits voisins sur une bande de papier de tournesol d'un beau bleu, en écrivant à côté des traits le nombre des C.C. de la burette. On continue cela jusqu'à ce que la tache sur le papier soit d'un rouge bien net. On laisse le papier se dessécher et l'on prend pour nombre exact le plus faible correspondant à la tache qui est à peine rouge.

Il faut observer comme règle de ne préparer les acides titrés que d'après la même méthode que celle suivant laquelle ils seront employés. C'est pour cela que nous ne pouvons pas nous servir, pour titrer directement et immédiatement les alcalis, de l'acide sulfurique normal, de l'acide chlorhydrique normal, de l'acide oxalique normal préparés au § 215.

b. Procédé de Fr. Mohr.

§ 220.

Au lieu de titrer directement les alcalis avec un acide de force connue, on peut, comme l'a proposé le premier F. Mohr (*), sursaturer d'abord avec l'acide titré, chasser l'acide carbonique en faisant bouillir et enfin avec la solution titrée de soude mesurer l'excès d'acide ajouté.

Cette méthode fournit de très bons résultats et peut dès lors être employée pour des recherches scientifiques rigoureuses. Elle exige les liquides énumérés au § 215, c'est-à-dire un acide normal et un alcali normal. Chaque liquide se trouve dans une burette à pince particulière.

On dissout l'alcali carbonaté ou caustique dans de l'eau, et l'on colore en bleu faible avec un volume connu de teinture de tournesol (**). On fait couler d'abord de l'acide normal jusqu'à ce que la couleur passe au violet, on fait bouillir, on ajoute encore un peu d'acide jusqu'à ce que la teinte soit nettement rouge jaune et on laisse couler l'acide, toujours dans le liquide qu'on essaie, de façon à amener le niveau dans la burette vis-à-vis le trait le plus voisin d'une division entière. — L'alcali est de cette façon tout à fait sursaturé : en faisant bouillir, agitant, soufflant dans le petit ballon et aspirant l'air, on finit par éliminer toute trace d'acide carbonique.

On verse ensuite goutte à goutte la soude normale, ou la soude titrée, jusqu'à ce que la couleur devienne juste bleu clair. Ce point se saisit facilement si tout l'acide carbonique a bien été expulsé et si l'on n'a coloré que faiblement avec le tournesol. Dans le cas contraire on reconnaît difficilement la fin de l'opération, parce que le liquide devenu bleu revient toujours de nouveau violet.

Si la soude est équivalente à l'acide, on n'a qu'à retrancher les C.C. de

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXXVI, 129.

(**) Voir page 796 pour les autres indicateurs.

soude employés de ceux de l'acide et la différence donne le volume d'acide normal neutralisé par l'alcali cherché. Si l'équivalence n'existe pas, on calcule, d'après le rapport connu existant entre les deux liquides, à combien de C.C. de l'acide équivalent les C.C. de soude employés et l'on en déduit encore l'excès d'acide ajouté.

Si l'on a pesé de la substance le poids de $\frac{1}{10}$ d'équivalent ($H=1$) évalué en grammes de l'alcali cherché, par exemple 5,504 gr. d'un carbonate de soude mélangé avec des sels alcalins neutres, 6,913 gr. d'un carbonate de potasse ordinaire avec des impuretés analogues, le nombre de C.C. de l'acide normal neutralisés donne immédiatement la quantité pour 100 de l'alcali : car 100 C.C. de l'acide normal renfermant $\frac{1}{10}$ d'équivalent d'acide neutralisent juste $\frac{1}{10}$ d'équivalent (100 pour 100) de carbonate de potasse ou de soude (*).

Si l'on avait opéré sur un poids quelconque, on arriverait au but par un calcul facile.

Prenons le cas le plus compliqué, où la soude n'équivaut pas à l'acide normal, et où l'on a pris un poids arbitraire de la substance et non pas $\frac{1}{10}$ d'équivalent.

Poids de la substance 2,12 gr. de carbonate de potasse impure et 1,1 C.C. de lessive de soude sature 1 C.C. d'acide normal.

On a versé 26 C.C. d'acide normal et il a fallu 2,1 C.C. de soude pour ramener au bleu.

1,1 C.C. de soude équivalant à 1 C.C. d'acide normal, 1 C.C. vaudra $\frac{1}{1,1}$ d'acide et 2,1 égalent $\frac{2,1}{1,1} = 1,91$ C.C. d'acide normal.

Donc l'acide normal saturé est $26 - 1,91 = 24,09$ C.C.

Nous chercherons maintenant combien nous aurions eu de C.C. en prenant un poids de la substance égal à $\frac{1}{10}$ d'équivalent en grammes du carbonate de potasse pur cherché, soit 6,913 gr. Ce qui est facile.

Pour 2,12 gr. il a fallu 24,09 C.C., pour 1 gr. il en faut $\frac{24,09}{2,12}$ et pour 6,913 on en aurait employé $\frac{24,09 \times 6,913}{2,12} = 78,55$ C.C. La substance renfermait donc 78,55 pour 100 de carbonate de potasse pur.

(*) 1000 C.C. d'acide normal saturant 1 équivalent (E^s) de l'alcali caustique ou carbonaté, N. C.C. correspondent à $\frac{N \times E}{1000}$. Si l'on a pris un poids x^s de la substance, il renferme donc $\frac{N \cdot E}{1000}$ gr. de matière pure, donc sur 100 il y en aurait $\frac{N \times E \cdot 100}{1000 \cdot x} = \frac{N \times E}{10 \cdot x}$. Si l'on veut que ce nombre soit le même que celui des C.C. d'acide employés ($\frac{N \cdot E}{10 \cdot x} = N$) on voit qu'il faut que $x = \frac{E}{10}$ gr.

II. Méthode par pesées suivant Frésenius et Will.

§ 221.

On déduit la quantité de carbonates alcalins du poids d'acide carbonique que fournit la substance. — Il faut dès lors que l'alcali à doser soit à l'état de carbonate neutre et qu'il n'y ait pas d'autres carbonates. Quand ces conditions ne sont pas remplies, il faut les réaliser par des moyens convenables.

Si la matière renferme des bicarbonates alcalins (qui dégagent de l'acide carbonique par calcination), il faut chauffer au rouge avant l'opération du dosage. Si au contraire il y a des alcalis caustiques (ce qu'on reconnaît à ce qu'après le traitement de la solution par un excès de chlorure de baryum, on a un liquide filtré alcalin), on en prend un poids connu, auquel on ajoute à peu près un poids égal de sable quartzueux, 1/2 de carbonate d'ammoniaque en poudre et assez d'eau pour bien humecter la masse : on chauffe jusqu'à ce que toute l'eau soit chassée et on soumet le résidu à l'analyse.

Le dosage de l'acide carbonique se fait exactement comme il est dit page 374 : on peut aussi prendre une des autres méthodes décrites, par exemple celle de la page 378. e. La première manière convient plutôt pour les opérations techniques, la dernière pour les recherches scientifiques.

Si l'on prend 6,285 gr. d'une substance contenant du carbonate de potasse, ou 4,822 gr. si elle renferme du carbonate de soude, la moitié du nombre des centigrammes d'acide carbonique trouvés donne la quantité pour 100 de carbonate de potasse ou de soude pur.

Inutile de dire que cette méthode, pas plus que celles par saturation, ne permet de doser l'un des carbonates en présence de l'autre : elle ne donne de résultat qu'autant que l'on n'a que du carbonate de potasse ou du carbonate de soude.

Nous dirons plus bas (§ 224 et § 229) ce qu'il y a de spécial dans l'emploi de cette méthode pour les analyses des potasses ou des sodes industrielles.

C. DOSAGE DES ALCALIS CAUSTIQUES EN PRÉSENCE DES ALCALIS CARBONATÉS.

§ 222.

a. Si l'on a des mélanges de carbonate de potasse et de potasse caustique ou bien de carbonate de soude et de soude caustique, on peut combiner ensemble la méthode du § 219 ou celle du § 220 avec celle du § 221, c'est-à-dire, avec l'une des premières doser la proportion pour 100 en carbonate de potasse ou de soude aussi bien de l'alcali carbonaté que de l'alcali caustique, puis par la dernière (sans traitement préalable bien entendu par le carbonate d'ammoniaque) doser la proportion d'acide carbonique et en déduire la quantité réelle de carbonate alcalin. La différence des deux dosages donne la proportion de carbonate correspondant à l'alcali caustique du

mélange. Si l'on veut transformer le carbonate de soude en soude caustique anhydre, il faut le multiplier par 0,5852 et par 0,7549 pour avoir la soude hydratée. Le carbonate de potasse multiplié par 0,6818 donne la potasse anhydre et par 0,8149 la potasse hydratée.

b. On voit facilement que l'on peut aussi n'employer que le procédé du § 221. Pour cela avec un premier essai on dosera directement la quantité d'acide carbonique, puis on recommencera le même dosage avec une nouvelle quantité de substance, mais après l'avoir préalablement traitée par le carbonate d'ammoniaque.

c. Enfin on peut y parvenir par un moyen purement volumétrique, en appliquant la réaction qui nous permet de reconnaître un alcali caustique en présence d'un alcali carbonaté.

On pèse $\frac{3}{10}$ d'équivalent du carbonate alcalin dans lequel on veut doser l'alcali caustique : ainsi 20,74 du carbonate de potasse renfermant de la potasse caustique, ou 15,92 du carbonate de soude mêlé de soude caustique. On dissout avec de l'eau dans un ballon jaugé de 300 C. C. et l'on remplit jusqu'au trait de jauge : on secoue, on laisse le liquide s'éclaircir en empêchant l'accès de l'air et l'on prend deux essais de 100 C. C. chacun. Dans un premier on mesure d'après le § 220 la quantité totale d'alcali caustique et carbonaté et d'après le nombre de C. C. d'acide normal neutralisés on a la proportion pour 100 de l'alcali caustique, plus l'alcali carbonaté évalué tous deux en alcali carbonaté. On verse la deuxième portion, les 100 autres C. C., dans un ballon jaugé de 500 C. C., on ajoute 200 C. C. d'eau, puis assez de chlorure de baryum, pour qu'une nouvelle-addition ne produise plus de précipité; on verse de l'eau jusqu'au trait de jauge, on agite et on laisse déposer (*) en évitant l'accès de l'air. On mesure alors 250 C. C. du liquide limpide surnageant (dans lequel maintenant l'alcali caustique est remplacé par une quantité équivalente de baryte caustique), on ajoute du tournesol, puis de l'acide chlorhydrique normal jusqu'à réaction acide : on ramène au bleu avec la soude normale et l'on a ainsi la quantité d'acide normal saturé par la baryte caustique. On double le nombre de C. C. d'acide normal trouvés, parce que dans le dernier titrage on n'a pris que la moitié du liquide (250 C. C. sur 500) et l'on a de cette façon la quantité pour 100 d'alcali caustique évaluée en carbonate de potasse ou de soude. On retranche ce dernier résultat de celui donné par le premier essai et la différence donne la quantité pour 100 de carbonate alcalin existant réellement dans la substance. Pour avoir les alcalis caustiques anhydres ou hydratés il n'y a qu'à multiplier par les nombres donnés en a. les nombres trouvés et leur équivalence en alcalis carbonatés.

5. Application de l'alcalimétrie au dosage des terres alcalines.

§ 223.

Un acide normal peut encore servir à doser les terres alcalines pures ou carbonatées. Pour la magnésie on pourra prendre l'acide sulfurique ;

(*) En filtrant à travers un filtre sec, on trouve un peu moins d'alcali caustique parce que le papier retient un peu de baryte caustique. (A. Müller, *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXIII, 384. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, 1, 84.)

pour la baryte, la strontiane et la chaux il faudra faire usage de l'acide chlorhydrique normal ou de l'acide azotique normal qu'on pourra facilement préparer avec de la soude normale. Ce dernier acide n'a d'autre avantage sur l'acide chlorhydrique que d'être moins volatil que lui en dissolution étendue, de sorte que, quand on fait bouillir un liquide contenant un de ces acides il y a moins de chances de perte avec l'acide azotique. Mais si l'on opère bien, c'est-à-dire, si l'on ne chauffe le liquide à l'ébullition que lorsqu'il n'y a plus qu'un tout léger excès d'acide, on n'a pas non plus de perte à redouter avec l'acide chlorhydrique.

S'agit-il de déterminer la quantité de terre alcaline à l'état pur, non carbonatée dans une substance, on prend un poids connu de celle-ci, on le met dans un petit ballon en verre avec de l'eau et l'on fait couler de la burette à pince de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique normal, jusqu'à ce que la terre soit dissoute et que le liquide coloré préalablement en bleu par le tournesol soit rougi : on revient au bleu avec la soude normale et l'on retranche les C.C. de soude de ceux de l'acide. On fait ensuite le calcul d'après la donnée que 1000 C.C. d'acide normal correspondent à 76,5 de baryte, — 51,75 de strontiane, — 28 de chaux ou 20 de magnésie. — Si l'on n'obtenait pas exactement du premier coup le point de saturation avec la soude, on remettrait dans le liquide bleu 1 C.C. d'acide normal et l'on reviendrait avec précaution au bleu avec la soude.

Si l'on a des carbonates alcalino-terreux, on en chauffe un poids connu dans un ballon avec de l'eau et, au moyen de la burette, on y verse avec précaution de l'acide normal chlorhydrique ou azotique. Lorsque la substance est dissoute, que par conséquent l'acide est en excès, on ajoute un peu de tournesol, puis de la soude normale, de façon cependant à laisser encore un léger excès d'acide, un demi ou un C.C. On chauffe à l'ébullition en agitant le ballon, on maintient l'ébullition quelques minutes pour chasser tout l'acide carbonique du liquide et du ballon et l'on achève de ramener au bleu avec la soude normale. On calcule en partant de ce fait que 1000 C.C. d'acide normal saturent 98,5 gr. de carbonate de baryte, — 73,75 de carbonate de strontiane, — 50 gr. de carbonate de chaux et 42 gr. de carbonate de magnésie.

Si l'on veut éviter les calculs, on prendra un poids de substance égal à $\frac{1}{10}$ ou $\frac{1}{20}$ d'équivalent évalué en grammes ($H=1$) de la terre alcaline pure ou carbonatée. Dans le premier cas le nombre lui-même de centimètres cubes de l'acide normal, dans le second le double de ce nombre donnera la quantité pour 100.

Si l'on veut doser volumétriquement les terres alcalines dans leurs sels neutres solubles, on précipite les dissolutions de baryte, strontiane ou chaux avec du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque; on chauffe, on filtre, on lave avec de l'eau pure et on traite les précipités comme il est dit plus haut. On peut précipiter les sels de magnésie avec la potasse ou la soude et titrer de même l'hydrate de magnésie bien lavé : mais on obtient toujours un résultat un peu trop faible à cause de la solubilité de l'hydrate de magnésie.

4. Composés de potasse les plus importants au point de vue technique.

A. POTASSES.

§ 224.

La potasse, qui autrefois était presque exclusivement extraite des cendres de bois ou d'autres végétaux, est maintenant obtenue en grand de la même manière que la soude, par le procédé *Leblanc* en fondant le sulfate de potasse avec du charbon et du carbonate de chaux. On la prépare aussi avec les résidus de distillation des mélasses de betterave : on les évapore, les calcine, les lessive et évapore la lessive alcaline. Il en résulte que dans les potasses du commerce on peut trouver des substances fort diverses outre le carbonate de potasse.

Parmi les *éléments solubles dans l'eau* il faut considérer surtout : le sulfate de potasse, le chlorure de potassium, le carbonate de soude (en faible quantité dans le produit extrait des cendres, mais en proportion notable dans les potasses provenant du procédé *Leblanc* ou des mélasses de betterave). On rencontre en outre ou l'on peut rencontrer en plus petites quantités : des alcalis caustiques, des silicates, phosphates et manganates alcalins, des sulfures alcalins, et, par suite de l'action de l'air sur ceux-ci, des hyposulfites alcalins, en outre des cyanures et sulfocyanures alcalins, et, suivant les circonstances, des bromures et iodures alcalins et enfin des matières organiques.

Parmi les principes *insolubles* dans l'eau nous citerons particulièrement : la silice, le silicate, le carbonate et le phosphate de chaux, du phosphate et du carbonate de magnésie, du peroxyde de fer, des oxydes de manganèse et de cuivre, de l'alumine, du sable et du charbon.

En outre les potasses renferment en général de l'eau.

On peut naturellement séparer, si c'est nécessaire, les parties insolubles des parties solubles en traitant par l'eau et en filtrant ; mais cela rend plus difficile l'analyse et la mesure de la valeur industrielle des potasses, que l'on rencontre maintenant dans le commerce, parce que celles-ci renferment souvent du carbonate de soude et que l'analyse n'est dirigée qu'en vue de la teneur en potasse carbonatée (ou caustique). — Il faut d'après cela, avant de commencer l'analyse quantitative d'une potasse, s'assurer avant tout si elle renferme une proportion de soude appréciable.

Comme les potasses absorbent l'eau très rapidement, il ne faut compter sur des résultats exacts et des résultats concordants dans des analyses répétées. que si l'on fait les essais sur des échantillons renfermant la proportion d'eau de la potasse primitive. Avant donc d'ouvrir le flacon qui contient la substance à analyser, on se munira de deux ou trois tubes à essai bien secs, fermant avec de bons bouchons ; on les remplira rapidement après l'ouverture du flacon, on les fermera et les conservera sous le dessiccateur.

I. Dosage de l'eau.

De la potasse renfermée dans les petits tubes, on pèse environ 2 gr. dans un creuset en platine, on chauffe au rouge faible et l'on mesure la perte de poids. On la prend pour la quantité d'eau. — Le résultat considéré ainsi n'est pas tout à fait exact, si la potasse renferme de la silice libre, parce qu'en chauffant l'acide silicique chasse de l'acide carbonique du carbonate de potasse. Si l'on veut alors un dosage rigoureux de l'eau, il faut opérer comme il est dit au § 36. — S'il y a de l'hydrate de potasse, celui-ci ne perd pas de son eau d'hydratation par la calcination.

II. Dosage de tous les autres éléments.

a. On pèse environ 10 gr. de potasse dans un vase à précipités, on la traite à une douce chaleur avec de l'eau afin de dissoudre tout ce qui est soluble, on sépare par filtration sur un petit filtre la partie insoluble et on la lave sur le filtre avec de l'eau chaude, jusqu'à ce que le liquide qui passe n'ait plus de réaction alcaline. On rassemble dans un ballon jaugé de 500 C. C. le liquide filtré et les eaux de lavage, et l'on remplit avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On sèche le filtre avec le résidu insoluble, on l'incinère, on traite par un peu de carbonate d'ammoniaque, on évapore, on chauffe au rouge faible et l'on pèse. Dans presque tous les cas ce poids représente les *éléments insolubles dans l'eau*.

b. On traite 100 C. C. du liquide d'après le § 220 ou aussi le § 219. La quantité d'acide employée à la neutralisation correspond au carbonate de potasse et en outre à l'hydrate de potasse, au carbonate de soude et à l'hydrate de soude, s'il y en a. On calcule d'abord l'acide employé en *carbonate de potasse*. S'il y a des silicates alcalins en quantité appréciable, il faut faire une correction. Les phosphates, sulfures et cyanures alcalins neutralisent aussi de l'acide : mais en général ils sont en si faible proportion, qu'il n'est pas nécessaire à cause d'eux de faire une correction.

c. Dans un ballon ou dans un vase de Bohême à fond plat et qu'on peut fermer avec un verre de montre, on sursature avec précaution par l'acide chlorhydrique 50 C.C. du liquide, on chauffe pour chasser l'acide carbonique, on évapore à siccité dans une capsule en platine ou en porcelaine, on humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique, on reprend par de l'eau, on sépare par filtration la *silice*, que l'on mesure d'après le § 140. II. a. — On chauffe le liquide filtré à l'ébullition, on y ajoute avec précaution du chlorure de baryum tant qu'il se forme un précipité. Le poids du sulfate de baryte donnera l'*acide sulfurique* (§ 132. 1).

d. Si la potasse renferme des quantités mesurables de soude, on emploie le liquide séparé en c. par filtration d'avec le sulfate de baryte, pour transformer les alcalis en chlorures purs et y doser le chlorure de potassium. Dans ce cas on évapore à siccité, on reprend le résidu par l'eau, on précipite l'excès de sel de baryte ajouté avec du carbonate d'ammoniaque (§ 101. 2), on évapore à siccité le liquide filtré, on chasse les sels am-

moniacaux en chauffant légèrement au rouge, on reprend par l'eau, on élimine les dernières traces de baryte avec un peu d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, on filtre, on évapore dans une capsule en platine pesée, on pèse les chlorures alcalins, on y dose le chlorure de potassium sous forme de sel double de platine (page 820), et par différence on en conclut le chlorure de sodium et par suite la soude contenue dans la potasse. Il est clair que l'on peut aussi employer la méthode indirecte (§ 152. 3.) pour mesurer les quantités de chlorure de potassium et de chlorure de sodium dans le poids connu des chlorures alcalins : mais il ne faut opérer ainsi que si la proportion de sel de soude n'est pas trop faible.

e. Dans 50 C.C. du liquide primitif on dose le chlore suivant le § 141. I. a. ou b.

f. Si la potasse renferme de l'alcali caustique (ce que l'on reconnaît à ce que le liquide filtré a encore une réaction alcaline, après qu'on a traité le liquide primitif par le chlorure de baryum), on verse 200 C.C. du premier liquide dans un ballon jaugé de 500 C.C., on y ajoute un excès de chlorure de baryum, on remplit d'eau jusqu'au trait de jauge, on bouche, on agite, on laisse déposer, et dans 250 C.C. du liquide clair on mesure l'alcalinité avec l'acide normal (§ 222). La quantité de ce dernier donne la proportion d'alcali caustique contenu dans 100 C.C. de la dissolution de potasse.

g. Enfin on prend de petits essais de la solution de potasse pour y chercher qualitativement l'acide phosphorique, etc. — S'il y a une quantité un peu notable d'acide phosphorique, comme cela peut arriver quelquefois, il faut naturellement le doser, et comme alors, d'après la mesure de l'alcalinité (suivant II. b.), on ne peut pas déduire la proportion de carbonate de potasse, un dosage de l'acide carbonique devient nécessaire. On peut à cet effet employer les 50 C.C. restant de la solution et procéder d'après le § 139 II. d. ou e.

Calcul et représentation des résultats.

Bien qu'une potasse ne perde ni ne gagne rien à ce que l'on combine d'une façon ou d'une autre, sous forme de sels, les acides et les bases qu'elle renferme, il est cependant très désirable que l'on se mette d'accord sur certains principes, pour la représentation des analyses, parce que sans cela des chimistes différents, partant des mêmes résultats analytiques, calculent dans les potasses des substances très différentes. Pour moi, je regarde comme le plus rigoureux s'il s'agit de la soude, lorsqu'il y a de la potasse caustique, de la combiner d'abord à l'eau en hydrate, puis à la silice en silicate, puis enfin à l'acide carbonique en carbonate. Au contraire, pour la potasse, je la combinerai d'abord à l'acide sulfurique, puis, comme potassium, au chlore, ensuite à l'acide carbonique, à l'acide silicique et enfin à l'eau.

Pour arriver à la quantité exacte de carbonate de potasse, en l'absence de quantités appréciables d'acide phosphorique, il faut, suivant les circonstances, du nombre trouvé en II. b. pour le carbonate de potasse, retrancher les quantités suivantes :

Pour 1 équivalent de soude ou de potasse hydratée, 1 équivalent de carbonate de potasse;

Pour 1 équivalent de silicate de soude ou de potasse (NaO, SiO^2 ou KO, SiO^2) 1 équivalent de carbonate de potasse;

Pour 1 équivalent de carbonate de soude, 1 équivalent de carbonate de potasse.

S'il y a une proportion appréciable d'acide phosphorique, il faut calculer la quantité de carbonates alcalins d'après l'acide carbonique trouvé.

III. Simple détermination du titre d'une potasse.

Par le mot de *titre* d'une potasse on entend particulièrement la quantité de carbonate de potasse qu'elle renferme ou aussi de carbonate de potasse et de potasse caustique, cette dernière étant évaluée en carbonate. Si *une potasse ne contient pas de sels de soude* les méthodes suivantes suffiront pour en évaluer le titre; mais *s'il y a des sels de soude*, on ne résoudra la question qu'en appliquant une des analyses suivant II., en laissant de côté le dosage du chlore, de l'acide sulfurique et des alcalis caustiques.

1. On pèse exactement environ 10 gr. de potasse, on dissout dans l'eau chaude, on filtre, on lave le résidu; avec le liquide filtré et les eaux de lavage on fait 500 C.C. et dans 100 C.C. on mesure l'alcalinité suivant le § 220 ou bien dans 200 C.C. suivant le § 219. D'après la quantité d'acide employé pour la neutralisation on calcule la proportion de carbonate de potasse. On reconnaît facilement qu'ici on ne calcule pas en carbonate de potasse seulement le carbonate réellement existant et l'alcali caustique, mais aussi le silicate et le phosphate de potasse, ainsi qu'un peu de sulfure de potassium, et que dès lors, en s'en tenant à la définition donnée plus haut au mot *titre*, on commet une légère erreur. Mais pour beaucoup d'usages de la potasse l'erreur n'est qu'apparente, car, par exemple, pour la fabrication de la lessive de potasse caustique on fait bouillir la potasse brute avec de l'hydrate de chaux, et la potasse combinée à l'acide silicique et à l'acide phosphorique est aussi éliminée par la chaux.

2. Dans environ 5 gr. de potasse on mesure l'acide carbonique d'après le § 221 et l'on en conclut la proportion du carbonate de potasse. S'il y avait des carbonates alcalino-terreux, il faudrait dissoudre dans l'eau, filtrer et opérer sur le liquide après une concentration suffisante. En présence de potasse caustique et de sulfure de potassium, il faudra opérer comme pour la soude dans les mêmes circonstances (§ 229).

D'après ce qui est dit en III. 1. on comprend comment les résultats obtenus suivant III. 1. et 2. ne peuvent pas s'accorder exactement, lorsque les potasses renferment du silicate, du phosphate ou du sulfure de potassium.

B. CHLORURE DE POTASSIUM ET C. SULFATE DE POTASSE.

§ 225.

Avec les sels des salines de Stassfurt et d'autres localités on fabrique, pour les besoins de l'industrie et de l'agriculture, de grandes quantités de

sels de potasse, surtout du chlorure de potassium et des sulfates de potasse à différents degrés de pureté.

En général la partie de ces sels soluble dans l'eau renferme les bases suivantes : potasse, soude, magnésie et chaux, et parmi les acides, l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique (en d'autres termes du chlore sous forme de chlorures métalliques). Le résidu insoluble dans l'eau consiste la plupart du temps en sable, argile, peroxyde de fer hydraté et magnésie. Enfin ces sels renferment toujours de l'eau. Ils sont hygroscopiques quand ils contiennent du chlorure de magnésium. Dans ce dernier cas il faut avoir soin de prendre des essais comme nous l'avons dit pour les potasses (page 814).

I. Dosage de l'eau.

Il faut d'abord faire un essai préliminaire, en chauffant au rouge un peu du sel dans un tube à essai et en essayant si la vapeur et l'eau condensée ont oui ou non une réaction acide. La réaction acide se produit lorsqu'il y a du chlorure de magnésium. Si les vapeurs ne sont pas acides, on fait le dosage de l'eau tout simplement en chauffant légèrement au rouge, dans un creuset en platine, un essai de 1 à 2 gr.; mais si les vapeurs étaient acides, en opérant ainsi on aurait un résultat faux et trop élevé. Alors on prend 1 à 1,5 gr. de sel que l'on mêle dans une petite nacelle avec du carbonate de soude anhydre et en poudre fine, on recouvre le mélange avec du carbonate sec, on glisse la nacelle dans un tube en verre d'environ 20 centim. de long, on chauffe dans un courant d'air sec et l'on recueille l'eau éliminée dans un tube à chlorure de calcium pesé (§ 36). — S'il y a de l'hydrate de potasse l'eau d'hydratation n'est pas chassée au rouge.

II. Dosage de tous les éléments.

a. On traite par de l'eau chaude un poids exact d'environ 10 gr., on filtre pour séparer le résidu insoluble, s'il y en a un, et on lave jusqu'à que le liquide filtré et l'eau de lavage fassent 500 C.C. On dessèche le résidu, on le chauffe au rouge, on le pèse et, s'il le faut, on en détermine la composition, auquel cas il ne faut pas oublier qu'il peut encore contenir du sulfate de chaux non dissous.

b. Dans 50 C.C. de la solution on dose l'acide sulfurique suivant le § 132. I. 1 ou 2. e.

c. Dans 50 C.C. on dose le chlore suivant le § 141 I. a. ou b. a.

d. Pour doser la chaux on ajoute à 100 C.C. du chlorhydrate d'ammoniaque, de l'ammoniaque et de l'oxalate d'ammoniaque, et dans le liquide séparé par filtration de l'oxalate de chaux, on mesure la magnésie sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien (§ 154. 6. a.).

e. On fait bouillir 50 C.C. avec un peu de lait de chaux pour précipiter la magnésie, on filtre et on lave. Au liquide filtré chaud on ajoute du chlorure de baryum, jusqu'à ce que juste tout l'acide sulfurique soit précipité, on laisse refroidir, on ajoute de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque pour précipiter la chaux et la baryte, on filtre, on évapore, on chasse les sels ammoniacaux en chauffant au rouge faible, on ajoute un

peu d'eau, et l'on précipite avec l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque les dernières traces de baryte et de chaux. On pèse les chlorures alcalins purs et l'on y mesure la potasse (§ 224. II. d.).

Calcul.

D'après la manière dont les sels se déposent (*), lorsqu'on évapore une dissolution renfermant de la potasse, de la soude, de la chaux, de la magnésie, de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique, on a conclu qu'il fallait d'abord unir l'acide sulfurique à la chaux, puis à la magnésie. Les métaux qui n'entrent pas dans ces sulfates seront indiqués en chlorures dans la représentation de la composition. Ainsi la constitution de la masse saline, qui consisterait en majeure partie en chlorure de potassium, sera représentée par $\text{CaOSO}^{\ominus}\text{—MgOSO}^{\ominus}\text{—MgCl—NaCl—KCl}$. Cette manière de faire est commode, puisqu'elle représente tout le potassium à l'état de chlorure, par conséquent sous la forme du sel qui donne son nom et sa valeur à la marchandise. Cela n'est plus d'accord toutefois avec l'idée qui constituerait la majeure partie de la masse saline par du sulfate de potasse. En effet, dans ce cas, on unit d'abord l'acide sulfurique à la chaux, puis à la potasse et seulement ensuite à la magnésie, de sorte que l'on a les sels suivants : $\text{CaO, SO}^{\ominus}\text{—KO, SO}^{\ominus}\text{—MgO, SO}^{\ominus}\text{—MgCl et NaCl (**)}$. A l'appui de cette manière de voir on peut faire remarquer que la kîésérite avec le chlorure de potassium donne du sulfate double de potasse et de magnésie et du chlorure de magnésium. Toutefois cette manière de représenter le produit a aussi l'avantage d'introduire dans la composition la potasse sous forme de sel.

III. Simple mesure du titre.

Fréquemment on n'a besoin que d'un simple dosage de la potasse, que l'on calcule à l'état de chlorure ou de sulfate. Comme ce dosage se présente souvent dans les usines où l'on fabrique ou bien où l'on emploie ces sels, on a essayé de précipiter la potasse en tartrate acide ou en perchlorate, ou bien de la séparer sous forme d'alun, etc. Mais on n'a pas tardé à abandonner ces procédés, qui ne donnent pas de résultats exacts, et maintenant, pour les analyses commerciales, on dose la potasse sous forme de chlorure double platinique (***) . Je ne dirai donc rien de ces premières méthodes, me contentant d'indiquer où l'on pourra les trouver (****).

Dans l'emploi du chlorure de platine, il se présente d'abord plusieurs questions auxquelles il faut répondre :

Avant de précipiter la potasse en chlorure double, faut-il : 1°) précipiter l'acide sulfurique? 2°) éliminer la chaux, la magnésie et éventuellement

(*) *Ad. Franck. Jahresber. d. Chem. Technolog. de Wagner, 1875, 480.*

(**) Voir *Idem*, 495.

(***) Voir *A. Franck dans le Wagner's Jahresber. d. Chem., Technol., 1875, 484.*

(****) *Mohr. Zeitschr. f. analyt. Chem., I, 59. — Esselens. Zeitschr. f. analyt. Chem., IV, 215. — Th. Becker. Méthode de A. Franck. Zeitschr. f. analyt. Chem., VI, 257. — Bolley. Zeitschr. f. analyt. Chem., VIII, 503. — Fleischer. Zeitschr. f. analyt. Chem., IX, 331. — E. Salkowski. Zeitschr. f. analyt. Chem., XI, 474. — Schläessing. Comptes rendus, LXXIII, 193. — Kraut. Zeitschr. f. analyt. Chem., XIV, 152.*

l'excès de baryte qu'on a pu ajouter ? 3^e) Enfin, quelle est la meilleure manière de traiter le chlorure double de platine et de potassium ?

Teschemacher et *Smith* (*) ont répondu à la première question. Si, comme dans le salpêtre, il n'y a que peu d'acide sulfurique et encore combiné aux alcalis ou à la magnésie, il ne faut pas précipiter l'acide sulfurique. Il le faut au contraire, comme l'a montré *Stohmann* (**), et aussi *G. Krause* (***), pour de grandes quantités de sulfates, quand on a à analyser des mélanges de chlorure de potassium et de sulfate de potasse, dans lesquels il faut toujours tenir compte de la présence du sulfate de chaux et éventuellement d'une proportion notable d'autres sulfates. — Quant à la seconde question, il n'est pas nécessaire d'éliminer les terres alcalines (*Stohmann*, *Krause*, *R. Frésenius* et *A. Souhay* ****), (d'après le moyen indiqué au § 225. II., ou en précipitant à l'ébullition avec le carbonate de soude. *Stohmann*), parce que les sels doubles, que font avec le chlorure de platine les chlorures de calcium, de magnésium et de baryum sont solubles dans l'alcool; mais lorsqu'on n'a pas éliminé les terres alcalines, il ne faut pas négliger de ne porter sur la balance que du chlorure double de platine et de potassium parfaitement pur. — Enfin je répondrai à la troisième question en recommandant de traiter le chlorure double comme je l'ai indiqué (*****) et de le peser non pas sur un filtre pesé, mais dans une petite capsule.

Voici donc comment on opérera. On pèse environ 10 gr. du sel à essayer, on ajoute à peu près 300 C.C. d'eau, on chauffe pour dissoudre la partie soluble, on filtre, on verse 1 C.C. d'acide chlorhydrique, on chauffe presque à l'ébullition et l'on ajoute avec bien des précautions du chlorure de baryum, jusqu'à précipitation *juste* de tout l'acide sulfurique. Il faut surtout éviter un excès de chlorure de baryum. Après avoir laissé déposer, on filtre dans un ballon jaugé d'un litre : après refroidissement on remplit avec de l'eau distillée jusqu'au trait, on agite, on prend avec une pipette 50 C.C. que l'on évapore dans une capsule en porcelaine pour réduire à peu près à 15 C.C., puis on y verse une solution aussi neutre que possible de chlorure de platine pur, en quantité suffisante pour être certain que tous les chlorures métalliques sont transformés en chlorure double platinique et qu'il y a encore un léger excès de chlorure de platine. On y arrive très facilement en faisant usage d'une solution de platine de force connue et, avec la quantité indiquée de sel employé, en versant un volume de la solution renfermant environ 1 gr. de platine.

On mélange bien les liquides avec une petite baguette en verre, on évapore à consistance sirupeuse (*****) sur un bain-marie que l'on ne chauffe pas tout à fait à l'ébullition : on ajoute au résidu refroidi de l'alcool à

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 90.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 306.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIV, 184.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, 63.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, 63.

(*****) *Ulex* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVII, 175) trouve bon, après l'addition du chlorure de platine, d'ajouter 1 à 5 C.C. d'une solution de glycérine à 20 pour 100 pour empêcher le chlorure double de platine et de sodium de se trop dessécher et alors de ne plus pouvoir se redissoudre complètement.

80 pour 100, on mélange avec précaution, on abandonne quelque temps en remuant fréquemment; on verse la solution alcoolique jaune brun foncé sur un filtre pas trop grand et non pesé, on traite plusieurs fois le résidu dans la capsule par de l'alcool, jusqu'à ce que le chlorure double de platine et de potassium paraisse pur, on le rassemble sur le filtre, on le lave complètement avec de petites quantités du même alcool, qu'on verse avec une pissette. — On dessèche à une douce chaleur le filtre dans l'entonnoir de façon à chasser tout l'alcool, on place avec précaution le contenu du filtre dans un verre de montre. On remet dans l'entonnoir le petit filtre auquel adhèrent encore quelques parcelles du sel double précipité, que l'on dissout avec un peu d'eau bouillante lancée avec la pissette. On évapore à siccité au bain-marie le liquide jaune ainsi obtenu dans une petite capsule en platine pesée: dans celle-ci on introduit la masse principale du précipité contenue dans le verre de montre, on sèche à 130° jusqu'à poids invariable et l'on pèse. — Si l'on veut, pour plus de sécurité, s'assurer que le chlorure double est pur, on le traitera comme il est dit à la page 750.

Si l'on a quelque raison de croire que le sel double précipité n'est pas pur, on s'évitera la première pesée et on le purifiera comme il est dit.

Le chlorure double de platine et de potassium desséché doit se dissoudre complètement dans l'eau bouillante: puis, après avoir précipité le platine par l'hydrogène sulfuré, la dissolution étendue ne doit précipiter ni par l'acide sulfurique, ni par l'oxalate d'ammoniaque, ni par l'ammoniaque et le phosphate de soude.

D. AZOTATE DE POTASSE (SALPÊTRE).

§ 226.

Dans les analyses du nitrate de potasse tel qu'on le trouve dans le commerce en gros, il faut distinguer le salpêtre brut et le salpêtre raffiné, tel qu'il est préparé pour la fabrication de la poudre. Dans le *salpêtre brut* il faut tenir compte du chlore, de l'acide sulfurique, de l'acide azotique, de la chaux, de la magnésie, de la potasse, de la soude, du résidu insoluble et de l'eau. L'analyse ne présente aucune difficulté particulière et peut se faire en général d'après le procédé indiqué au § 225. Le meilleur moyen de doser l'acide azotique est celui indiqué par *Reich* (page 435. a. β.). L'eau se déterminera par la perte de poids que subit le salpêtre chauffé juste à la température de fusion. S'il se dégagait dans ce cas des vapeurs acides, il faudrait ajouter au salpêtre un peu de chromate neutre de potasse sec. Bien entendu que ce procédé ne s'applique qu'au cas où il n'y a pas de matières organiques. — Si le salpêtre renfermait des azotites en proportion non négligeable, on doserait l'acide azoteux d'après le § 131. 5

L'analyse du salpêtre presque pur est plus difficile, parce qu'il s'agit de mesurer de petites quantités de chaux, magnésie, soude et chlore, qui n'en ont pas moins une importance notable sur la bonté du salpêtre. Pour analyser le *salpêtre presque pur*, je fais usage de la méthode suivante (*):

(*) *Frésenius. Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XV, 65.

1. Dosage de l'eau.

On le fait à la manière ordinaire, en chauffant modérément un essai dans un creuset de platine. On élève peu à peu la température jusqu'à commencement de fusion du salpêtre. La perte de poids donne la quantité d'eau. Lorsqu'il n'y a que des traces d'azotate de chaux, d'azotate de magnésie et de matières organiques, comme en renferme le salpêtre qu'on emploie à la fabrication de la poudre, l'erreur qui pourrait provenir de leur décomposition ou de leur action sur le salpêtre est sans influence sur les résultats.

2. Dosage du chlore et du résidu insoluble dans l'eau.

On dissout 100 gr. de salpêtre dans l'eau chaude, on rassemble le résidu insoluble sur un petit filtre séché à 100°, on lave, on sèche à 100° et l'on pèse. — Si le résidu était un peu notable, il faudrait le sécher avec le filtre à 120°.

Le liquide filtré est acidulé avec de l'acide azotique, additionné d'un peu d'azotate d'argent et le tout chauffé légèrement pendant assez longtemps à l'abri de la lumière.

On rassemble le précipité de chlorure d'argent sur un petit filtre et on le pèse soit à l'état de chlorure, soit à l'état d'argent métallique.

Avec la méthode par liqueurs titrées, suivant *Mohr*, on n'arrive pas à de bons résultats, parce que la proportion de chlore est très faible et qu'on a à opérer sur environ 400 C.C. d'une solution concentrée de salpêtre.

3. Dosage de la chaux, de la magnésie et de la soude.

On dissout 100 gr. de salpêtre, auxquels on a ajouté environ 1,5 gr. de chlorure de potassium (destiné à décomposer l'azotate de soude) dans à peu près 100 C.C d'eau en chauffant dans une capsule en platine ou en porcelaine et l'on verse la solution en remuant toujours dans environ 500 C.C. d'alcool pur à 96 pour 100. — Quand le dépôt s'est fait, on ramasse le précipité cristallin sur un bon filtre lavé et on le lave par aspiration avec de l'alcool.

On débarrasse de l'alcool par distillation le liquide filtré, on dissout le résidu dans un peu d'eau, et l'on reverse de nouveau la dissolution dans l'alcool. Après avoir filtré et lavé le résidu avec de l'alcool, on redistille encore dans l'eau et l'on précipite encore avec de l'alcool. Après avoir lavé ce résidu avec de l'alcool, on a une solution alcoolique dans laquelle se trouvent toute la chaux, toute la magnésie et toute la soude: il s'y rencontre encore si peu de sel de potasse qu'on peut y regarder la séparation de la potasse d'avec la soude comme impraticable. Pour que ce qui précède soit exact, il faut que le salpêtre ne renferme pas de sulfates, parce qu'en leur présence le traitement par l'alcool précipiterait du sulfate de chaux.

Mais en général les dissolutions de salpêtre pur additionnées de chlorure

rure de baryum restent parfaitement limpides et ne renferment par conséquent pas de sulfates en proportion appréciable.

Après avoir par évaporation chassé l'alcool de la dernière dissolution alcoolique, on transforme le faible résidu salin en chlorures métalliques purs exempts d'azotates par des évaporations répétées avec de l'acide chlorhydrique, et dans la dissolution filtrée on précipite la chaux par quelques gouttes d'oxalate d'ammoniaque, puis dans le liquide filtré la magnésie par un peu de phosphate d'ammoniaque pur. On chauffe le dernier liquide filtré dans une capsule de platine, pour chasser l'ammoniaque, on ajoute une ou deux gouttes de perchlorure de fer, on neutralise avec l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque jusqu'à légère réaction alcaline, on chauffe et l'on sépare par filtration le précipité de phosphate basique de fer. On évapore à siccité le liquide filtré, on chasse par la chaleur les sels ammoniacaux, on précipite le chlorure de potassium à l'état de chlorure double de platine, on évapore à siccité le liquide alcoolique, et l'on décompose par un courant d'hydrogène en chauffant avec précaution le chlorure double de platine et de sodium et l'excès de chlorure de platine. On reprend avec de l'eau le chlorure de sodium, on évapore la dissolution à siccité et, d'après le résidu pesé, on calcule la soude, après s'être assuré que ce résidu ne contient ni potasse, ni chaux, ni magnésie. La détermination du chlorure de sodium d'après la différence des poids des chlorures alcalins et du chlorure de potassium déduit du chlorure double de platine et de potassium, serait moins exacte. Inutile de recommander pour une telle recherche un soin plus qu'ordinaire et l'emploi de réactifs parfaitement purs.

Il ne sera pas sans intérêt d'avoir une idée de la petite quantité de matières étrangères que renferme le salpêtre servant à la fabrication de la poudre: c'est pourquoi je transcris ici le résultat d'une de mes analyses :

Azotate de potasse.	99,8124
Azotate de soude.	0,0207
Azotate de magnésie.	0,0095
Azotate de chaux.	0,0006
Chlorure de sodium	0,0134
Résidu insoluble	0,0210
Humidité	0,1226
	100,0000

Appendice au salpêtre.

E. ANALYSE DE LA POUDRE A TIRER (*).

§ 227.

On sait que la poudre à tirer contient du salpêtre, du soufre et du

(*) Heeren a donné de bonnes indications au sujet de la mesure de la densité de la poudre *Mittheil. d. Gewerberer f. Hannover*, 1856. 168 à 178. — Polytechn. Central. bl. 1856. 1118). — E. Luck a publié une critique de ce travail dans le *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII. 175. — Voir aussi Bothe, sur la densité de la poudre prismatique (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIV. 99).

charbon, plus un peu d'humidité dans les circonstances ordinaires. En général on se contente de doser ces divers éléments, ainsi que l'humidité; mais quelquefois il importe d'étendre les recherches sur la constitution même du charbon, pour savoir ce qu'il peut renfermer de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de cendres.

J'indique dans ce qui suit : 1.) une méthode dans laquelle les divers éléments sont déterminés dans des proportions séparées de poudre, ce qui laisse libre de faire le dosage de chaque élément d'après l'un ou l'autre des procédés.

2.) Je décris le moyen à l'aide duquel *Linck* dose tous les éléments de la poudre dans un seul essai.

Il n'est pas possible de dire *a priori* et pour tous les cas quelle est la meilleure méthode; c'est à chacun à se laisser guider par le but qu'il veut atteindre.

1. Méthode dans laquelle chaque élément est dosé dans une quantité particulière de poudre.

a. Dosage de l'humidité.

Entre deux verres de montre on pèse 2 à 3 grammes de poudre non pulvérisée, et on les dessèche soit sous le dessiccateur, soit à une température qui ne dépassera pas 60°, jusqu'à ce que le poids soit constant. Si l'on pèse la poudre dans un tube de verre effilé à un bout et muni d'un bouchon d'asbeste calciné, on peut activer la dessiccation avec un lent courant d'air sec. Page 326.

b. Dosage du salpêtre.

Sur un filtre humecté d'eau on place un poids bien exactement mesuré de poudre (environ 5 gr.), on imbibe d'eau autant que la poudre peut en absorber, et au bout de quelque temps on enlève le salpêtre en lessivant à plusieurs reprises avec de petites quantités d'eau chaude. On reçoit dans une petite capsule en platine pesée la première dissolution de salpêtre qui passe, puis les eaux de lavage dans un vase à précipités ou un petit ballon. On évapore avec précaution la dissolution en y versant de temps en temps les eaux de lavage, on chauffe le résidu jusqu'à commencement de fusion et on le pèse (*). — Si l'on a recueilli le charbon et le soufre sur un filtre pesé et séché à 100°, on sèche de nouveau à 100° après les lavages, on pèse, et si l'on retranche du poids primitif ce dernier augmenté de la quantité d'humidité trouvée en a. (et rapportée, bien entendu, au poids de poudre sur lequel on opère), la différence donnera encore le poids de salpêtre, ce qui servira de contrôle. Cependant je ne conseille

(*) La rigueur du dosage du salpêtre peut laisser à désirer, parce que la grande quantité d'eau prend au charbon des proportions non négligeables de matières organiques. (Voir le procédé de *Linck*. II). Si l'on voulait déterminer promptement le salpêtre avec une approximation quelquefois suffisante pour les besoins industriels, on pourrait faire usage d'un aréomètre gradué de façon à donner la proportion de salpêtre pour cent; il suffirait de dissoudre un certain poids connu de poudre dans un volume déterminé d'eau. *Uchatius* a décrit une semblable méthode dans les *Mémoires de l'Académie de Vienne*, X, 748, et aussi *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXXVIII, 395.

pas de faire cette contre-expérience, car elle ne donnerait de résultats concordants qu'autant que, pendant la dessiccation à 100°, il n'y aurait pas de perte de soufre.

c. Dosage du soufre.

α. En le transformant en acide sulfurique par la voie humide.

aa. On oxyde 2 ou 3 gr. de poudre avec de l'acide azotique pur concentré et du chlorate de potasse, qu'on n'ajoute que par petites portions. On chauffe à une douce chaleur. Comme en prolongeant suffisamment cette opération, non seulement le soufre s'oxyde mais encore le carbone, on obtient en général une dissolution limpide. On l'évapore à siccité au bain-marie avec un excès d'acide chlorhydrique pur, on filtre, autant toutefois que cela serait rendu nécessaire par la présence d'un peu de charbon non oxydé, et l'on dose l'acide sulfurique suivant le § 132. I. 1. Quant à la purification du sulfate de baryte, voir page 749.

bb. On fait bouillir environ 1 gr. de poudre dans un petit ballon avec une dissolution concentrée de permanganate de potasse pur: on ajoute de ce dernier de temps en temps jusqu'à ce que le liquide ait pris une coloration violette permanente. Tout le soufre est à l'état d'acide sulfurique et tout le charbon à l'état d'acide carbonique. On verse de l'acide chlorhydrique pur, on chauffe jusqu'à ce que tout le peroxyde de manganèse éliminé soit redissous et, le chlore chassé, on étend d'eau et l'on précipite l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum, comme en aa. (*Cloëz et Guignet* *.)

β. En le transformant en acide sulfurique par la voie sèche.

On mélange 1 partie (environ 1 gr. à 1^{er},5) de poudre finement pulvérisée avec une quantité égale de carbonate de soude pur anhydre (exempt de sulfate), on ajoute 1 partie de salpêtre pur et 1 partie de sel marin pur et sec. Le tout étant bien intimement mélangé, on chauffe dans un creuset de platine jusqu'à ce que la combustion soit complète et que la masse soit devenue blanche. On dissout dans l'eau, on acidule avec de l'acide chlorhydrique et l'on précipite avec le chlorure de baryum l'acide sulfurique produit par l'oxydation du soufre. Comme en c. α. aa. (*Gay-Lussac*.)

γ. Par extraction du soufre au moyen du sulfure de carbone. Voir le procédé de Linck, plus bas, 2.

d. Dosage du carbone.

On fait digérer à plusieurs reprises un poids connu de poudre avec du sulfhydrate d'ammoniaque, jusqu'à ce que tout le soufre soit dissous, on rassemble le charbon sur un filtre séché à 100°, on le lave d'abord avec de l'eau contenant un peu de sulfhydrate d'ammoniaque, puis avec de l'eau pure, on sèche à 100° et l'on pèse.

Il faut essayer d'après un des procédés donnés en c. α. ou β. si le charbon ainsi obtenu ne renferme pas de soufre, et dans le cas où l'on en trouverait, il faudrait le doser dans une portion de ce charbon. En outre

(*) *Comptes rendus*, XLVI, 1110.

on peut, pour connaître la nature du charbon, le traiter par une lessive de potasse (dans laquelle le charbon roux est en partie soluble) ou en soumettre une portion à l'analyse organique élémentaire (§ 188). Pour ce dernier essai, on sèche à 190° le charbon déjà séché à 100° (*Weltzien*). Si par là il éprouve une nouvelle perte, on la calcule pour 100 de poudre, on la retranche du poids total de charbon et on l'ajoute à l'humidité.

Le soufre ne se laisse pas complètement extraire avec le sulfure de carbone: voir plus bas le procédé de *Linck*. — Si l'on ne voulait pas seulement connaître le poids brut de charbon, mais encore avoir des données sur sa composition élémentaire, il faudrait employer le procédé 2, décrit plus bas, car alors le charbon est moins exposé à subir des modifications que lorsqu'on extrait le soufre par le sulphydrate d'ammoniaque.

2. Procédé dans lequel on dose tous les éléments de la poudre dans un seul essai, suivant *Linck* (*).

On prend un tube de verre de 14 centimètres de longueur, 9 millimètres de diamètre intérieur: sur un tiers de sa longueur on l'étire en un tube d'un diamètre plus fin; là où le rétrécissement commence on pousse un tampon d'asbeste calciné d'environ 1,5 cent. de longueur. On remplit presque le tube de poudre broyée (environ 5 gr.) et on le pèse. On a le poids exact de la poudre. — On fait d'abord passer dans le tube et à la température ordinaire un courant lent d'air parfaitement sec, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids (il faut environ 10 heures), et la différence de la dernière pesée avec la première fait connaître la quantité d'humidité de la poudre broyée (**).

Au moyen du bouchon *b* (*fig.* 204) on fixe le tube *a* dans le goulot d'un petit ballon *c* d'environ 24 C.C. de capacité: on verse sur la poudre du sulfure de carbone parfaitement rectifié, qui coule en *c* promptement et limpide. Quand, en répétant ce lavage, le ballon est rempli à peu près au tiers, on le chauffe dans de l'eau à 70° ou 80° pour distiller le sulfure de carbone qu'on reçoit dans le récipient *sec d*. Ce liquide distillé sert à de nouveaux lavages. Après avoir répété ainsi 6 fois ce lavage avec chaque fois 8 C.C. de sulfure de carbone, tout le soufre extractible a été enlevé à la poudre. On chauffe avec précaution presque jusqu'à fusion ce soufre qui se trouve dans le petit ballon, on chasse par un courant d'air la vapeur de sulfure de carbone et on pèse le ballon.

On réunit à un aspirateur le tube contenant la poudre épuisée par le sulfure de carbone et l'on y fait passer un courant d'air sec chauffé à 100° jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids. La différence que l'on trouve entre le poids actuel et le poids primitif de la poudre simplement séchée donne le poids de soufre enlevé, plus la petite quantité d'eau que la poudre séchée à 100° perd de plus qu'à la température ordinaire. On obtient cette dernière en retranchant de cette différence le poids du soufre obtenu direc-

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CIX, 53.

(**) Cette quantité est très souvent plus considérable que ce que fournirait la poudre non broyée, parce que dans cette dernière opération il y a de l'humidité absorbée: il faut donc à cet égard faire une correction que nous indiquons plus loin.

tement et l'on ajoute le résultat à l'humidité déjà trouvée au commencement.

Pour doser la petite quantité de soufre qui reste dans la poudre, on en retire une faible portion ($0^{\text{sr}},5$ à $0^{\text{sr}},7$) du tube, que l'on pèse de nouveau, ce qui fait connaître et le poids de la partie sur laquelle on va opérer et celui de la poudre qui reste dans le tube. On oxyde la première avec de l'eau régale, on évapore avec de l'acide chlorhydrique, on dose l'acide sulfurique en le précipitant avec le chlorure de baryum et, en calculant la quantité de soufre, on la rapporte au poids total. La petite proportion qu'on obtient ainsi (suivant *Linck*, environ 0,1 pour 100) est ajoutée à ce qu'on a trouvé directement.

Dans la poudre épuisée par le sulfure de carbone et restant dans le tube on dose maintenant le salpêtre. Pour cela on fixe le tube *a* (*fig. 205*) enveloppé du vase *d* sur le récipient tubulé d'une machine pneumatique *b*, en ayant soin, avec le tube en caoutchouc *e*, que la fermeture soit hermétique : on verse dans *a* de l'eau froide et en donnant très lentement un coup de

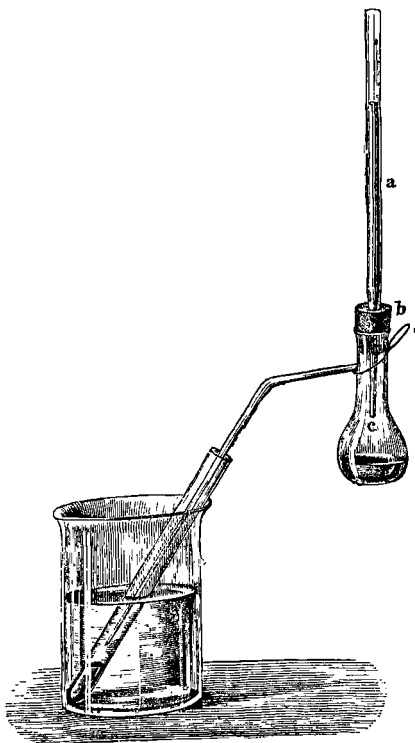


Fig. 204.

piston on fait couler goutte à goutte le liquide dans le ballon *c*. Pour empêcher le salpêtre de cristalliser à la pointe du tube *a*, on renouvelle cette opération avec de l'eau de plus en plus chaude, jusqu'à ce qu'on la prenne à la température la plus élevée qu'on pourra, et on aura soin que le vase *d* soit rempli d'eau aussi chaude que celle que l'on versera dans le tube. De cette façon 18 à 24 C.C. d'eau suffisent pour dissoudre tout le salpêtre de 2 gr. de poudre, et l'on évite ainsi l'erreur qui proviendrait de ce qu'en employant une plus grande quantité d'eau, on enlèverait au charbon une proportion notable de matières organiques.

On évapore la dissolution de salpêtre dans un creuset de platine, on sèche le résidu à 120° , on le pèse, et comme il n'est obtenu qu'avec une portion de la poudre primitivement pesée, on calcule le résultat pour le tout.

Pour rendre le tampon d'asbeste moins compact, on le tire un peu avec

un fil de platine, on sèche le résidu de charbon à 100° dans un courant d'air sec. Si le poids de charbon est un peu plus fort que la différence entre le poids du salpêtre et du charbon diminué de celui du salpêtre trouvé direc-

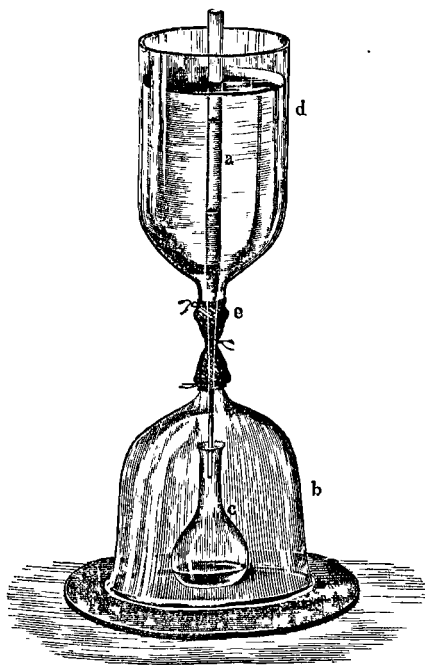


Fig. 205

tament, c'est parce que le charbon pur retient plus fortement l'eau que quand il est mélangé avec de l'azotate de potasse. Cette petite différence (1 ou 1,5 milligramme) doit être considérée comme de l'eau adhérente au charbon, et il faudra la retrancher de l'eau qu'on trouvera, si l'on fait l'analyse élémentaire du charbon.

Pour brûler le charbon, on le mélange dans le tube avec un peu de chromate de plomb, on coupe la pointe, on mélange le tampon d'asbeste avec le tout, de façon qu'un courant d'air puisse facilement traverser la masse; on introduit le tout dans un tube à combustion convenablement disposé et renfermant de la tournure de cuivre oxydée, puis on achève la combustion comme à l'ordinaire dans un courant d'oxygène (§ 178). On calcule ensuite

pour la masse totale le carbone, l'hydrogène et l'oxygène (ainsi que le peu de cendres).

Si l'on veut aussi tenir compte de la petite portion d'humidité que la poudre absorbe pendant qu'on la pulvérise, on sèche un nouvel essai de poudre non broyée, comme il a été dit plus haut, et l'on calcule d'après cela ce que contenait l'échantillon de poudre qui a été broyé. Si la poudre primitive cède 0,5 d'eau, contient par conséquent 99,5 de poudre sèche, il faudra prendre les $\frac{100}{99,5}$ du poids de la poudre broyée et séchée pour avoir la quantité correspondante de poudre non pulvérisée; c'est sur ce poids qu'il faut calculer tous les résultats de l'analyse.

F. TARTRATE ACIDE DE POTASSE (TARTRE).

§ 228.

Le tartre brut, que l'on retire partie des tonneaux, partie de la lie du vin et qui sert à préparer l'acide tartrique et les tartrates purs, renferme presque toujours, outre le tartrate acide de potasse ($\text{KO}, \text{PO}, \text{C}^3\text{H}^4\text{O}^{10}$), du tartrate neutre de chaux ($2\text{CaO}, \text{C}^3\text{H}^4\text{O}^{10} + 8\text{Aq}$), les deux en proportions variables, et en outre des matières colorantes, des débris de ferments, etc. — Si en outre on a plâtré les vins, le tartre brut renferme encore du sulfate de chaux.

Dans l'analyse des tartres bruts on peut se proposer ou de rechercher la quantité d'acide tartrique, ou bien savoir combien de cet acide se trouve sous la forme de tartrate acide de potasse et combien sous la forme de tartrate de chaux.

I. Dosage de la quantité totale d'acide tartrique.

Ce qu'il y a de mieux à faire, c'est d'employer le procédé de *Léonard*, indiqué brièvement par *M. Scheurer-Kestner* (*). Il fournit des résultats exacts, qu'il y ait ou non du sulfate de chaux dans le tartre.

On dissout environ 5 gr. de tartre dans l'acide chlorhydrique, on filtre, on neutralise avec de la lessive de soude exempte d'acide carbonique, on verse un excès de chlorure de calcium, et après avoir laissé assez longtemps déposer le tartrate de chaux précipité, on le sépare par filtration. On sèche après avoir bien lavé, on calcine et l'on titre avec l'acide chlorhydrique normal ou l'acide azotique normal, voir § 223. A 100 C.C. d'acide normal, employés pour neutraliser la chaux caustique ou le carbonate de chaux provenant du tartrate de chaux, correspondent 6,6 gr. d'acide tartrique anhydre ($\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^{10}$).

II. Dosage du tartrate acide de potasse.

a. Le dosage du tartrate acide de potasse dans les tartres bruts se fait ordinairement par la neutralisation avec la lessive normale de soude, en tous points comme il est dit (page 794). Naturellement les résultats ne sont exacts qu'autant qu'il n'y a pas dans la substance d'autres corps à réaction acide que le tartrate acide de potasse (acide tannique, etc.).

b. Si l'on ne peut pas employer le moyen indiqué en a. ou si l'on veut contrôler les résultats, on opère de la manière suivante. On carbonise 10 gr. de tartre, et l'on chauffe assez longtemps, mais pas trop fortement, au contact de l'air, pour être certain que l'on a décomposé complètement toute la matière organique. On fait bouillir le résidu avec de l'eau, on filtre, on lave avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce que le liquide qui

(*) Recherches sur l'essai des tartres bruts présentées à la Société industrielle de Mulhouse dans sa séance du 24 avril 1878. — *Comptes rendus*, LXXXVI, 1024.

pas ne soit plus alcalin, et l'on fait 500 C.C. avec le liquide total. — Dans 200 C.C. on mesure la quantité de potasse à réaction alcaline (potasse carbonatée et potasse hydratée) : — on acidule 100 C.C. avec de l'acide chlorhydrique, on y ajoute du chlorure de baryum, et s'il se forme un précipité de sulfate de baryte, on le recueille et on le pèse. On rapporte alors les résultats de l'analyse à la totalité du liquide. — Si l'on n'a pas trouvé d'acide sulfurique, les C.C. d'acide normal saturés correspondent à la quantité de carbonate de potasse provenant du tartrate acide de potasse : il faudra calculer pour 100 C.C. d'acide normal 18,815 gr. de tartrate acide de potasse, contenant 13,2 gr. d'acide tartrique. — Mais si l'on a trouvé de l'acide sulfurique, c'est-à-dire du sulfate de potasse, cela a dû provenir de l'action du sulfate de chaux sur le carbonate de potasse, et dans ce cas on ne peut plus conclure directement la quantité de bitartrate de la quantité de carbonate de potasse trouvée (*Scheurer-Kestner*). Dans ce cas il faut, pour chaque 40 milligrammes d'acide sulfurique trouvé, ajouter 1 C.C. d'acide normal à ceux qui ont saturé les 500 C.C. de la liqueur renfermant la potasse carbonatée et hydratée, et c'est avec cette somme qu'il faut faire le calcul, à raison de 18,815 gr. de tartrate acide de potasse pour 100 C.C. d'acide normal.

III. Dosage du tartrate de chaux.

Si l'on voulait faire ce dosage avec la solution de tartre neutralisée en II. a., en filtrant la solution neutre du tartrate alcalin et en mesurant le tartrate de chaux dans la partie insoluble, on aurait un résultat peu exact même avec du tartre exempt de gypse, parce que les dissolutions de tartrates alcalins neutres dissolvent une quantité notable de tartrate de chaux : mais l'analyse serait encore plus fautive si le tartre renfermait du sulfate de chaux, parce que celui-ci décompose les tartrates neutres alcalins en formant un sulfate alcalin et du tartrate de chaux qui se dépose (*Scheurer-Kestner*).

On détermine donc la quantité de tartrate de chaux, soit en retranchant de la quantité totale d'acide tartrique trouvée au § 228. I., celle qu'on a trouvée suivant II. sous forme de tartrate acide, et en calculant la différence en tartrate de chaux ; soit en prenant le résidu insoluble dans l'eau, obtenu au § 228. II. b., et qui consiste essentiellement en charbon et en carbonate de chaux : on le calcine au contact de l'air jusqu'à ce que tout le charbon soit brûlé, et dans le résidu on dose avec l'acide normal (§ 223) la chaux ou le carbonate de chaux. — Si au § 228. II. b. on n'a pas trouvé d'acide sulfurique, on calculera immédiatement le tartrate de chaux d'après le nombre de C. C. d'acide normal saturés (100 C. C. d'acide correspondent à 13 gr. de tartrate de chaux cristallisé avec 8 équivalents d'eau ou à 9,4 gr. de sel anhydre ou enfin à 6,6 gr. d'acide tartrique combiné à la chaux). — Mais si la solution alcaline renferme de l'acide sulfurique, avant de faire le calcul il faut retrancher la quantité d'acide normal équivalente à la quantité d'acide sulfurique (1 C.C. d'acide normal pour 40 milligrammes d'acide sulfurique), des C. C. d'acide normal employés à la neutralisation de la chaux, car pour chaque équivalent de sulfate de potasse,

qui s'est dissous par suite de la réaction du sulfate de chaux sur le carbonate de potasse, il s'est déposé un équivalent de carbonate de chaux.

5. Composés du sodium.

A. SouDES.

§ 229

La soude, c'est-à-dire le carbonate de soude fabriqué en grand dans l'industrie et plus ou moins mélangé avec d'autres sels, se trouve dans le commerce amorphe et calcinée ou cristallisée. Jusque dans ces dernières années la soude fut presque exclusivement préparée par le procédé de *Leblanc* (en fondant ensemble du sulfate de soude, du charbon et du carbonate de chaux, lessivant la masse saline obtenue, etc.). Mais depuis peu de temps on en obtient aussi de grandes quantités par la calcination du bicarbonate de soude, produit par l'action de l'acide carbonique sur une dissolution de chlorure de sodium additionnée d'ammoniaque (soude à l'ammoniaque, ou soude par le procédé *Solvay*). Le produit de cette dernière méthode est de la soude pour ainsi dire pure, qui ne renferme en général qu'un peu de chlorure de sodium.

Mais la soude par la méthode *Leblanc*, que l'on trouve encore dans le commerce, surtout dans les qualités inférieures, renferme un bien plus grand nombre de substances étrangères, en particulier du sulfate de soude, du chlorure de sodium, du silicate de soude, de l'aluminate de soude, de l'hydrate de soude, en outre fréquemment du sulfure de sodium, et du sulfite, de l'hyposulfite de soude. On y rencontre aussi très souvent, mais en petite quantité, du cyanure de sodium, du ferrocyanure de sodium et du sulfocyanure de sodium. Enfin dans un grand nombre de soudes il y a une partie insoluble dans l'eau et formée d'argile, de sable, de charbon, de peroxyde de fer, de carbonate de chaux, etc. — Quant au *salin brut fondu* que donne le procédé *Leblanc*, outre les substances solubles et insolubles énumérées plus haut, il contient encore beaucoup de sulfure de calcium, de carbonate de chaux et de chaux caustique et en outre de la magnésie, du sulfure de fer, de la silice, de l'alumine, du sable et du charbon; son analyse présenterait donc des difficultés sérieuses et elle ne fournirait guère de renseignements sur la nature du salin fondu, si elle se bornait à faire connaître en bloc les quantités relatives des éléments sans se préoccuper des rapports de solubilité de chacun des corps. Mais si l'analyse doit avoir quelque intérêt pour le fabricant, ce ne sera qu'autant qu'on cherchera, par un lavage bien fait à l'eau, quels sont les éléments qui se dissolvent et quels sont ceux qui restent non dissous.

Dans ce qui suit nous nous occuperons d'abord du salin fondu brut, puis ensuite de la soude qu'on trouve dans le commerce.

1. Analyse du salin fondu brut.

Si l'on veut simplement chercher *quels sont les corps qui passent dans la lessive*, on broie finement le salin fondu, on en met 53,04 gr. (correspondant

à 1 équivalent de carbonate de soude) dans un ballon jaugé de 1000 C.C., on ajoute jusqu'à la naissance du col de l'eau à 45° ou 50° (*), on ferme bien, et l'on secoue fortement et souvent. Au bout de quelques heures, lorsque le liquide a repris la température ambiante, on remplit jusqu'au trait de jauge avec de l'eau froide, on ajoute en plus 65 C.C. d'eau (pour compenser l'espace occupé par le résidu insoluble), on ferme, on secoue et on laisse déposer.

En général outre le carbonate de soude, la lessive renferme en proportion qu'on peut doser les corps suivants : hydrate de soude, sulfure de sodium, sulfite de soude, sulfate de soude, chlorure de sodium, silicate de soude et aluminat de soude.

Fréquemment on se contente de déterminer, d'une part, la somme des quantités de composés sodés, évalués en carbonate de soude, capables de neutraliser des acides, et, d'autre part, la somme des quantités de composés sulfurés transformant l'iode en acide iodhydrique ou en iodures métalliques. Dans ce cas il suffit d'opérer comme suit.

a. Avec une pipette on prélève 50 C.C. (correspondant à 2,652 gr. de salin fondu) de la lessive limpide, on les titre alcalimétriquement (§ 220). Comme 2,652 est 1/2 dixième d'équivalent de carbonate de soude anhydre, on n'a qu'à doubler le nombre des C.C. d'acide normal trouvés pour avoir, évaluée en carbonate de soude, la *soude du salin saturant les acides*.

b. Dans un ballon à fond plat on étend 50 C.C. avec environ 100 C.C. d'eau, et avec précaution, en remuant constamment, on fait couler dans le liquide avec une burette de l'acide acétique parfaitement pur (préparé avec l'acide cristallisable) et étendu, jusqu'à ce que le liquide ne colore plus qu'à peine en brun le papier de curcuma. Après avoir mesuré le nombre de C.C. d'acide acétique ainsi employés, on reprend 50 C.C. de la lessive de soude, on les étend dans un grand ballon à fond plat avec environ 200 C.C. d'eau et, à l'aide d'un tube à entonnoir plongé jusqu'au fond du vase, on verse avec précaution et lentement, en faisant tourner le liquide dans le vase, une quantité d'acide acétique égale à celle trouvée dans l'essai préliminaire. Le liquide contient maintenant de l'acétate et du bicarbonate de soude. On y ajoute de l'empois d'amidon clair et l'on titre avec la solution d'iode (§ 146) jusqu'à commencement de teinte bleue. La quantité d'iode employée mesure le *sulfure* et le *sulfite de soude* ensemble.

Si l'on veut maintenant avoir des idées plus arrêtées sur la nature des éléments saturant les acides et des composés sulfurés agissant sur l'iode, et si l'on veut connaître aussi les autres substances qui sont dans la lessive, il faut compléter les expériences précédentes par les recherches suivantes.

c. Dans un ballon jaugé de 500 C.C., on verse 100 C.C. de la lessive, auxquels on ajoute du chlorure de baryum tant qu'il se fait un précipité, on remplit d'eau jusqu'au trait, on bouche, on laisse déposer, on prend 250 C.C. du liquide clair, ce qui correspond à 2,652 gr. du salin fondu, et on les titre alcalimétriquement (§ 220). Les C.C. d'acide normal

(*) C'est la température à laquelle on lessive dans les fabriques.

employés, multipliés par 2, donnent la soude caustique pour cent, évaluée en carbonate de soude, et si l'on multiplie le résultat par 0,7549, on l'aura en *hydrate de soude*.

d. Dans un ballon jaugé de 500 C.C. on met 100 C.C. de lessive et l'on y ajoute une solution de sulfate de zinc, additionnée de lessive de potasse jusqu'à redissolution complète du précipité, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité et que par conséquent tout le soufre du sulfure de sodium soit précipité à l'état de sulfure de zinc hydraté. On remplit d'eau jusqu'au trait de jauge, on bouche, on secoue et on laisse déposer. On prend 250 C.C. du liquide clair (2,652 gr. de la soude brut), on acidule avec de l'acide acétique pur, on ajoute de l'empois d'amidon, puis de la liqueur titrée d'iode jusqu'à teinte bleue. — La quantité d'iode employée donne le *sulfite de soude* (1 équivalent d'iode ($I = 126,85$) correspond à 1 équivalent $\text{NaO}, \text{SO}^2 = 63,04$). La différence entre l'iode trouvé en b. et celui obtenu ici fera connaître le *sulfure de sodium* (1 équivalent $I = 126,85$ correspond à 1 équivalent $\text{NaS} = 39,04$) (*).

Au lieu de la solution alcaline d'oxyde de zinc on peut aussi prendre, pour précipiter le soufre combiné au sodium, une dissolution alcaline d'oxyde de plomb, que l'on préparera facilement en ajoutant à une solution d'acétate de plomb de la lessive de soude jusqu'à redissolution du précipité. Il faudra seulement avoir soin de n'ajouter la solution de plomb qu'en très petit excès. — Enfin on peut contrôler l'analyse en recueillant le sulfure de zinc ou le sulfure de plomb et en en faisant l'analyse en poids (§ 108. et § 116).

e. On évapore à siccité 100 C.C. additionnés de salpêtre pur, on chauffe jusqu'à fusion pour transformer en sulfate de soude le sulfure de sodium et le sulfite de soude, on dissout la masse fondue dans l'eau, on filtre dans un ballon ou une éprouvette de 100 C.C. et dans 50 C.C. (correspondant à 2,652 gr. de la soude brute) on dose le *chlore* dans le chlorure de sodium (§ 141. b. a.) et dans le reste du liquide on mesure l'*acide sulfurique* suivant le § 132. De la quantité de ce dernier acide trouvé on retranchera la portion qui correspond au soufre du sulfure de sodium et du sulfite de soude.

f. On acidule 100 C.C. avec de l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité, ce qui sépare la *silice* (voir § 140. II. a.) et dans le liquide filtré on dose l'*alumine* suivant le § 105. a.

Pour calculer et représenter les résultats, on unit la silice et l'alumine à la soude sous forme de NaO, SiO^2 et $\text{NaO}, \text{Al}^2\text{O}^3$, on calcule en carbonate de soude la quantité de soude que renferment ces produits, ainsi que la soude de l'hydrate et du sulfure de sodium, on retranche cette somme de la quantité pour cent trouvée en a., et le reste représente la quantité réelle de carbonate de soude du salin fondu.

(*) C'est de la même façon qu'on mesure l'hyposulfite de soude en présence du sulfure de sodium. — L'analyse des lessives, telles qu'elles se présentent comme produits secondaires des fabriques de soude, est bien plus difficile, parce qu'elles renferment du sulfite et de l'hyposulfite de soude en même temps que du sulfate et la plupart du temps aussi du sulfure de sodium. L'analyse indirecte est le moyen le meilleur pour arriver à déterminer ces divers degrés d'oxydation du soufre.

Voir J. Grossmann. *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 79.

Si l'on veut dans la lessive de soude ne mesurer que le sulfure de sodium, on y arrivera rapidement par le moyen indiqué par *Lestelle* (*). On ajoute à la lessive de l'ammoniaque, on chauffe à l'ébullition et on laisse tomber goutte à goutte dans la liqueur une solution ammoniacale d'argent jusqu'à ce que tout le soufre soit juste précipité. Lorsqu'on approche de ce point, on filtre un essai sur lequel on opère comme ci-dessus et l'on continue jusqu'à ce que l'addition ultérieure de la solution d'argent ne produise qu'un léger trouble. En dissolvant 2,764 gr. d'argent pur ou 4,3537 gr. d'azotate d'argent pur dans un litre, chaque C.C. correspond à 1 milligramme de sulfure de sodium. — *Verstract* (**), au lieu de solution ammoniacale d'argent, prend une solution ammoniacale de cuivre.

2. Si l'on veut faire l'*analyse du résidu insoluble dans l'eau*, on y arrivera le plus sûrement et le plus facilement en opérant de la façon suivante :

a. Dans un ballon on met 10 gr. de salin fondu réduit en poudre avec de l'eau, on chauffe presque à l'ébullition et l'on ajoute peu à peu, tout en continuant à chauffer, de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que celui-ci domine fortement et que tout ce qui est soluble dans ces conditions soit dissous. Après avoir chauffé assez pour chasser tout l'acide carbonique et tout l'acide sulfhydrique, on filtre dans un flacon jaugé de 500 C.C. à travers un filtre séché à 100° et pesé, on lave le résidu, on le sèche à 100° et l'on a ainsi le sable et le charbon. Après avoir chauffé au rouge à l'air, on a le *sable* seul et par différence on obtient le *charbon*.

On amène le volume de la solution à 500 C.C. et l'on agit.

b. On évapore à siccité au bain-marie 200 C.C. de la solution après addition d'un peu d'acide azotique, la *snice* se dépose, puis on précipite le peroxyde de fer et l'alumine avec l'ammoniaque (§ 161. 4.). Après les avoir pesés, on fond avec du bisulfate de potasse, et dans la dissolution de la masse fondue on dose le *fer* soit par liqueur titrée, soit par pesée (§ 160. A. 2.), et l'on trouve l'*alumine* par différence. Dans le liquide séparé par filtration du fer et de l'alumine, on mesure la *chaux* et, il s'y en a, la *magnésie* (§ 154. 6.).

c. Dans 200 C.C. de la solution on mesure la *soude* suivant la méthode donnée à la page 749.

d. Dans une nouvelle portion du salin fondu en poudre d'environ 0,7 à 0,8 gr. on détermine l'*acide carbonique* et le *soufre*, qui va se dégager sous forme d'acide sulfhydrique par l'action de l'acide chlorhydrique sur les sulfures de calcium, de sodium et de fer contenus dans la substance. On suit pour cela la méthode que j'ai indiquée il y a quelques années, et l'on emploie l'appareil représenté dans la figure 206.

Le ballon *a*, destiné à contenir la substance pesée, jauge environ 200 C.C. — Le tube *u*, qui ne doit pas être trop étroit, est relié à un appareil réfrigérant ascendant *b*, qui a pour but de condenser les vapeurs chlorhydriques qui se dégageront lorsqu'on fera bouillir le liquide. Comme pour chasser complètement l'acide il faut faire bouillir longtemps, le réfrigérant est indispensable. Le tube, qui ne doit pas non plus être trop étroit, s'élargit

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 94.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 216.

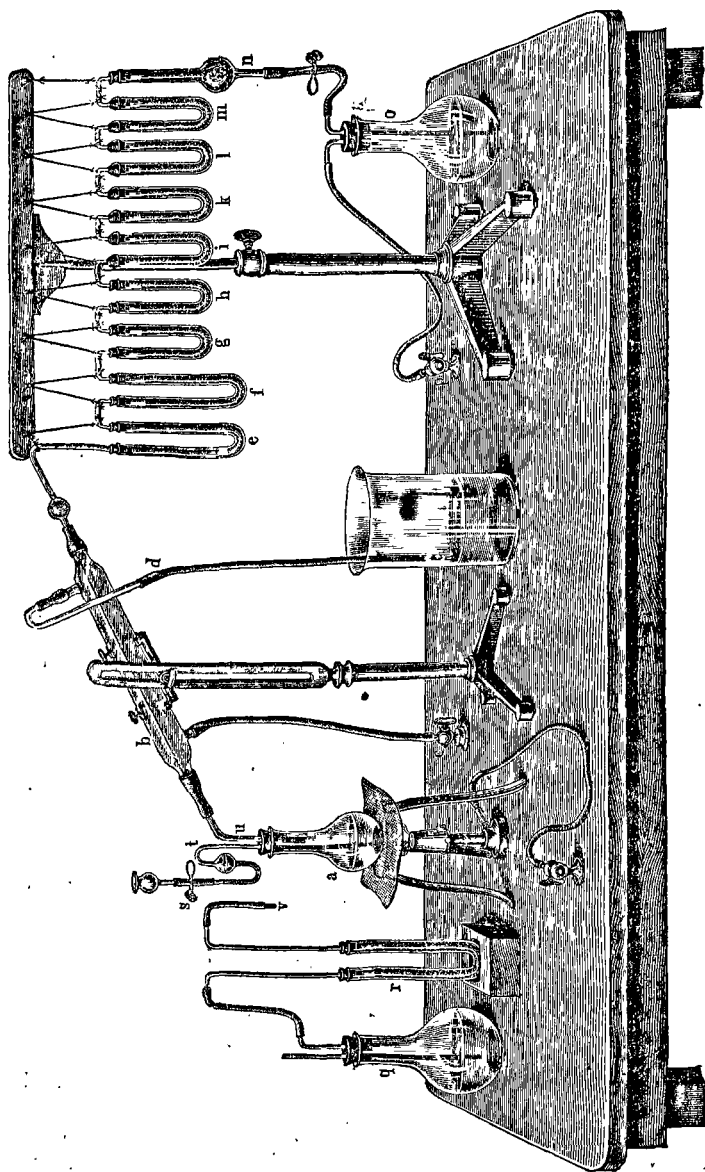


Fig. 206.

en boule au sortir du manchon et est relié au tube *e* contenant en bas un peu de chlorure de calcium, mais vide dans le reste. Les tubes en U, qui viennent ensuite, renferment : *f*, *g* et *h* du chlorure de calcium séché à 200°, *i* et *k* de la pierre ponce imbibée de sulfate de cuivre et du chlorure de calcium (voir page 425), *l* et *m* de la chaux sodée et du chlorure de calcium ; *i*, *k*, *l* et *m* sont exactement pesés ; *n* renferme dans la boule de la chaux sodée et dans le tube du chlorure de calcium : il sert de tube témoin ; *o* est à moitié rempli d'eau et sert à observer la marche de l'opération ; enfin *p* est le robinet d'une trompe aspirante à eau. On peut, bien entendu, remplacer celle-ci par tout système d'aspiration que l'on voudra.

En fermant la pince à vis *s* adaptée au tube en S *t* qui communique avec le ballon *a*, et en ouvrant le robinet *p*, on s'assurera que l'appareil tient bien le vide, en voyant les bulles d'air passer de moins en moins dans l'eau du ballon *o*.

Cela étant, on remplit l'entonnoir du tube en S avec de l'eau qu'on laisse couler dans le ballon en desserrant la pince *s* : on recommence plusieurs fois cette opération ; puis de la même façon on fait passer dans le ballon de l'acide chlorhydrique de densité 1,12, de façon qu'il domine. Le ballon *a* doit être rempli à peu près au tiers.

Quand le dégagement de gaz, d'abord assez vif, a cessé, on enlève le petit entonnoir au-dessus de la pince *s*, et l'on met à sa place le petit tube de verre au-dessus de *s*, on ouvre un peu la pince à vis, de façon à faire passer un léger courant d'air dans *a* et dans tout l'appareil et l'on chauffe le ballon *a* de façon à maintenir son contenu en ébullition non interrompue mais pas violente. Lorsque l'eau du réfrigérant s'échauffe, on ouvre le robinet de la conduite d'eau, afin d'obtenir un refroidissement convenable.

— On reconnaît l'action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfate de cuivre à la coloration noire qui se produit dans le tube à ponce cuivrique et l'action de l'acide carbonique sur la chaux sodée à l'échauffement du contenu du tube. Lorsque le contenu de *a* a bouilli pendant 5 minutes, on ouvre un peu plus la pince à vis pour établir un courant d'air un peu plus fort, pour enlever l'acide sulfhydrique et l'acide carbonique complètement au liquide et les amener dans les tubes à absorption. Pour que l'air qui circule dans l'appareil soit bien purgé d'acide carbonique, on le fait d'abord passer en *g* dans une lessive de potasse et en *r* à travers un tube à chaux sodée. — On reconnaît que les quantités de ponce à sulfate de cuivre et de chaux sodée sont suffisantes pour absorber tous les gaz dégagés, à ce que le deuxième tube de ponce *k* noircit à peine et le second tube à chaux sodée ne s'échauffe presque pas.

Lorsque le fort courant d'air a passé 15 minutes à travers le liquide en ébullition, on éteint la lampe au-dessous de *a* et l'on fait encore passer le courant d'air pendant 10 minutes. Pendant ce temps les tubes à absorption se sont refroidis et l'opération est terminée. On sépare le tube de caoutchouc en *n*, on ferme *p*, on retire les tubes à absorption et on les pèse. L'augmentation de poids des tubes à sulfate de cuivre donne l'acide sulfhydrique, celle des tubes à chaux sodée fait connaître l'acide carbonique. — Si l'on a bien opéré, l'air dans *a*, *e*, etc. ne doit pas sentir l'hydrogène sulfuré.

Calcul.

Si des quantités de silice, d'alumine, de soude, d'acide carbonique et de soufre trouvés en 2., par conséquent que l'on a trouvées en tout dans le salin fondu, on retranche ce qu'on en a trouvé en 1., c'est-à-dire dans la lessive, on obtient la proportion de ces substances dans le résidu insoluble. — Pour représenter le résultat, on combine le fer au soufre sous la forme FeS, puis le reste du soufre du résidu insoluble au calcium en CaS ; l'acide carbonique toujours du même résidu à la chaux, le reste de celle-ci on le laisse tel quel, de même pour la silice, l'alumine et la soude du résidu de la lixiviation, car il est difficile de décider sous quelle forme elles s'y trouvent.

On a donc les éléments suivants :

dans la lessive : NaO, CO^2 , — NaO, HO , — NaO, SiO^2 , — $\text{NaO}, \text{Al}^2\text{O}^3$, — NaS ,
 NaO, SO^2 , — NaO, SO^2 , — NaCl ;
 dans le résidu : CaS , — CaO, CO^2 , — CaO , — MgO — FeS , — SiO^2 , —
 Al^2O^3 , — NaO , — Charbon , — Sable .

II. *Soude du commerce.*

La plus grande partie de la soude dans le commerce est calcinée et il y en a aussi, mais en proportion moindre, sous forme de cristaux. Les substances qu'on y peut trouver sont déjà indiquées plus haut. Dans l'analyse de la soude, surtout calcinée, il faut surtout faire attention à ce qui suit :

1. La prise des essais servant aux analyses et le dosage de l'eau se fait en tout point comme pour la potasse (§ 224).

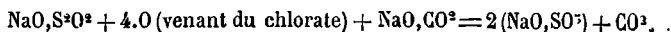
2. Le dosage de tous les éléments, qui sont en quantité suffisante pour être pesés, se fait suivant la méthode donnée pour l'analyse des parties solubles du salin brut fondu (§ 225. I. 1).

3. Si en dissolvant la soude dans l'eau, il restait un résidu insoluble, il faudrait le séparer par filtration, le laver, le calciner, le peser et au besoin en faire l'analyse.

4. Si l'on ne veut que le titre de la soude, on opère comme pour titrer la potasse, en prenant ordinairement la méthode du § 224. III. 1. ou plus rarement celle du § 224. III. 2.

Dans le premier cas il faut prendre certaines précautions.

Si la soude renferme du *sulfure de sodium*, on éliminera la cause d'erreur qui proviendrait de la présence de ce sel, en calcinant l'essai de soude pesé avec du chlorate de potasse, avant de procéder à la saturation. De cette façon, on change en sulfate de soude le sulfure de sodium et aussi le sulfite et l'hyposulfite de soude. — Mais on ne peut plus opérer ainsi s'il y a une quantité un peu notable d'hyposulfite de soude, parce que ce sel en se transformant en sulfate décompose un équivalent de carbonate de soude en chassant son acide carbonique.



Si l'on veut prendre le titre d'après le § 224. III. 2. il ne faut pas négliger les remarques suivantes.

Si la soude renferme du *sulfure de sodium*, du *sulfite* ou de l'*hyposulfite de soude* ou du *chlorure de sodium* en quantité notable, il faut en faire disparaître l'influence fâcheuse comme il est dit à la page 375.

Si la soude renferme de la *soude caustique* (ce qu'on reconnaît à la persistance de la réaction alcaline après le traitement par le chlorure de baryum), le dosage de l'acide carbonique ne pourra servir de base à la détermination du titre qu'autant qu'on aura au préalable transformé la soude caustique en carbonate. Pour cela on broie 5 gr. de la soude (qu'elle contienne encore ou non de l'eau) avec 3 à 4 parties de sable quartzeux pur et environ 1/3 de carbonate d'ammoniaque en poudre, on place le mélange dans une petite capsule en fer, on nettoie le mortier avec du sable, on humecte la masse avec autant d'eau qu'elle en peut absorber, on abandonne quelques instants, et l'on chauffe légèrement jusqu'à ce qu'on ait chassé toute l'eau. Le résidu alors ne contient plus trace de carbonate d'ammoniaque. — Si la soude contenait avec la soude caustique encore du sulfure de sodium, au lieu d'humecter avec de l'eau on humecterait avec de l'ammoniaque caustique pour transformer le sesquicarbonate d'ammoniaque en carbonate neutre : autrement il se dégagerait du sulfure d'ammonium et une partie du sulfure de sodium serait transformée en carbonate de soude.

Après refroidissement on met la masse, qui s'enlève bien facilement de la nacelle avec un couteau arrondi, dans le petit ballon A de la fig. 90, page 374, on lave la capsule avec un peu d'eau, et l'on achève comme à l'ordinaire. — On ajoute le sable pour empêcher la masse de se concréter et pour éviter les projections pendant la dessiccation : si l'on n'en mettait pas, non seulement il faudrait surveiller avec soin le chauffage de la masse humide, mais on aurait encore beaucoup de mal à ôter le résidu de la petite capsule pour le transporter dans l'appareil. — Cette dernière opération est très facile lorsqu'avant de mettre le mélange dans la capsule, on la garnit avec un peu de sable fin humide : on recouvre le tout de sable sec et on secoue l'excédant qui ne reste pas adhérent.

Si la soude contient du silicate et de l'aluminate de soude, ceux-ci se transforment aussi en carbonate de soude par l'action du carbonate d'ammoniaque.

Calcul et représentation des résultats.

Comme la soude en dissolution aqueuse ne renferme pas d'autre base que la soude, il n'y a pas de difficultés pour faire les calculs. Il faut cependant faire bien attention à une chose. Toutes les sodes sont empaquetées dans les fabriques à l'état anhydre. Leur titre, comme il est garanti par l'industriel, se rapporte donc à la soude anhydre. Mais si les tonneaux restent longtemps en magasin, la soude absorbe assez souvent de l'eau, les tonneaux sont plus lourds et la soude essayée à cet état donne un titre moindre.

Il faut donc rapporter le titre des sodes à l'état anhydre et en outre

donner la quantité d'eau. Si le titre de la soude anhydre correspond à celui garanti, et si la quantité moyenne d'eau (et non pas celle d'un essai pris à la surface de la masse) est en rapport convenable avec l'accroissement de poids du tonneau, on n'est pas en droit de se plaindre de la marchandise.

Dans le commerce des soudes on donne le titre en degrés. Comme ces degrés n'ont pas la même valeur suivant les pays, cela rend assez difficile la comparaison des prix des différentes soudes.

En Allemagne un degré représente 1 pour 100 de carbonate de soude ($\text{NaO}, \text{CO}^2 = 53,04$) ; en France on entend par degrés de *Gay-Lussac* la quantité p. 100 en soude ($\text{NaO} = 31,04$). Les degrés anglais donnent la quantité pour 100 de soude, calculée d'après l'équivalent $\text{NaO} = 32$ regardé comme vrai autrefois, mais qu'on a reconnu pour n'être pas rigoureux et que l'on conserve cependant. ($\text{NaO} = 32$; l'équivalent du carbonate de soude est à celui de la soude caustique comme 53,04 est à 31,43). — Enfin les degrés de *Descroizille* indiquent combien de parties en poids d'hydrate d'acide sulfurique ($\text{HO}, \text{SO}^3 = 49$) sont neutralisées par 100 parties de soude.

Voici le rapport de ces différents degrés : 53,04 degrés allemands valent 31,04 degrés *Gay-Lussac* ou 31,45 degrés anglais, ou 49 degrés *Descroizille*.

Maintenant, que l'on adopte tel degré que l'on voudra, il est certain que toutes les combinaisons de soude pouvant saturer tous les acides sont comptées, suivant les circonstances, comme carbonate de soude, soude caustique et par conséquent il faut y ranger outre la soude carbonatée ou caustique, aussi le silicate et l'aluminate de soude.

B. SEL DE CUISINE (SEL MARIN).

§ 230.

Dans le sel du commerce on trouve généralement en quantités appréciables les substances suivantes :

Partie soluble dans l'eau : sodium, magnésium, calcium, chlore, acide sulfurique.

Partie insoluble dans l'eau : carbonate de chaux, silice, argile, peroxyde de fer.

En outre on rencontre en petites quantités : du potassium, de l'ammoniaque, du brome, des substances organiques, etc.

On prendra un essai pour l'analyser comme on le fait pour la potasse (page 814).

a. On en pèse 10 grammes, on les met en digestion avec de l'eau dans un vase à précipités, on filtre et l'on recueille le liquide dans un ballon jaugé 500 C.C. ; on lave complètement le résidu, souvent très faible, puis on remplit le ballon jusqu'au trait et l'on agite pour mélanger les liquides.

S'il restait des petits grains solides et blancs de gypse, on les mettrait dans un petit mortier, on les broierait finement, on ferait digérer avec de

l'eau, on décanterait sur le filtre et l'on recommencerait ce traitement par l'eau jusqu'à complète dissolution.

b. On chauffe au rouge le résidu insoluble desséché, on le pèse et on le soumet à un essai qualitatif, dans lequel on devra surtout s'assurer s'il est bien exempt de sulfate de chaux.

c. On prend maintenant les portions suivantes de la dissolution faite en a. :

Pour d.	50 C.C.	correspondant à 1	gramme de sel.
» e.	150 »	»	3 » »
» f.	150 »	»	3 » »
» g.	50 »	»	1 » »

d. Dans les 50 C.C, on dose le *chlore* suivant le § 141. I. a. ou b.

e. Dans les 150 C.C. on dose l'*acide sulfurique* suivant le § 132. I. 1.

f. Dans les 150 C.C. on dose la *chaux* et la *magnésie* suivant le § 154. B. 6. (36).

g. On verse les 50 C.C. dans une capsule en platine avec environ 1/2 C.C. d'acide sulfurique concentré et pur, et l'on opère suivant le § 98. 1. Le résidu neutre renferme du sulfate de soude, de chaux et de magnésie : en retranchant la proportion des deux derniers, calculés d'après les résultats de f., on trouve le *sulfate de soude*.

h. Dans un nouveau poids de sel on dose l'eau suivant le § 35. a. α.

i. S'il fallait chercher le brome, la potasse ou les autres substances dont il n'y a que des traces dans le sel marin, on procéderait comme avec les eaux minérales.

Calcul.

On combine l'acide sulfurique d'abord à la chaux, puis à la magnésie. S'il reste encore de l'acide sulfurique, il faudrait alors le combiner avec de la potasse si l'on en a trouvé et ensuite seulement à la soude. Si au contraire il reste de la magnésie, on compte cet excédant en chlorure de magnési m. Cette manière d'interpréter les résultats est d'accord avec ce que nous avons dit à propos du chlorure de potassium (page 816) et repose sur ce fait que si l'on dissout dans de l'eau du chlorure de magnésium et du sulfate de soude, en évaporant la solution c'est le chlorure de sodium qui se dépose d'abord. Remarquons cependant que dans les analyses de sels que l'on publie, il n'y a aucun accord sur la manière dont les acides et les bases sont unis pour former les sels.

C. SULFATE DE SOUDE.

§ 231.

Le sulfate de soude impur, que l'on prépare dans les fours à sulfate par l'action de l'acide sulfurique sur le sel marin, ne sert pas seulement à la

fabrication de la soude, mais il est encore livré tel quel au commerce, parce qu'on en consomme beaucoup dans les verreries. De petites quantités sont aussi transformées en sel de *Glauber*.

Ce sulfate brut renferme en quantités pondérables :

Du sulfate neutre de soude, assez souvent aussi un peu de sulfate acide de soude, du sulfate de peroxyde de fer, du sulfate d'alumine, du sulfate de chaux, du sulfate de magnésie, du chlorure de sodium, des substances insolubles dans l'eau et de l'eau.

On prendra un essai comme pour la potasse (page 814).

1. *Dosage de l'eau*. Si un essai, chauffé dans un tube de verre, donne des vapeurs acides, on ne pourra pas évaluer l'eau par la perte de poids obtenu en chauffant au rouge : il faudra opérer comme au § 225. I.

2. On traite environ 10 gr. avec 100 C.C. d'eau froide, en réitérant et filtrant dans un ballon jaugé de 1000 C.C. On lave bien le résidu avec de l'eau froide. Si le liquide filtré se troublait, on ajouterait un peu d'acide chlorhydrique et enfin on complète les 500 C.C. et l'on mélange.

3. On chauffe au rouge le *résidu* insoluble, on le pèse et s'il le faut on le soumet à une analyse ultérieure. Il faut s'assurer si par hasard il ne contiendrait pas encore du sulfate de chaux.

4. Dans 50 C.C. de la dissolution on dose l'*acide sulfurique*, suivant le § 132. I. 1. ou 2. e.

5. A 100 C.C. on ajoute du sel ammoniac, puis on chauffe avec de l'ammoniaque et l'on mesure le peroxyde de fer, l'alumine, la chaux et la magnésie suivant le § 229. I. 2. b. (page 874).

6. Dans une capsule en platine pesée on évapore à siccité 50 C.C. additionnés de deux gouttes d'acide sulfurique, on chauffe au rouge, à la fin dans une atmosphère de carbonate d'ammoniaque (§ 97. 1.) et l'on pèse. En retranchant de ce poids ceux de la chaux et de la magnésie à l'état de sulfates, du fer et de l'alumine en oxydes, on a le poids de sulfate de soude, duquel on conclut le poids de *soude*. (Si l'on fait l'essai indiqué au n° 8, ce dosage n'est pas nécessaire, parce que l'on peut conclure le poids de soude d'après le chlore et le reste d'acide sulfurique, mais il donne un bon contrôle.)

7. Dans 100 C.C. on dose le *chlore* (§ 141. I. a. ou b. α.), autant toutefois qu'on n'a pas ajouté d'acide chlorhydrique en 2. Dans ce dernier cas il faudrait pour doser le chlore traiter par l'eau un nouveau poids de la substance et au liquide filtré ajouter de l'acide azotique au lieu d'acide chlorhydrique.

8. Bien que, en supposant la soude dosée, le calcul puisse conduire à connaître le *sulfate acide de soude* qui pourrait se rencontrer dans la substance, il vaut mieux le doser directement. Pour cela on dissout 5 gr. du sulfate dans le moins d'eau possible, on ajoute sans filtrer environ 9 gr. de chlorure de baryum cristallisé, puis un peu de teinture de tournesol et enfin avec la burette de la soude au 1/10 normale jusqu'à commencement de réaction alcaline. Si de la quantité d'acide sulfurique correspondant aux C.C. de soude normale saturés on retranche l'acide uni au peroxyde de fer et à l'alumine ($\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^2$ et $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^2$), la différence représente l'hydrate d'acide sulfurique uni au sulfate de soude sous forme de sulfate acide

($\text{NaO}, \text{SO}^5 + \text{HO}, \text{SO}^5$). — A propos de l'addition de chlorure de baryum (voir page 799. c.).

b. Composés de baryum.

SPATH PESANT

§ 232

Le spath pesant s'ajoute quelquefois au blanc de plomb, etc. : on l'emploie aussi à la préparation du chlorure de baryum et d'autres composés de baryte. Dans le premier cas on recherche surtout sa blancheur quand il est réduit en poudre, dans les derniers on tient surtout à sa pureté.

On a donc assez souvent occasion d'en faire l'analyse. En général il renferme, outre le sulfate de baryte, du sulfate de chaux, du sulfate de strontiane, du peroxyde de fer, de l'alumine, de la silice et de l'humidité.

1. On dose l'humidité en chauffant légèrement au rouge dans un creuset en platine un essai d'environ 2 gr.

2. Le résidu calciné en 1. est mêlé avec 4 fois son poids de carbonate sodico-potassique, puis fondu et traité par l'eau (§ 132. II. b. a.).

3. On neutralise avec précaution la solution 2. avec de l'acide chlorhydrique, on chauffe pour chasser l'acide carbonique, on évapore à siccité, on sépare la silice (§ 140. II. a.) et dans le liquide filtré on dose l'acide sulfurique (§ 132.).

4. On dissout dans l'acide chlorhydrique étendu le résidu du traitement 2. par l'eau, on évapore à siccité, on traite le résidu par l'acide chlorhydrique et on a le reste de la silice (§ 140. II. a.) : dans le liquide filtré on précipite par l'ammoniaque le peroxyde de fer et l'alumine (§ 161. 4.). Après avoir bien lavé le précipité, on le redissout dans l'acide chlorhydrique, on chauffe, on précipite de nouveau par l'ammoniaque, on filtre, on sèche le précipité, on le chauffe au rouge et l'on y dose l'alumine et le peroxyde de fer suivant le § 160. B. 12.

5. On neutralise avec de l'acide chlorhydrique le liquide filtré de 4. qui renferme les terres alcalines, on le chauffe et on ajoute un léger excès d'acide sulfurique étendu. Lorsque le précipité s'est totalement déposé, on décante le liquide surnageant sur un filtre (liquide I.). Cela fait et sans laver, on traite par le carbonate d'ammoniaque aussi bien la masse principale du précipité restée dans le vase que la partie qui est tombée sur le filtre (§ 154. B. 3). Pour cela il faut fermer l'entonnoir sur lequel se trouve le filtre. Au bout de 12 heures on débouche l'entonnoir, on laisse couler le liquide, on filtre encore le liquide du vase à précipité (liquide II), on rassemble tout le précipité sur le filtre, on le lave et on le traite par de l'acide chlorhydrique très étendu. On réunit le liquide qui coule avec les liquides I et II. Quant au précipité de sulfate de baryte maintenant pur, on le sèche, on le pèse et on en déduit la baryte.

6. On concentre fortement les liquides réunis en 5., on a soin qu'ils soient à peine acides et l'on ajoute 4 vol. d'alcool : on laisse reposer 12 heures, on filtre, on lave avec de l'alcool et enfin dans le précipité on sépare avec le sulfate d'ammoniaque la strontiane d'avec la chaux (§ 154. B. 5.).

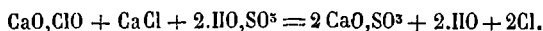
7. Combinaisons du calcium.

A. PHOSPHATE DE CHAUX (Phosphorites, etc.). — (Voir Analyse des engrais.)

B. CHLORURE DE CHAUX.

§ 233.

Le chlorure de chaux décolorant du commerce renferme de l'hypochlorite de chaux, du chlorure de calcium et de l'hydrate de chaux. Les deux derniers sont en grande partie unis ensemble à l'état de chlorure basique. Si le chlorure de chaux est récemment préparé, sa composition est de 1 équivalent d'hypochlorite pour 1 équivalent de chlorure : dans ce cas, traité par l'acide sulfurique étendu, il donne tout le chlore qu'il renferme :



Quand il est préparé depuis longtemps, peu à peu sa composition s'altère, la quantité d'hypochlorite diminue, tandis que celle de chlorure augmente : il s'ensuit donc, qu'outre une mauvaise préparation possible, le chlorure de chaux du commerce aura une composition variable et donnera, dans son traitement par les acides, tantôt plus, tantôt moins de chlore. Comme c'est à cette dernière substance qu'il doit sa valeur, que de plus le chlorure de chaux est employé dans un grand nombre de fabriques et a une importance commerciale considérable, on sentit bien vite la nécessité d'avoir un moyen prompt et certain d'apprécier sa valeur, c'est-à-dire sa richesse en chlore réellement actif. L'ensemble des méthodes qui conduisent à ce but se nomme la *chlorométrie*.

Les procédés chlorométriques sont tellement nombreux que je ne pourrai pas les décrire tous. Je me bornerai à indiquer ceux qui se recommandent par la facilité d'exécution et la rigueur des résultats. Je ne parle plus de la méthode de *Gay-Lussac*, qui repose sur la transformation en acide arsénique de l'acide arsénieux en dissolution chlorhydrique, et avec la dissolution d'indigo comme indicateur, parce que la méthode de *Penot* lui est bien supérieure en rigueur et en facilité d'exécution.

Avant tout, je dirai qu'il y a diverses manières d'exprimer les résultats des essais chlorométriques. Tandis que dans la science pure on caractérise un chlorure de chaux par la quantité en centièmes de chlore libre qu'il peut fournir, on le taxe et on le vend dans le commerce d'après ce qu'on appelle ses degrés chlorométriques. Ces degrés, ainsi que *Gay-Lussac* l'a proposé, indiquent combien 1000 gr. de chlorure de chaux peuvent donner de litres de chlore gazeux à 0° et sous la pression de 760.

On peut facilement passer d'une évaluation à l'autre, puisqu'on sait que 1 litre de gaz chlore à 0° et à la pression 760^{mm} pèse 3^{gr},1698.

Par exemple, un chlorure de chaux à 90° renferme $90 \times 3,1698 = 285^{\text{gr}},282$ de chlore dans 1000 gr., par conséquent 28,53 pour 100 ; et un chlorure de chaux qui contient 54,2 pour 100 en poids de chlore mar-

que 107,9 degrés chlorométriques, puisque 1000 gr. donnant 342 gr. de chlore, ceux-ci ont pour volume $\frac{342}{3,1698} = 107,9$ litres.

Préparation de la dissolution de chlorure de chaux

Pour tous les procédés on préparera la dissolution comme il suit :

On pèse 10 gr. de chlorure de chaux, on les broie finement avec un peu d'eau, on ajoute peu à peu de l'eau, on fait tomber la bouillie dans le flacon jauge d'un litre : on broie de nouveau le résidu avec de l'eau, on verse le tout sans rien perdre dans le ballon et l'on achève de remplir jusqu'au trait de jauge : on agite et on emploie le liquide de suite, c'est-à-dire sans laisser déposer. Chaque fois qu'on prendra une nouvelle portion on agitera. On obtient ainsi des résultats plus constants et plus exacts que lorsqu'on laisse déposer pour ne se servir que du liquide clarifié. On peut s'en assurer en faisant un essai avec le liquide clair, puis un autre avec le liquide dans lequel on met le dépôt en suspension. Par exemple, une analyse faite avec le liquide limpide a donné 22,6 de chlorure de chaux, le mélange restant a fourni 25,0 : en opérant comme nous le recommandons, on a trouvé 24,5 pour 100.

1 C.C. de cette solution correspond à 0^{rs},01 de chlorure de chaux.

Rud. Wagner(*) préfère préparer la solution de chlorure de chaux en agitant. Il secoue dans un flacon à fortes parois 10 gr. de chlorure de chaux avec de l'eau et du verre grossièrement pulvérisé (par exemple des morceaux de baguettes en verre de 5 à 10 millimètres de longueur) : il agite jusqu'à ce que le chlorure soit complètement divisé. Le volume des morceaux de verre a été mesuré d'avance dans une éprouvette graduée, où on les a recouverts d'un volume connu d'eau. — On verse le liquide laiteux avec le verre dans un flacon d'un litre, et l'on ajoute de l'eau d'abord pour compléter le volume à 17^{rs},5, puis une nouvelle quantité égale au volume des morceaux de verre. On secoue. Dans cette dissolution 1 C.C. correspond encore à 0,01 gr. de chlorure de chaux.

A. Méthode de *Penot* (**).

Elle repose, comme l'ancienne méthode de *Gay-Lussac*, également sur la transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique, mais au milieu d'une liqueur alcaline. On reconnaît la fin de l'opération avec le papier amidonné à l'iodure de potassium.

a. Préparation du papier à l'iodure de potassium.

Il vaut mieux préférer le mode suivant de préparation à celui donné d'abord par *Penot*.

On délaye 3 gr. de fécule de pommes de terre pure dans 250 C.C. d'eau froide, on fait bouillir en remuant, on y ajoute 1 gr. d'iodure de potassium

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 223.

(**) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1852, en 118

et 1 gr. de carbonate de soude cristallisé, on étend d'eau pour faire 500 C.C. On trempe dans le liquide des bandes de papier d'impression fin et blanc, on laisse sécher et l'on conserve dans un flacon bien fermé.

b. Préparation de la solution d'acide arsénieux.

On dissout 4^{gr},425 d'acide arsénieux pur (*) avec 15 gr. de carbonate de soude cristallisé pur (*) dans 6 à 700 C.C. d'eau en chauffant, et l'on étend la solution froide avec de l'eau pour faire juste 1 litre. Chaque centimètre cube renferme donc 0^{gr},004436 d'acide arsénieux, ce qui correspond à 1 C.C. de chlore gazeux à 0° et à la pression 760 (**).

c. Marche de l'opération.

On mesure avec une pipette 50 C.C. de la solution de chlorure de chaux préparée comme il est dit plus haut, on les verse dans un vase à précipités, et l'on y fait couler peu à peu, avec une burette d'environ 50 C.C., la solution arsenicale préparée en b. On a soin d'agiter doucement ; à la fin on ne laisse couler que goutte à goutte jusqu'à ce qu'une goutte posée sur le papier à iodure cesse juste de le colorer en bleu. On atteint facilement ce point, car la coloration du papier, devenant de plus en plus faible, indique qu'on approche de la fin de l'opération et qu'il ne faut plus verser le réactif qu'avec précaution. — Le nombre des demi-centimètres cubes donne de suite le degré chlorométrique (le nombre de litres de chlore gazeux dans 1 kilogramme de chlorure). Supposons qu'on ait employé 40 C.C. de solution arsenicale, c'est que le chlorure renferme 40 C.C. de chlore gazeux. Les 50 C.C. de solution de chlorure de chaux correspondent à 0^{gr},5 de ce chlorure. Or comme 0^{gr},5 renferment 40 C.C. de chlore gazeux, 1000 gr. en fourniraient 80 000 C.C. = 80 litres. Cette méthode donne de fort bons résultats, tout à fait concordants et peut convenir parfaitement dans les fabriques où l'on ne craint pas d'employer la liqueur très vénéneuse d'acide arsénieux.

B. Modification de la méthode de Penot par Fr. Mohr (***)

Voici le principe de cette modification ; on mesure un certain volume de la dissolution de chlorure de chaux, on y ajoute un volume connu et en

*) L'acide arsénieux doit surtout être exempt de sulfure d'arsenic, et le carbonate de soude de sulfure de sodium, de sulfite et d'hyposulfite de soude, sans quoi la dissolution ne se conserve pas. Ces composés, en effet, en dissolution alcaline absorbent lentement l'oxygène de l'air et déterminent alors lentement la transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique (F. Mohr, *Méthode d'analyses par liqueurs titrées*). — Quoi qu'il en soit, je crois bon de conserver la dissolution de Penot dans de petits flacons complètement remplis, et pour chaque série d'analyses on prendra un nouveau flacon

(**) Penot a donné le nombre 4,44 gr. d'acide arsénieux ; mais maintenant, à cause de l'équivalent de l'acide arsénieux évalué plus exactement, ainsi que de la densité plus rigoureuse du chlore gazeux, il faut prendre 4,425. Ce nombre est donné par la proportion : 70,92 (2 équiv. de chlore) : 99 (1 équiv. ArO₃) = 3,1698 (poids de 1 litre de chlore gazeux) : x, x = 4,425 quantité d'acide arsénieux oxydée par 1 litre de chlore.

(***) *Traité d'analyses par les liqueurs titrées*, trad. par Forthomme.

excès d'une solution titrée d'arsénite de potasse et l'on dose avec la solution d'iode (§ 127. 5) l'excès d'arsénite de potasse.

Mohr fait usage d'une solution décime ($\frac{1}{10}$ équivalent en un litre) d'arsénite de potasse et une solution décime équivalente d'iode. — La première se prépare en prenant 4,95 gr. d'acide arsénieux pur en poudre (4,95 est la moitié du dixième d'équivalent, parce que 1 équivalent AsO_3 est transformé en AsO_5 par 2 équivalents d'iode): on met l'acide arsénieux dans un ballon à fond plat avec 5 à 10 gr. de bicarbonate de potasse, environ 200 C.C. d'eau et on laisse digérer en agitant jusqu'à ce que la majeure partie de l'acide arsénieux soit dissoute. On verse alors le liquide clair dans le ballon jaugé d'un litre, et l'on dissout le reste de l'acide dans l'eau en ajoutant un peu de bicarbonate alcalin; enfin on met encore dans le ballon 20 à 25 gr. de bicarbonate de potasse, on remplit avec de l'eau jusqu'au trait de jauge et l'on agite. — 1 C.C. de ce liquide correspond à 0,003546 gr. de chlore, c'est-à-dire, que l'acide arsénieux contenu dans 1 C.C. du liquide serait transformé en acide arsénique par 0,003546 gr. de chlore.

Pour faire la dissolution d'iode on dissout 6,4 gr. d'iode dans l'eau avec environ 9 gr. d'iodure de potassium de façon à faire 500 C.C., on la compare à la liqueur d'arsénite (§ 127. 5) et on l'étend d'eau de façon à l'amener à être équivalente à cette dernière.

Pour faire un essai on prend 50 C.C. de la dissolution de chlorure de chaux préparée comme il est dit plus haut, on y ajoute de la dissolution titrée d'arsénite de potasse, jusqu'à ce qu'en prenant une goutte du liquide avec une baguette en verre et touchant du papier amidonné à l'iodure de potassium il ne se fasse pas de tache bleue, on étend avec 150 à 200 C.C. d'eau, on ajoute une solution de bicarbonate d'ammoniaque préparée à froid, de l'empois d'amidon, puis de la solution titrée d'iode jusqu'à apparition de la couleur bleue de l'iodure d'amidon, persistante quand on ajoute encore un peu de bicarbonate d'ammoniaque. On retranche les C.C. de la solution d'iode de ceux de la solution d'arsénite et l'on a ainsi le volume de la liqueur arsenicale oxydé par le chlorure de chaux. Ce nombre de C.C. multiplié par 0,003546 donne la quantité de chlore renfermée dans 0,5 gr. de chlorure de chaux.

Ce procédé donne de bons résultats. Toutefois il ne remplacera pas celui de *Penot*, qui est plus simple dans la pratique et tout aussi exact.

C. Méthodes iodométriques.

Dans son travail « sur une méthode d'analyse volumétrique d'un emploi très général (*) », *Bunsen* fait remarquer que l'on pourrait très bien analyser les hypochlorites et surtout le chlorure de chaux, en ajoutant à la solution du sel un excès de solution d'iodure de potassium, puis de l'acide chlorhydrique jusqu'à faible réaction acide et enfin en dosant l'iode mis en liberté. Pour cela *Bunsen* emploie une solution aqueuse d'acide sulfureux. Plus tard la plupart des chimistes préférèrent pour doser l'iode la solution aqueuse

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXXVI, 277.

d'hyposulfite de soude proposée d'abord par *H. Schwarz* (*): c'est ainsi que se forma la méthode iodométrique décrite au § 146. Cette « méthode combinée », ainsi que je l'ai appelée, a été surtout appliquée par *R. Wagner* (**) au titrage du chlorure de chaux. *F. Mohr* (***) a signalé la méthode de *Wagner* comme inexacte, mais *Cl. Winkler* (****) a montré pourquoi *Mohr* avait eu des résultats erronés et a prouvé, comme l'avait du reste déjà fait *Wagner*, que la méthode iodométrique, bien conduite, même avec l'emploi de l'hyposulfite de soude, fournit des résultats exacts. Je ne puis que confirmer cela et voici comment je conseille d'opérer.

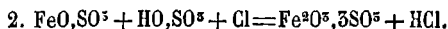
On verse 10 C.C. de la dissolution de chlorure de chaux (0,1 gr. de chlorure) dans un vase à fond plat, on ajoute environ 100 C.C. d'eau, puis à peu près 6 C.C. de la solution d'iodure de potassium (0,6 I K) préparée comme il est dit page 412. γ., on acidule avec de l'acide chlorhydrique et l'on mesure suivant le § 146 la quantité d'iode précipité. — Comme 1 équivalent d'iode correspond à 1 équivalent de chlore, le calcul est facile à faire.

R. Wagner emploie, pour 1 gr. de chlorure de chaux dissous dans 100 C.C. d'eau, 2,5 gr. d'iodure de potassium et ne met d'acide chlorhydrique que jusqu'à faible réaction acide. Il est inutile d'employer un grand excès d'acide chlorhydrique, mais on ne doit pas toutefois se tourmenter pour la façon d'aciduler. *Winkler* (*loc. cit.*) obtint exactement les mêmes résultats en opérant sur 10 C.C. de solution de chlorure de chaux, additionnés de la même quantité d'iodure de potassium, mais renfermant 1,5, 10 ou 20 C.C. d'acide chlorhydrique.

D. Méthode de *Otto*.

Le principe est le suivant :

2 équivalents de sulfate de protoxyde de fer en présence de chlore et d'acide sulfurique libre sont transformés par le chlore en 1 équivalent de sulfate de peroxyde de fer et 1 équivalent d'acide chlorhydrique, et pour cela il faut 1 équivalent de chlore :



2 équivalents de $\text{FeO}, \text{SO}^5 = 152$ (ou en sulfate cristallisé $2(\text{FeO}, \text{SO}^5, \text{H}_2\text{O} + 6\text{Aq}) = 278$) correspondent à 35,46 de chlore ; en d'autres termes, 0^{gr},7839 de sulfate de protoxyde de fer cristallisé correspondent à 0^{gr},1 de chlore.

Pour préparer le sulfate de protoxyde de fer, on dissout dans de l'acide sulfurique étendu des clous sans rouille, on filtre le liquide encore chaud en le faisant tomber goutte à goutte dans environ deux fois son volume d'alcool. Le précipité a pour composition $\text{FeO}, \text{SO}^5, \text{H}_2\text{O} + 6\text{Aq}$. On le rassemble

(*) Son traité d'analyses volumétriques, 1855.

(**) *Dingler. Polytech., Journ.*, CLIV, 146, et CLXXVI, 151.

(***) *Traité d'analyses par les liqueurs titrées*, trad. *C. Forthomme, Savy*.

(****) *Dingler. Polytech. Journ.*, CXLIII, 198.

sur un filtre, on le lave à l'alcool, on l'étale sur du papier buvard et on le fait sécher à l'air. Quand il ne répand plus l'odeur de l'alcool, on le conserve dans un flacon bien bouché.

Marche de l'opération.

On dissout 5^{gr},1356 (c'est-à-dire $4 \times 0^{\text{gr}},7839$) du sulfate de fer précipité dans de l'eau, en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique étendu ; on fait 200 C.C. et on en prend avec une pipette 50, qui correspondent à 0,7839 de vitriol ; on les étend avec 150 ou 200 C.C. d'eau, on acidule avec de l'acide chlorhydrique pur, et l'on y fait couler goutte à goutte de la dissolution de chlorure de chaux (§ 225) contenue dans une burette de 50 C.C. environ. On s'arrête quand tout le fer est peroxydé. — Pour reconnaître ce moment, on prend une assiette qu'on a mouillée avec une solution de prussiate rouge de potasse et, quand on pense approcher de la fin de l'opération, avec la baguette qui sert à remuer le liquide on touche le prussiate après chaque addition de deux gouttes de chlorure, pour voir s'il y a encore coloration bleue. Le but atteint, on lit les centimètres cubes de solution de chlorure employés ; ils renferment 0^{gr},1 de chlore.

Cette méthode donne aussi de bons résultats, en admettant que le sel de fer n'est pas peroxydé et qu'il est bien sec.

Modifications de cette méthode.

1. Au lieu de sulfate de protoxyde de fer, on peut fort bien prendre du protochlorure de fer, que l'on prépare en dissolvant des fils de clavecin dans de l'acide chlorhydrique (page 235. β.). On dissout 0^{gr},6316 de fer métallique pur, ou 0^{gr},6341 de fil fin de clavecin (qui ne renferment que 99,7 pour 100 de fer), on étend pour faire 200 C.C. et l'on a une solution qui renferme la même quantité de fer que la précédente, c'est-à-dire dont 50 C.C. correspondent à 0^{gr},1 de chlore. Mais comme il n'est pas commode de peser une quantité fixe de fil de fer, je préfère prendre le poids exact d'environ 0^{gr},15, le dissoudre, l'étendre de façon à avoir à peu près 200 C.C., oxyder avec le chlorure de chaux et calculer le chlore d'après la proportion : 56 : 35,46 = le fer pesé : x ; le nombre x est alors égal au chlore contenu dans le chlorure de chaux employé. Cette méthode donne de bons résultats. Je l'ai surtout indiquée parce que son emploi est complètement indépendant des liqueurs titrées. Elle convient donc surtout comme contrôle et lorsqu'on a par hasard un ou deux essais à faire.

2. Au lieu d'oxyder de suite le sulfate de protoxyde de fer ou le protochlorure, on peut encore opérer autrement, et cela est préférable. On pèse exactement environ 0^{gr},5 de fil de clavecin, on dissout à l'état de protochlorure dans un courant d'acide carbonique, on étend à 200 ou 300 C.C. la solution encore fortement acide, on y fait couler lentement, à l'aide d'une burette, 50 C.C. de la solution de chlorure de chaux préparée comme plus haut, et à la fin on dose avec le bichromate de potasse (page 237. b.) la quantité de fer non oxydé. (Si l'on se servait du caméléon, il faudrait faire bien attention à ce qui est dit à la page 236, parce que la liqueur renferme de l'acide chlorhydrique.) On trouve ainsi la quantité de fer per-

oxydé par le chlorure de chaux, et les calculs précédemment indiqués feront connaître la richesse en chlore. Les résultats sont exacts.

Nous n'avons pas épuisé la série des bonnes méthodes chlorométriques. On peut, par exemple, au lieu d'une solution de protoxyde de fer de force connue, employer, comme l'a proposé le premier *E. Davy* (*), une dissolution titrée de prussiate jaune de potasse. Après avoir versé la dissolution de chlorure de chaux dans un excès de prussiate jaune, on acidule avec de l'acide chlorhydrique et l'on mesure avec le chromate de potasse l'excès restant de ferrocyanure. On reconnaît la fin de l'opération à ce qu'une goutte du liquide, déposée avec une baguette de verre sur une assiette en porcelaine dans une goutte de perchlorure de fer étendu, ne se colore plus en bleu ou en vert. — On peut tout aussi bien et plus commodément doser l'excès de prussiate jaune avec une dissolution de permanganate de potasse (page 420. g.).

On peut encore mettre le chlorure de chaux avec un excès d'une solution acide de protochlorure de fer, doser le perchlorure formé avec le protochlorure d'étain (page 242. b. a.) et pour chaque équivalent de perchlorure formé compter 1 équivalent de chlore ($2.\text{FeCl} + \text{Cl} = \text{Fe}^2\text{Cl}^2$). — La dissolution de protochlorure de fer ne doit naturellement pas contenir de perchlorure. Si elle en renfermait, il faudrait en déterminer la proportion.

C. ACÉTATE DE CHAUX.

§ 234.

L'acétate de chaux, que l'on trouve en quantité dans le commerce, est obtenu en neutralisant par la chaux hydratée le vinaigre de bois (acide pyroligneux) brut ou après rectification et en évaporant la dissolution. Il représente le produit intermédiaire entre l'acide pyroligneux et l'acide acétique pur ou les acétates purs. Comme sa composition peut varier, il faut toujours en faire l'analyse au point de vue de l'acide acétique qu'il peut contenir.

Le produit brut consiste en acétate de chaux mélangé d'un peu de propionate, de butyrate de chaux, etc., de matières empyreumatiques en combinaison avec de la chaux et solubles dans l'eau et de substances empyreumatiques qui restent insolubles après le traitement par l'eau et qui le plus souvent sont mélangées à un peu de carbonate de chaux, un peu d'alumine, etc. En outre il y a des quantités variables d'eau.

Dans l'essai de l'acétate de chaux on dose en général les petites quantités d'acide propionique, d'acide butyrique, etc., avec l'acide acétique, et on les compte comme acide acétique. Si dans certains cas particuliers il fallait séparer ces acides, on fera usage de la méthode indiquée par *E. Luck* (**).

Dans ce qui suit, le premier procédé que j'indique convient à l'acétate de chaux, de quelque nature qu'il soit, mais les deux autres ne s'appliquent qu'aux sortes les plus pures.

(*) *Phil. Magaz* (4), XXI, 214.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 184.

I. *Méthode par distillation* (*).

a. Dans une petite cornue tubulée on introduit l'essai de la matière pesée (environ 5 gr.), on ajoute 50 C.C. d'eau et 50 C.C. d'acide phosphorique ordinaire, exempt d'acide azotique et de densité 1,2: on place la cornue dans un bain de sable, le col légèrement relevé, on le réunit à l'aide d'un tube courbé à angle obtus avec un petit appareil réfrigérant et l'on distille à une douce chaleur presque à siccité, en ayant soin de ne rien perdre du liquide qui distille. On reçoit les vapeurs condensées dans un ballon jaugé de 250 C.C. On fera bien d'entourer d'une enveloppe en papier la partie relevée du col de la cornue. Après refroidissement on ajoute à peu près 50 C.C. d'eau au résidu dans la cornue, on distille de nouveau presque à siccité et l'on répète la même opération une troisième fois. On achève de remplir avec de l'eau le ballon récipient jusqu'au trait de jauge, on mélange et dans 50 ou 100 C.C. on dose l'acide libre avec la solution normale de soude (§ 215). Avant de calculer l'acide acétique, d'après la quantité de soude neutralisée, il faut essayer le liquide distillé avec l'azotate d'argent. Si, comme cela arrive le plus souvent, il ne se produit qu'un léger trouble opalin, on peut faire le calcul de suite, c'est-à-dire, qu'après avoir rapporté le résultat de l'analyse à la totalité de l'essai employé, on calcule pour 100 C.C. de lessive normale employées, 6 gr. d'acide acétique monohydraté, ou 7,9 gr. d'acétate de chaux anhydre.

Mais si l'azotate d'argent donne un précipité appréciable, insoluble dans l'acide azotique, il faudra doser l'acide chlorhydrique dans une nouvelle portion aliquote du liquide distillé et en tenir compte dans le calcul de l'acide acétique.

b. Si l'on a souvent à faire des essais d'acétate de chaux par distillation, on fera bien d'employer le procédé que j'ai indiqué (**). On disposera donc la petite cornue comme cela est dit en a. On fera bien de prendre le réfrigérant un peu plus grand. Comme récipient on se servira d'un ballon de 500 C.C. Dans la tubulure de la cornue on fait passer un tube courbé à angle obtus, un peu étiré à l'extrémité qui est dans la cornue. L'autre bout porte un tube en caoutchouc fermé avec une pince à vis. S'il le faut, on pourra par ce tube faire passer un courant de vapeur d'eau.

Pour produire un courant de vapeur d'eau bien régulier, ce qui convient le mieux est une petite chaudière en tôle ou en cuivre munie d'une soupape de sûreté. Si l'on ne peut pas en avoir une, on la remplacera par un ballon fermé par un bouchon percé de deux trous. Dans l'un passe un tube de verre recourbé à angle droit, qu'on relie avec le tube en caoutchouc qui doit amener la vapeur dans la cornue; dans l'autre trou du bouchon passe un tube recourbé deux fois à angle droit, dont la branche extérieure est longue d'environ 25 centimètres: elle plonge dans un gros tube à essai contenant une couche de mercure d'environ 6 centimètres et soutenu à l'aide d'un gros bouchon dans un vase large rempli d'eau froide. On pourra de

(*) R. Frésenius. *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 313.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIV, 172.

cette façon varier un peu la tension de la vapeur produite, en même temps que cette disposition servira de soupape de sûreté.

On commence d'abord à distiller, la pince fermée, jusqu'à ce qu'il ne reste plus dans la cornue que peu d'un liquide sirupeux et l'on a soin, en surveillant l'opération, que le liquide, qui a une grande tendance à mousser, ne passe pas dans le col. Aussitôt que la mousse commence à se former on diminue le feu sous le petit bain de sable, et en ouvrant convenablement la pince à vis on laisse arriver la vapeur qui doit déjà avoir la tension voulue. On continue alors la distillation de cette façon, jusqu'à ce que la goutte de liquide condensé n'ait plus de réaction acide. En chauffant plus ou moins le bain de sable, en ouvrant plus ou moins la pince, l'opération se règle à volonté et se termine bien plus vite que sans l'emploi de la vapeur.

c. On peut aussi activer la distillation en diminuant la pression. Il faut dans ce cas prendre des appareils en verre à parois un peu fortes : il faut que les jointures tiennent bien le vide et faire le vide à environ une demi-atmosphère avec une trompe à eau. On peut chauffer le ballon à distillation au bain-marie rempli d'une dissolution saturée de sel marin : on fait passer l'air aspiré dans un tube en U contenant un peu d'eau. (Voir *L. Weigert* « sur le dosage de l'acide acétique dans les vins (*) ».)

II. Méthode alcalimétrique.

On fait bouillir avec de l'eau 5 gr. de l'acétate de chaux à essayer, on filtre dans un ballon jaugé de 250 CC., on lave, et quand le liquide est refroidi on complète les 250 C.C. ; on secoue, on mesure 100 C.C. qu'on évapore dans une capsule en platine, on calcine le résidu au rouge au contact de l'air et l'on y dose alcalimétriquement la chaux (§ 223), en calculant pour chaque équivalent de chaux trouvé un équivalent d'acide acétique.

Avec un sel contenant une quantité un peu notable de matières empyreumatiques, ce procédé donne des résultats faux et trop élevés, parce que des composés de ces matières empyreumatiques avec la chaux se dissolvent aussi dans l'eau avec l'acétate, et par évaporation et calcination ils fournissent du carbonate de chaux et aussi de la chaux caustique.

III. Méthode acidimétrique combinée.

Cette méthode, que j'ai fait connaître il y a quelques années (*), repose sur ce fait : si l'on ajoute de l'acide oxalique en excès à de l'acétate de chaux traité jusqu'à dissolution de tout ce qui est soluble, on obtient dans le précipité toute la chaux à l'état d'oxalate, une partie des substances empyreumatiques, en outre l'argile, la silice, le sable, etc. : tandis que la partie liquide renferme comme substance à réaction acide : l'acide acétique avec la petite quantité de ses homologues, et l'excès d'acide oxalique, c'est-à-dire la portion qui ne s'est pas combinée avec la chaux : en outre comme substance

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 207.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 133.

sans réaction acide il y a des matières empyreumatiques colorant la liqueur en jaune plus ou moins foncé, jusqu'au brun.

On mesure alors avec la soude normale dans le liquide l'acidité, c'est-à-dire, la somme de l'acide acétique (avec les acides propionique, butyrique, etc.) et de l'acide oxalique : d'autre part, on dose l'acide oxalique et en retranchant de la soude normale le volume de celle-ci correspondant à l'acide oxalique trouvé, la différence donnera l'acide acétique (avec l'acide propionique, butyrique, etc.).

Ce résultat, on le comprend, ne sera exact qu'autant que l'acétate de chaux ne contiendra pas d'autres acétates neutres dont les bases, en se combinant avec l'acide oxalique, ne se précipitent pas ou ne le font qu'incomplètement, comme l'acétate de magnésie. Mais comme chaque fabricant sait quel inconvénient il y a à neutraliser l'acide pyroligneux avec de la chaux contenant de la magnésie, on rencontre rarement dans le commerce de l'acétate de chaux fortement magnésien. En outre l'erreur provenant de la présence d'un peu d'acétate de magnésie n'aura que rarement quelque importance : elle provient de ce que l'on retranche de la somme trouvée des acides libres une trop grande quantité d'acide oxalique, savoir, celui libre en excès et celui-ci resté combiné dans la dissolution : on trouve donc une quantité trop faible d'acide acétique dans le produit.

Marche de l'opération. On pèse exactement 5 gr. de l'acétate de chaux à essayer, on les met dans un ballon d'un quart de litre, qui porte un trait de jauge marquant le volume de 252,1 C.C., on dissout dans environ 150 C.C. d'eau, on verse, sans filtrer, 70 C.C. de solution d'acide oxalique normale, on remplit jusqu'au trait de jauge (252,1 C.C.) (*), on ferme avec un bouchon en caoutchouc, on secoue bien, on laisse déposer et à travers un filtre à plis sec on filtre dans un ballon sec, en couvrant l'entonnoir, de façon à avoir au moins 200 C.C. de liquide.

1. On prend 100 C.C. du liquide limpide, fréquemment coloré en jaune, on y ajoute un peu de tournesol, puis de la lessive normale de soude jusqu'à complète neutralité. Comme la coloration du liquide rend parfois le point de neutralité difficile à saisir, on s'aidera du papier de tournesol ou de celui de curcuma : il sera bon aussi de prendre plusieurs fois ce point de saturation, en ajoutant à la fin de l'essai un volume connu d'acide chlorhydrique normal et revenant à la saturation avec la soude normale. Lorsque de cette façon on aura obtenu des nombres concordants, on pourra regarder l'analyse comme terminée. En multipliant les centimètres cubes de soude normale par 2,5, on obtient ceux qui correspondraient aux 250 C.C. de la dissolution et par conséquent à 5 gr. de la substance.

2. On prend de nouveau 100 C.C., on ajoute une solution d'acétate de chaux pur, on laisse déposer à une douce chaleur, on recueille l'oxalate de chaux sur un filtre, on le lave, on le transforme à la façon ordinaire en carbonate de chaux que l'on pèse (calcination au rouge, traitement du résidu par le carbonate d'ammoniaque, etc.), on multiplie par 50 le poids

(*) Ces 2,1 C.C., en plus que 250, représentent le volume occupé par le précipité d'oxalate de chaux (dont la densité est 2,202), autant toutefois qu'on peut l'évaluer, ne connaissant pas exactement la quantité d'acétate de chaux.

obtenu (*) et l'on trouve ainsi le nombre de C. C. de lessive normale de soude qu'il faudrait pour saturer l'acide oxalique libre contenu dans la solution acide. On retranche ce nombre de C.C. de soude normale de ceux obtenus en 1, et avec la différence on calcule l'acide acétique (avec la petite quantité d'acide propionique, etc.) contenu dans 5 gr. de la substance.

On peut éviter la pesée du carbonate de chaux provenant de la calcination de l'oxalate, en calcinant fortement l'oxalate de chaux, provenant de la précipitation des 100 C.C. du liquide filtré acide par l'acétate de chaux pur, et en mesurant dans ce résidu renfermant la chaux à l'état caustique ou carbonaté, combien il faut d'acide chlorhydrique normal pour la saturation. Alors des centimètres cubes de soude normale qu'il a fallu pour saturer les acides libres de 100 C.C. du liquide acide, on retranchera les centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal qui ont saturé la chaux contenue dans l'oxalate de chaux. Le reste, multiplié par 2,5, donnera les centimètres cubes de soude normale saturant l'acide acétique (avec l'acide propionique, butyrique, etc.) que renferment les 5 grammes de substance qui ont fourni les 250 C.C. de liquide filtré.

Les résultats, que j'ai obtenus avec cette méthode, s'accordent parfaitement avec ceux fournis par le procédé par distillation, en opérant sur de l'acétate de chaux préparé avec de l'acide pyroligneux rectifié.

D. PIERRE A CHAUX. — DOLOMIE. — MARNES. — CIMENTS, etc.

§ 235

Comme ces minéraux, renfermant du carbonate de chaux et du carbonate de magnésie, jouent un rôle important dans l'industrie et dans l'agriculture, leur analyse est un travail qui se présente souvent dans les laboratoires. Mais l'analyse s'en fait différemment selon le point de vue où l'on se place. Pour l'industrie il suffit de connaître les éléments principaux; ce qui intéresse le géologue, ce sont aussi les substances qui peuvent s'y trouver en petites quantités: enfin l'agriculteur ne demande pas seulement quels sont les principes constituants, mais encore quelle est leur solubilité dans les différents milieux.

J'indiquerai d'abord la manière de faire une analyse complète et exacte de ces minéraux, puis je donnerai des méthodes volumétriques pour faire

(*) Cette simplification du calcul qui consiste à multiplier par 50 le poids de carbonate de chaux provenant de l'oxalate de chaux fourni par l'acide oxalique libre dans 100 C.C., pour avoir de suite les C.C. de soude normale qui satureraient l'acide oxalique libre dans 250 C.C. de la dissolution des 5 gr. de substance, est facile à comprendre. 1 équivalent de carbonate de chaux $\text{CaOCO}^2 = 50$ correspond à un équivalent $\text{C}^2\text{O}^3 = 56$ d'acide oxalique: donc le poids p. de carbonate trouvé représente $\frac{72. p.}{100}$ d'acide oxalique dans 100 C.C., par conséquent $\frac{72. p.}{100} \times \frac{250}{100}$ dans les 250 C.C.: 1000 C.C. de soude normale saturant 36 (C^2O^3) d'acide oxalique, pour saturer $\frac{72. p. 250}{100. 100}$ il en faudra $\frac{72. p. 250}{100. 100} \frac{1000}{56} = p. \times 50$.

un dosage rapide du carbonate de chaux (et du carbonate de magnésie) et enfin je dirai comment on fait l'analyse des produits qu'ils fournissent par calcination, savoir les chaux et les ciments.

L'analyse quantitative doit être précédée d'une analyse qualitative exacte.

1. Analyse complète.

a. On réduit en poudre, on mélange avec soixante la poudre et on la garde dans un flacon qui ferme bien.

b. Entre deux verres de montre on pèse exactement à peu près 2 gr., on sèche à 100° jusqu'à ce que le poids ne change plus (la perte de poids donne l'humidité) : on met la poudre dans un vase de Bohême, on ajoute de l'eau, on chauffe, on couvre avec un grand verre de montre et l'on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que tous les carbonates soient juste dissous. Il faut éviter de mettre un trop grand excès d'acide chlorhydrique et de trop chauffer, afin d'attaquer aussi peu que possible l'alumine qui peut se trouver mélangée à la substance. Après avoir laissé assez longtemps à une douce chaleur, on filtre sur un filtre séché à 100° et pesé pour séparer le résidu insoluble qu'on lave et que l'on pèse. Il consiste en majeure partie en argile et en sable, mais il peut aussi contenir de la silice éliminée et des matières de nature humique. On les déterminera plus exactement en g.

c. On ajoute de l'eau de chlore à la dissolution chlorhydrique, puis un léger excès d'ammoniaque et on laisse reposer quelque temps à une douce chaleur en couvrant le vase. Le précipité renferme, outre les hydrates de peroxyde de fer, de manganèse et d'alumine, la silice passée dans la dissolution et toujours des traces de chaux et de magnésie; on le sépare par filtration, on le lave un peu, le redissout dans l'acide chlorhydrique; on chauffe la dissolution, on précipite de nouveau avec de l'ammoniaque après addition d'eau de chlore, on filtre à travers le même filtre, on lave, on calcine au rouge et l'on pèse. — Avec les dolomies, si la première addition d'ammoniaque, au lieu de produire un faible précipité jaunâtre, en donne un blanc abondant (hydrate de magnésie), c'est que la dissolution ne renferme pas assez de chlorhydrate d'ammoniaque. Alors sans filtrer on redissout le précipité avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'eau de chlore et l'on précipite de nouveau avec l'ammoniaque.

Nous indiquons en g. comment on mesurera chacune des substances composant le précipité formé par l'ammoniaque: peroxyde de fer, oxyde salin de manganèse, alumine, silice, acide phosphorique.

d. On réunit les liquides filtrés après les deux précipitations répétées avec l'ammoniaque, et l'on y dose la chaux et la magnésie d'après le § 154. 6. (36).

e. En général les substances minérales dont il s'agit renferment, outre l'humidité, un peu d'eau qui ne part pas à 100°. Pour en déterminer la quantité, on prend un nouvel essai non déjà desséché ou desséché déjà à 100°, on le place dans une petite nacelle que l'on glisse dans un tube de verre d'environ 25 centim. de longueur, on chauffe dans un courant d'air sec et l'on recueille l'eau dans un tube à chlorure de calcium pesé (§ 36).

Comme certaines de ces pierres abandonnent parfois de la poussière au courant d'air, on rétrécit un peu le tube de verre au delà de la nacelle et l'on y pousse un petit tampon d'amiante pour arrêter la poussière. Il faudra, avant de placer dans le tube la nacelle avec la poudre minérale, dessécher complètement avec un courant d'air chaud les tubes, les bouchons et le tampon d'amiante. — Si la matière avait été préalablement séchée à 100°, l'augmentation de poids du tube à chlorure de calcium donne de suite le poids d'eau plus fortement retenue. Si l'échantillon n'a pas été d'abord desséché, on retranchera du poids trouvé avec le tube à chlorure, le poids d'eau d'humidité trouvé déjà en séchant à 100°.

f. Si la pierre ne renferme comme substance volatile que de l'eau et de l'acide carbonique, on dosera le dernier en calcinant avec du verre de borax (page 373. c.). Si l'on a opéré avec un essai déjà desséché à 100°, il n'y aura qu'à retrancher de la perte de poids trouvée le poids de l'eau combinée (e.) : avec la substance non desséchée il faudra retrancher la totalité de l'eau. On aura ainsi l'*acide carbonique*. — Si l'on ne veut pas appliquer ce procédé, on pourra faire le dosage comme il est dit à la page 375. bb., ou plus rigoureusement page 378.

g. Pour déterminer les éléments qui n'entrent qu'en petite proportion, de même que pour faire l'analyse complète du résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique et du précipité fourni par l'ammoniaque, on dissout de 10 à 50 gr. de la pierre non desséchée dans l'acide chlorhydrique étendu, absolument comme il est dit en b. Le liquide, légèrement chauffé pour le débarrasser de l'acide carbonique, est filtré à travers un filtre sec dans un ballon jaugeé d'un litre : on lave le résidu, on le sèche à 100° et on le pèse.

α. Analyse du résidu insoluble.

aa. On traite une partie par une solution bouillante de carbonate de soude pur, on filtre, on précipite la silice dans la dissolution (§ 140. II. a.) et l'on obtient de cette façon la *silice soluble dans les alcalis*.

bb. On chauffe une partie au rouge au contact de l'air. La perte de poids donne l'eau avec les matières *organiques*. Dans le résidu de la calcination on dose la *silice* et les *bases* (§ 140. II. b.). En retranchant de la silice ainsi trouvée, celle obtenue en aa., on aura la silice entrant dans le résidu sous forme d'argile et de sable. S'il faut, comme dans l'étude des chaux hydrauliques, savoir la proportion relative de ces deux dernières substances, il faut chauffer une nouvelle portion du résidu avec de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique (voir Analyse des argiles).

cc. Si le résidu contient en proportion un peu notable des *matières organiques* (substances humiques), on en soumet une portion à l'analyse organique élémentaire (page 600). On peut avec *Petzholdt* (*), qui a mesuré de cette manière les matières organiques colorant différentes dolomies, admettre que 58 p. de carbone correspondent à 100 parties de matière organique. Quant à l'hydrogène trouvé, on en calcule 4,5 p. pour 58 de carbone comme appartenant à la matière organique et on compte le reste comme formant de l'eau dans le résidu.

(*) *Journ. f. prakt. Chem*, LXIII, 194.

dd. S'il y a de la pyrite dans le résidu (voir *Petzhold **, *Ebelmen ***, *Deville ****, *Roth *****), on fond une nouvelle portion de ce dernier avec du carbonate de soude et du salpêtre, on humecte avec de l'eau, on évapore à siccité avec de l'acide chlorhydrique, on humecte ensuite avec le même acide, on chauffe avec de l'eau, on filtre, on détermine l'acide sulfurique dans le liquide et l'on en déduit la quantité de pyrite (*****).

β. Analyse de la dissolution chlorhydrique

aa. On traite la moitié des 1000 C.C. bien mélangés pour y doser la *silice* passée en solution, la *baryte*, la *strontiane*, l'*alumine*, le *protoxyde de manganèse*, le *peroxyde de fer*, ainsi que quelquefois des traces d'*oxyde de cuivre* et d'autres métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré dans des liqueurs acides. On opère comme il est dit page 755. B.

bb. Dans un quart de la solution chlorhydrique on mesure l'*acide phosphorique* comme à la page 757. 7.

cc. On se sert du dernier quart de la dissolution pour y trouver les *alcalis* (*****). A cet effet on y verse de l'eau de chlore, puis de l'ammoniacque et du carbonate d'ammoniacque et on laisse assez longtemps déposer, ensuite on filtre, on évapore le liquide à siccité, on élimine les sels ammoniacaux en chauffant au rouge dans une capsule en platine et enfin on sépare la magnésie des alcalis d'après la page 464. β. Pour avoir une confiance entière dans les résultats, il faudra s'assurer avec soin si les réactifs employés ne renferment pas de petites quantités d'alcalis fixes et il faut aussi, autant que possible, ne pas faire usage de vases en verre ou en porcelaine.

Si la pierre à chaux ou la dolomie renfermait un sulfate soluble dans l'acide chlorhydrique, on précipiterait d'abord l'*acide sulfurique* par un léger excès de chlorure de baryum, on laisserait déposer, on séparerait par filtration le sulfate de baryte dont on tiendrait compte, et alors on procéderait à la recherche des alcalis.

h. Le fer trouvé en g. peut être dans le minéral à l'état de peroxyde ou à celui de protoxyde ou enfin aux deux degrés d'oxydation. — Pour résoudre la question, on dissout environ 20 gr. de la substance desséchée dans un ballon jaugé de 200 C.C., en chauffant légèrement avec de l'acide

(*) *Journ. f. pract. Chem.*, LXIII, 194

(**) *Compt. rend.*, XXXIII, 681.

(***) *Compt. rend.*, XXXVII, 1001.

(****) *Journ. f. pract. Chem.*, LVIII, 84.

(*****) S'il y a du sulfate de baryte dans le résidu, il se régénère pendant l'évaporation de la masse humectée avec l'acide chlorhydrique. Il reste donc sur le filtre, tandis que l'acide sulfurique provenant du soufre de la pyrite passe dans le liquide filtré.

(*****) Pour savoir s'il y a des alcalis dans une pierre à chaux et quelle est leur nature, le moyen le plus simple est celui d'*Engelbach* (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXXIII, 260). On calcine fortement au feu de la soufflerie dans un creuset de platine une portion de la pierre finement pulvérisée, on fait bouillir avec un peu d'eau, on neutralise avec l'acide chlorhydrique, on précipite par l'ammoniacque et le carbonate d'ammoniacque, on filtre, on évapore le liquide filtré à siccité et on soumet le résidu à l'observation spectrale. On peut par le même moyen chercher la strontiane et la baryte dans le précipité obtenu avec l'ammoniacque et le carbonate d'ammoniacque et redissous dans l'acide chlorhydrique.

chlorhydrique étendu (appareil fig. 80, page 252). La dissolution étant refroidie, on complète les 250 C.C. avec de l'eau froide, on secoue, on laisse déposer, on prend 100 C.C. avec une pipette et l'on y dose le *protoxyde de fer* suivant la méthode de *Penny* (page 237); s'il y a du peroxyde, on l'obtiendra par différence.

i. Comme les spaths calcaires et les aragonites peuvent contenir des combinaisons du fluor (*Jenzsh **), il ne faut pas négliger cet élément dans une analyse exacte. On traite donc à cet effet un assez fort essai avec de l'acide acétique, jusqu'à décomposition complète du carbonate de chaux et de celui de magnésie, on évapore à siccité, jusqu'à ce qu'on ait chassé l'excès d'acide acétique et l'on épuise le résidu avec de l'eau (§ 138. I). Le fluor se trouve alors dans le résidu. Si un essai en indique nettement la présence (**), on peut le mesurer quantitativement suivant le § 166. 4. b.

k. S'il y a des composés chlorés, on traite un essai un peu fort à une douce chaleur par de l'eau et de l'acide azotique, on filtre et l'on précipite la liqueur par la solution d'argent.

l. Au point de vue agricole il est souvent intéressant de savoir comment un calcaire ou une marne se comporte avec les dissolvants faibles; on peut alors traiter le minéral d'abord par l'eau, puis par l'acide acétique et enfin par l'acide chlorhydrique faible, et étudier chaque dissolution séparée du résidu. C'est ainsi qu'ont été faites les analyses de marnes publiées par *C. Struckmann (***)*.

m. Pour séparer les silicates du carbonate de chaux dans les chaux hydrauliques, *Deville (****)* recommande de faire bouillir avec une solution d'azotate d'ammoniaque, qui dissout le carbonate de chaux sans attaquer les silicates; cependant *Gunning (*****)* a montré que dans cette opération les silicates aluminocalcaires étaient plus ou moins altérés avec dépôt de silice. — On ne connaît pas de moyen qui permette de résoudre la question d'une façon exacte.

Comme le traitement par l'acide acétique donne quelquefois de bons résultats, on pourrait en général arriver au même but en traitant avec précaution par l'acide chlorhydrique étendu. C'est le moyen qu'a employé *C. Kuansz (*****)* dans ses recherches sur les chaux hydrauliques.

II. Dosage par liqueurs titrées du carbonate de chaux et du carbonate de magnésie pour l'industrie.

a. Si un minéral ne renferme que du carbonate de chaux, on peut en connaître la quantité par la quantité d'acide nécessaire pour le décomposer. On opère comme il est dit au § 223 (*****). On arrive aussi au même résultat en dosant l'acide carbonique du minéral et en calculant 1 équiva-

(*) *Pogg. Ann.*, XCVI, 145.

(**) Voir *Analyse qualitative*, § 146, 6.

(***) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXIV, 170.

(****) *Compl. rend.*, XXXVII, 1001.

(*****) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXII, 318.

(*****) *Chem. Centralbl.*, 1855, 244.

(******) Ce procédé a été d'abord indiqué par *Bineau*

lent de carbonate de chaux = 50 pour 1 équivalent d'acide carbonique = 22.

b. Mais s'il y a à la fois du carbonate de chaux et du carbonate de magnésie, les résultats obtenus par les méthodes indiquées plus haut donnent la quantité totale de carbonate de chaux et de carbonate de magnésie, ce dernier étant évalué par une quantité équivalente de carbonate de chaux (c'est-à-dire que pour 42 de carbonate de magnésie on compte 50 de carbonate de chaux).

Mais si l'on veut connaître la quantité de chaux et celle de magnésie séparément, il faut, outre le dosage total, déterminer encore la chaux ou la magnésie. On peut pour cela choisir une des deux méthodes suivantes.

1. A la dissolution étendue de 2 à 5 gr. de minéral on ajoute un excès d'ammoniaque et d'oxalate d'ammoniaque, on laisse reposer douze heures et l'on filtre. On calcine le précipité au rouge avec le filtre et on traite suivant le § 223 le carbonate de chaux formé. On a ainsi la chaux seule, et par un calcul facile on en déduit la magnésie. Mais si l'on veut une séparation tout à fait rigoureuse de la chaux et de la magnésie, il faut absolument faire une double précipitation (§ 154. b. a.).

2. On dissout 2 ou 3 gr. du minéral dans de l'acide chlorhydrique ordinaire, non titré, en mettant un excès aussi petit que possible. On ajoute une dissolution de chaux dans l'eau sucrée, tant qu'il se forme un précipité. On ne précipite ainsi que la magnésie. On la sépare par filtration, on la lave et on la traite suivant le § 223. On a ainsi le poids de magnésie. En retranchant du poids total des carbonates le carbonate de chaux équivalent au poids de magnésie trouvé, on a le poids de carbonate de chaux contenu dans le minéral.

La méthode 2. ne sera bonne que lorsqu'il y aura peu de magnésie.

III. Analyse des chaux cuites et des ciments.

La pierre à chaux ordinaire, convenablement chauffée au rouge, donne la chaux cuite qui sert, entre autres usages, à faire les mortiers aériens : les pierres à chaux contenant environ 25 pour 100 d'argile, ou d'une façon plus générale, des silicates décomposables par la chaux, donnent par une calcination convenable au rouge ce qu'on appelle des *ciments*. On peut encore préparer ces derniers en calcinant au rouge non plus des pierres à chaux naturellement argileuses, mais des mélanges artificiels d'argile et de chaux ou de carbonate de chaux.

Voici les modifications qui se produisent pendant la cuisson dans la pierre à chaux ordinaire, ainsi que dans la pierre à chaux argileuse.

L'eau et l'acide carbonique sont chassés, les carbonates de protoxyde de fer et de protoxyde de manganèse passent à l'état de peroxyde de fer et de manganèse, les matières organiques sont brûlées ou tout au moins ne laissent qu'un faible résidu de charbon. Mais les silicates sont désagrégés de telle façon que leurs bases deviennent solubles dans l'acide chlorhydrique et que la silice, dans le traitement par l'acide chlorhydrique, se dissout en partie et en partie se sépare à l'état d'hydrate. Le quartz qui peut se trouver dans le mélange subit à peine une légère modification pendant

la cuisson. — Les chaux calcinées ou les ciments exposés à l'air attirent peu à peu l'eau et l'acide carbonique.

Je renonce naturellement ici à indiquer les épreuves techniques que l'on fait subir aux chaux et aux ciments au point de vue de la construction, mais quant aux méthodes les plus convenables pour en faire l'analyse, je me bornerai à ce qui suit.

1. On chauffe quelques grammes au rouge dans un creuset en platine et sur la soufflerie. La perte de poids donne l'eau et l'acide carbonique.

2. Dans un plus fort essai (environ 10 gr.) on dose l'acide carbonique, page 378. On obtient l'eau par différence. — On peut aussi au besoin la mesurer directement suivant le § 235. I. e.

3. On traite environ 5 gr. avec un excès d'acide chlorhydrique étendu, on évapore à siccité dans une capsule en platine ou en porcelaine, on humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique, on chauffe, on ajoute de l'eau, on filtre et on lave la partie insoluble (§ 140. II. a.)

4. Sans déchirer le filtre, on fait passer le précipité dans une capsule avec la fiole à jet : on fait bouillir à plusieurs reprises avec une solution concentrée de carbonate de soude, en filtrant chaque fois à travers un filtre placé dans un entonnoir entouré d'eau chaude, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que toute la silice hydratée soit dissoute (jusqu'à ce que quelques gouttes du liquide chauffées avec une solution de sel ammoniac restent limpides) : on lave ensuite le résidu. On précipite la silice de la solution alcaline suivant le § 140. II. a. Le résidu insoluble dans le carbonate de soude est formé par du sable quartzeux et des silicates non désagrégés. On le fait passer dans une capsule en platine, on y ajoute les cendres du filtre, on évapore l'eau de façon à n'en presque plus laisser, on ajoute après refroidissement de l'acide sulfurique concentré, et l'on chauffe. Les bases se dissolvent et la silice, qui en est séparée, peut encore être enlevée par le traitement du résidu par le carbonate de soude dissous : on la sépare ainsi du sable quartzeux. Dans la dissolution sulfurique on pourra doser l'alumine, le peroxyde de fer, etc. Si le traitement par l'acide sulfurique en vase ouvert ne donnait pas de résultat, il faudrait opérer en tube scellé (page 392. e.).

5. On fait 500 C.C. avec la dissolution chlorhydrique obtenue en 3. Dans 250 C.C. on dose l'acide sulfurique (*); la potasse, la soude (§ 209. 4) : dans les 250 autres C.C. on détermine le peroxyde de fer (celui de manganèse) et l'alumine par des précipitations répétées par l'ammoniaque (§ 235. I. c.). Avec ce dernier liquide filtré on fait encore 500 C.C., dont on prend la moitié (250 C.C.) pour doser la chaux et la magnésie (§ 154. 6).

(*) Les ciments en renferment souvent. Voir le travail de W. Michaelis sur « les mortiers hydrauliques et en particulier le ciment de Portland », 1869.

8. Composés d'aluminium.

A. ARGILES. (Voir Composés du silicium § 235.)

B. SULFATE D'ALUMINE.

§ 236.

Je parle ici du sulfate d'alumine, parce que maintenant on le prépare en grand suivant différents procédés (surtout dans ces derniers temps par la combinaison directe de l'acide sulfurique avec l'hydrate d'alumine obtenu à l'aide de la cryolithe ou de la bauxite). Il se présente le plus souvent en forme de tablettes cristallines, à proportion d'eau variable et avec des degrés de pureté différents, de sorte qu'il doit être souvent soumis à des essais de laboratoire.

1. On ne peut pas mesurer la quantité d'eau, qui s'élève à 40 ou 50 pour 100, en chauffant directement, parce que l'eau qui est chassée ainsi a toujours une réaction acide. Aussi, si l'on veut doser l'eau par la simple perte de poids, il faut calciner le sulfate d'alumine (environ 0,5 gr.) avec de l'oxyde de plomb pur (§ 35. β.) — On peut obtenir l'eau directement en chauffant au rouge le sulfate d'alumine avec du carbonate de soude bien exempt d'eau (§ 225. I.). Il faut remarquer que par l'un ou l'autre des procédés on a, outre l'eau de cristallisation, celle qui se peut trouver dans des sulfates acides alcalins ou dans l'hydrate d'acide sulfurique.

2. On dissout environ 12 gr. dans l'eau. S'il y a un *résidu insoluble*, on le sépare par filtration, on le lave, on le calcine et on le pèse. Quant à la dissolution, on en fait 500 C.C.

3. On étend 150 C.C. de la solution, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, et l'on précipite à chaud avec du chlorure de baryum, que l'on a soin d'ajouter à peine en excès. (§ 132. 1.). Le précipité de sulfate de baryte donne la quantité totale d'*acide sulfurique*.

4. Dans le liquide filtré obtenu en 3., on précipite d'abord par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque l'alumine et l'excès de chlorure de baryum, et dans le liquide filtré on aura les chlorures alcalins purs (§ 225. II. e.) et l'on y cherche éventuellement la *potasse*. En général les préparations que l'on rencontre dans le commerce ne renferment que de la *soude*.

5. Dans 100 C.C. de la dissolution 2. on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque, on précipite avec l'ammoniaque (§ 105. a.), on redissout dans l'acide chlorhydrique chaud le précipité légèrement lavé et on reprécipite la dissolution étendue avec de l'ammoniaque. Le précipité bien lavé et calciné donne la quantité d'*alumine* avec quelquefois une petite proportion de *peroxyde de fer*.

6. Dans une lessive chaude et moyennement concentrée de potasse ou de soude, on verse peu à peu 200 C.C. de la dissolution obtenue en 3. S'il le faut, on augmente la quantité de lessive de façon à redissoudre le précipité d'hydrate d'alumine. Après avoir chauffé assez longtemps, il reste en

général un léger précipité non dissous. On étend d'eau, on filtre, on lave, on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique chaud, on chauffe, on précipite avec l'ammoniaque, on chauffe jusqu'à ce que le liquide n'ait plus qu'une faible réaction alcaline, on filtre, et dans le liquide filtré on dose de petites quantités de *chaux* et de *magnésie*, s'il y en a. Le précipité, qui la plupart du temps garde un peu d'alumine, donnera le *peroxyde de fer* suivant le § 160. A. 2.

7. On calcule toutes les bases à l'état de sulfates neutres : $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^5$ — $\text{Fe}^2\text{O}, 3\text{SO}^5$ — NaOSO^5 — etc. : on retranche l'acide sulfurique contenu dans ces sels de la quantité totale trouvée en 3. et en général il y a un léger reste que l'on considère alors comme formant des sulfates acides avec les alcalis, en cas où l'on aurait trouvé de ceux-ci : s'il n'y avait pas d'alcalis, on regarderait cet excès d'acide sulfurique comme représentant l'hydrate renfermé dans le produit. Si l'on voulait comme contrôle doser acidimétriquement la quantité d'acide sulfurique capable de neutraliser les alcalis (savoir celui uni à l'alumine et au peroxyde de fer, ainsi que celui libre ou transformant les sulfates alcalins neutres en sulfates acides), il faudrait procéder comme il est indiqué page 799 c.

9. Combinaisons du silicium.

A. ANALYSE DES SILICATES NATURELS ET EN PARTICULIER DES SILICATES MÉLANGÉS (*).

§ 237.

Nous avons indiqué au § 140. II. a. l'analyse des silicates complètement décomposables par les acides et au § 140. II. b. celle des silicates non décomposables : nous n'aurons ici qu'à ajouter quelques observations se rapportant surtout à l'analyse des silicates mélangés, c'est-à-dire, formés par les deux espèces désignées plus haut (tels que les phonolithes, les argiles schisteuses, les basaltes, etc.).

1. On prépare un essai en poudre fine, bien homogène, séchée à l'air, et on y dose l'*humidité*, en en séchant de 1 à 2 gr. à 120° jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de variations de poids.

2. Puis à la manière ordinaire, on traite à une douce chaleur un nouvel essai de la substance simplement séchée à l'air par l'acide chlorhydrique de concentration moyenne, on évapore à siccité au bain-marie, on humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'eau et l'on filtre. — Plus souvent il vaut mieux laisser la poudre digérer plusieurs jours à une douce chaleur avec de l'acide chlorhydrique étendu (environ à 15 pour 100) et ensuite filtrer, sans aucune autre préparation. Quant au mode de décomposition à choisir, et quant à dire si le moyen indiqué ici et appliqué pour la première fois par *Gmelin* à l'analyse des phonolithes est surtout le meilleur, cela dépend de la nature des minéraux mélangés. Plus l'une des parties du mélange est facilement décomposable, plus l'autre

(*) Voir le *Traité d'analyse qualitative* du § 205 au § 208. Il est indispensable de faire précéder l'analyse quantitative d'une analyse qualitative complète.

l'est difficilement, plus par différents essais on trouve de constance entre la quantité attaquée et la quantité non attaquée, et moins par conséquent la partie restant non dissoute est attaquée par un traitement ultérieur par l'acide chlorhydrique, plus on pourra avec certitude employer le second procédé de décomposition indiqué plus haut.

On obtient donc de cette façon :

a. Une *solution chlorhydrique* dans laquelle se trouvent à l'état de chlorures les bases des silicates décomposés, avec une plus ou moins grande proportion de silice, suivant les circonstances. Ces bases seront séparées et pesées d'après les méthodes données au 5^e chapitre, après s'il le faut une séparation préalable de la silice (§ 140. II. a.).

b. Un *résidu insoluble*, qui avec les silicates non attaqués contient de la silice éliminée des silicates décomposés.

Après l'avoir bien lavé avec de l'eau, à laquelle on fera bien d'ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on l'introduit encore humide et par petites portions dans une capsule en platine, contenant une dissolution bouillante de carbonate de soude bien exempt de silice : on maintient quelque temps en ébullition et l'on filtre chaque fois bien chaud (en employant un entonnoir à eau chaude) à travers un filtre pesé. A la fin on fait passer avec la fiole à jet le reste du résidu dans la capsule. Si cette dernière opération ne marchait pas à souhait, on incinérerait le filtre séché, on mettrait les cendres dans la capsule et l'on ferait encore bouillir avec le carbonate de soude, jusqu'à ce que quelques gouttes du dernier liquide filtré chauffées avec une dissolution de sel ammoniac restent limpides. On lave d'abord le résidu non dissous avec de l'eau chaude, puis, pour être certain d'avoir enlevé toute trace de carbonate de soude, avec de l'eau légèrement acidulée par de l'acide chlorhydrique et enfin avec de l'eau pure.

La liqueur alcaline est acidifiée par l'acide chlorhydrique et l'on y dose d'après le § 140. II. a. la silice provenant des silicates décomposés par les acides. Quant au silicate non dissous, on le sèche à 120° et on le pèse. En retranchant ce dernier poids et celui de l'humidité du poids de la substance sur lequel on a opéré, on a la quantité du silicate décomposé sec.— On opère alors avec les silicates non dissous comme il est dit au § 140. II. b.

3. Il n'est pas rare que les silicates desséchés à 120° renferment encore de l'eau. Pour doser celle-ci, on chauffe au rouge l'essai pesé des silicates mélangés chauffés à 120° (voir 1.) dans un creuset de platine, ou, en présence du charbon ou du protoxyde de fer, dans un tube à travers lequel on fait passer un courant d'air sec pour conduire la vapeur d'eau éliminée dans un tube à chlorure de calcium pesé. — Pour savoir si cette eau appartient aux silicates décomposables par l'acide chlorhydrique ou aux silicates indécomposables, on calcine de la même façon un essai séché à 120° des silicates non décomposables. Si par exemple un mélange de silicates était formé de 50 pour 100 de minéral décomposable et 50 pour 100 de minéral non décomposable, et que ce dernier fût formé de 47 parties de substance anhydre avec 3 pour 100 d'eau, le dosage de l'eau du mélange des silicates donnerait 3 pour 100, celui des silicates non décomposés 6 pour 100, et comme le rapport 3 : 6 est le même que celui des silicates

non décomposés (50 pour 100) au mélange (100 pour 100), on en conclura que par la calcination les silicates décomposés n'ont pas donné d'eau.

Si la vapeur d'eau, qui se dégage, a une réaction acide produite par de l'acide *chlorhydrique* ou du *fluorure de silicium*, on mélange la substance réduite en poudre fine avec du carbonate de soude anhydre, on chauffe au rouge dans un courant d'air sec, et l'on arrête l'eau dans un tube à chlorure de calcium pesé (§ 26.) — *E. Ludwig* (*) et *L. Sipoez* (**) ont étudié la manière dont il convenait le mieux d'opérer pour faire ce dosage de l'eau dans les silicates. Le premier calcine le mélange dans un tube de platine présentant un renflement, le dernier dans une nacelle en platine. *Sipoez* recommande de chauffer assez fort 4 parties de carbonate sodico-potassique dans un creuset de platine, de laisser refroidir à 50 ou 60°, puis de mêler intimement avec un fil de platine le silicate (1 partie) pesé, en poudre et sec. On place le mélange dans une assez grande nacelle en platine et on lave le creuset avec un peu de carbonate double de potasse et de soude. La nacelle fermée avec un couvercle est glissée dans un tube en porcelaine vernissé à l'intérieur, de 40 centimètres de long et 17 millimètres de diamètre intérieur et que l'on chauffe entre 120° et 150° au bain d'air pendant une heure. Pendant ce temps on adapte d'un côté un gazomètre, en interposant un tube à chaux sodée et un tube à acide sulfurique, de l'autre côté un tube à chlorure de calcium et l'on fait passer un courant d'air un peu rapide. Lorsque de cette façon on a chassé toute trace d'humidité, on place le tube dans un fourneau à analyse organique, de façon que les flammes touchent directement le tube, on remplace le tube à chlorure de calcium par un tube en U contenant des perles de verre mouillées avec de l'acide sulfurique pur. On règle le courant de gaz et l'on chauffe peu à peu jusqu'au rouge faible, que l'on maintient pendant une demi-heure.

Suivant *Sainte-Claire-Deville* et *Fouqué* (***), on peut en général, dans les silicates renfermant des fluorures, éliminer l'eau exempte de composés fluorés, en chauffant convenablement au rouge, parce que les fluorures ne sont chassés qu'à une température bien supérieure à celle à laquelle l'eau se dégage. Dans ce cas, au rouge vif le fluor sort soit à l'état de fluorure alcalin, soit sous forme de fluorure de silicium.

4. Parfois la partie du silicate non décomposée par l'acide chlorhydrique renferme des *matières organiques carbonnées*. Dans ce cas, ce qu'il y a de plus sûr c'est de traiter une partie du résidu par un courant d'oxygène et de peser l'acide carbonique formé (§ 178). — Suivant *Delesse*, dans cette matière organique mélangée aux silicates il y aurait toujours ou au moins le plus souvent des traces d'azote.

5. Très fréquemment ces silicates renferment à l'état de mélange d'autres minéraux (fer magnétique, pyrite, apatite, carbonate de chaux, etc.) qui peuvent parfois être reconnus à l'œil nu, ou à la loupe, mais qui parfois aussi ne le peuvent pas. Il n'est guère possible d'indiquer une marche générale à suivre, qui puisse s'appliquer à ces cas particulier : je ferai remarquer

(*) « Recherches sur la constitution chimique de la pyrosmalithe. » — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVII, 206.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVII, 206.

(***) *Compt. rend.*, XXXVII, 317.

seulement que l'on fera bien, avant d'attaquer par l'acide chlorhydrique, de traiter par l'acide acétique. On pourra par là séparer sans peine les carbonates alcalino-terreux. On pourrait citer, comme exemple d'une analyse complète de ce genre, le travail fait par *Dollfuss* et *Neubauer* (*) sur la wollastonite de Nassau.

6. S'il y a des sulfures dans les silicates, on dose le soufre suivant l'une des méthodes indiquées au § 148. II. A., soit par la voie sèche, soit, ce qui est en général préférable, par la voie humide, ou bien encore par la méthode de *Carius* (page 655). Dans les procédés par voie humide il ne faut pas oublier que s'il y a de la baryte, de la strontiane ou de l'oxyde de plomb, une partie de l'acide sulfurique formé se trouve dans le résidu insoluble; en fondant avec un carbonate et un azotate alcalin cela n'arrive pas. — Si en même temps que des sulfures, les silicates renferment un sulfate, on dose son acide sulfurique en faisant bouillir suffisamment longtemps un essai particulier du silicate avec une solution de carbonate de potasse ou de soude: on filtre et on précipite avec le chlorure de baryum l'acide sulfurique dans le liquide filtré acidulé. En retranchant l'acide ici trouvé de la totalité de celui donné après le traitement par les agents oxydants, on aura celui fourni par le soufre des sulfures. — Dans certains cas, pour doser l'acide sulfurique dans les sulfates, il vaut mieux faire bouillir avec l'acide chlorhydrique qu'avec le carbonate de soude.

7. Le fer, qui ne manque presque jamais dans les silicates, peut s'y trouver à l'état de protoxyde, ou à l'état de peroxyde, ou bien à ces deux degrés d'oxydation. Comme il importe beaucoup, pour la connaissance de la constitution d'un minéral, de savoir doser le fer sous ces divers états, la solution de cette question, entourée de difficultés quand il s'agit surtout du dosage du protoxyde de fer dans les silicates, a été l'objet de nombreux travaux. Je ferai à ce sujet les remarques suivantes :

a. La méthode de *Hermann*, désagrégation du minéral par fusion avec du borax dans un courant d'acide carbonique, donne une proportion de protoxyde de fer trop forte: il ne faut pas l'employer (*Rammelsberg* **, *Suida* ***).

b. Dans beaucoup de cas on arrive au but en chauffant l'essai en tube scellé avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique (page 595. e.), et dans la dissolution on dose volumétriquement le protoxyde de fer avec le chromate ou le permanganate de potasse ou le peroxyde avec le protochlorure d'étain.

c. Dans le cas où le procédé b. ne conduirait pas au but, ou en général dans tous les cas, on pourrait avoir une dissolution convenable pour doser par liqueur titrée le protoxyde ou le peroxyde de fer, en attaquant la substance par un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique ou d'acide fluorhydrique et d'acide chlorhydrique. Assez souvent un simple traitement en vase ouvert, mais non au contact de l'air, est suffisant (page 229 ****). Si l'acide fluorhydrique contenait des substances réductrices

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXV, 195.

(**) *Zeitschr. der deutsch. Geologischen Gesellschaft.*, 1872, 69.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVII, 212.

(****) Pour les appareils, voir *Cooke*, *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 98; — *JWilbur* u.

(de l'acide arsénieux (*C. Jéhn* *), de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux, etc.), il faudrait lui ajouter du permanganate de potasse et le redistiller dans une petite cornue en platine (*E. Ludwig*). Pour éviter cette opération, *Dolter* (**), après la désagrégation par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique dans une atmosphère d'acide carbonique, évapore, avant de titrer, l'acide fluorhydrique et les composés sulfurés réducteurs qui s'y trouvent. Cependant cela n'élimine pas toutes les causes d'erreur, car ces substances réductrices, que renferme l'acide fluorhydrique, agissent déjà sur le peroxyde de fer pendant la dissolution.

Pour les silicates très difficilement décomposables, on les réduit en poudre très fine et on les chauffe avec de l'acide fluorhydrique *pur* et de l'acide sulfurique moyennant étendu dans des tubes scellés en verre de Bohême à potasse. Pour avoir des résultats tout à fait exacts, *Suida* (***) recommande de traiter, en même temps qu'on fait l'analyse, par une quantité égale du même acide fluorhydrique et acide sulfurique un bout du même tube de verre et de retrancher de la quantité de permanganate employée dans l'analyse celle nécessaire pour colorer le dernier liquide.

8. Si les silicates renferment de petites quantités d'*acide titanique*, comme cela arrive fréquemment, il faut faire bien attention de ne pas le laisser échapper à l'analyse.

Si l'on a séparé la silice par évaporation avec de l'acide chlorhydrique, soit que l'on ait décomposé le silicate par l'acide chlorhydrique, soit qu'on l'ait préalablement désagrégé avec les carbonates alcalins, en général l'acide titanique se trouve partie dans la silice, partie dans la solution chlorhydrique.

Pour savoir si la silice renferme de l'acide titanique, on la redissout dans une capsule de platine avec de l'acide fluorhydrique et un peu d'acide sulfurique, on évapore, on fond le résidu qui peut rester avec du bisulfate de potasse, on dissout dans l'eau froide, on filtre s'il le faut et l'on sépare de la solution sulfurique l'acide titanique d'après le procédé donné au § 107.

Le plus souvent la majeure partie de l'acide titanique se trouve dans la solution chlorhydrique, séparée par filtration de l'acide silicique. Il se précipite avec le peroxyde de fer et l'alumine quand on traite la liqueur par l'ammoniaque (§ 161. 4.). Dans ce précipité on peut mesurer l'acide titanique en le chauffant au rouge dans un courant d'hydrogène, enlevant le fer réduit par digestion dans l'acide azotique étendu (page 493, 7. a.), fondant le résidu avec du bisulfate de potasse, reprenant la masse fondue par l'eau froide et précipitant l'acide titanique par l'ébullition (§ 107.). — On peut aussi fondre de suite avec le bisulfate de potasse le précipité formé de peroxyde de fer, d'alumine, d'acide titanique, dissoudre la masse fondue dans l'eau froide, neutraliser exactement la liqueur avec du carbonate de soude et l'étendre d'eau de façon que 50 C. C. renferment au plus 0,1 gr. des oxydes. On ajoute alors à froid un léger excès d'hyposulfite de soude, et l'on attend que le liquide, qui s'était d'abord coloré en violet,

Whittlesey, *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 98; — *A. R. Leeds*, *Zeitschr. f. analyt. Chem.* XVI, 325; — *Dolter*, *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 53.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 176.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 53.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVII, 213.

soit redevenu tout à fait incolore et que par là tout le peroxyde de fer soit réduit en protoxyde : on chauffe à l'ébullition, que l'on maintient jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux ; on filtre, on lave le précipité avec de l'eau bouillante, on le sèche, on le calcine dans un creuset en porcelaine d'abord fermé et jusqu'au rouge faible pour chasser le soufre, puis fortement au contact de l'air. On obtient ainsi l'alumine (*Chancel* *) avec l'acide titanique (*A. Stromeyer* **) exempts de peroxyde de fer et on les sépare par le moyen indiqué plus haut. Dans la précipitation de l'acide titanique par l'ébullition de la dissolution sulfurique, il faut faire bien attention (voir § 107), sans quoi tout l'acide ne serait pas précipité (voir *Riley* ***). Pour être certain de précipiter de l'acide titanique pur par l'ébullition d'une liqueur contenant du fer, *G. Streit* et *B. Franz* (****) ajoutent un volume à peu près égal d'acide acétique.

9. Si les silicates renferment de l'acide borique, on peut le doser d'après la méthode donnée à la page 557. b. On pourra aussi procéder, comme l'a indiqué *Ditte* (****), en séparant l'acide borique à l'état de borate de chaux, qu'on fait cristalliser dans un mélange fondu de chlorure de calcium, chlorure de sodium et chlorure de potassium. (Voir les Additions.)

10. Le dosage du *chlore*, du *fluor*, de l'acide phosphorique dans les silicates a été indiqué dans les § 166 et 167.

11. Au nombre des silicates les plus compliqués à analyser, il faut compter les *météorites*, dans lesquels il y a, au milieu d'une masse de silicates, des métaux libres, des sulfures, des phosphures, des carbures métalliques, ainsi que du fer chromé. Leur analyse se présente rarement et je recommande, si l'on a à les étudier, le travail fait par *W. Pillitz* (*****) sur le météorite de *Zsadanyer*.

12. L'analyse de l'*outremer* présente aussi des difficultés. Pour le meilleur moyen à employer je renvoie au travail de *Rheinholdt Hoffmann* (*****)).

13. Si un silicate, inattaquable par les acides, renferme du *quartz*, et si l'on doit déterminer la proportion de ce dernier, on procédera d'après une des méthodes données au § 238. II. f.

Pour analyser les argiles on suit une marche que nous allons donner, un peu différente de celle que nous venons d'indiquer pour les silicates.

B. ANALYSE DES ARGILES.

§ 238.

Les argiles proviennent de la désagrégation, c'est-à-dire de la séparation mécanique et de la décomposition chimique des roches renfermant des silicates alumineux et en particulier des feldspaths et des schistes argi-

(*) *Compt. rend.*, XLVI, 987.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXIII, 127.

(***) *Journ. of the Chem. Soc.*, XV, 311. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 70.

(****) *Journ. f. pract. Chem.*, CVIII, 65. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 388.

(*****) *Ann. de chimie, et de physique* (5^e série) IV, 549.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 58.

(*****) « Sur l'outremer », 1873. — *Wagner's Jahresb.*, 1873, 378.

leux. Lorsqu'elles sont encore en place, ce sont ordinairement des mélanges d'argile proprement dite avec du sable quartzeux ou du sable feldspathique, etc., et elles renferment aussi de la silice qu'on peut enlever par ébullition avec une solution de carbonate de soude. — Mais si les argiles ne sont plus dans leur lieu d'origine, si elles ont été remaniées et transportées par les eaux, elles ne sont plus pures et renferment à l'état de mélanges différentes autres substances minérales et en général aussi des matières organiques.

Comme au point de vue des usages auxquels on destine l'argile, il est important non seulement de connaître sa composition chimique, mais aussi de savoir quelles sont les parties qu'on en peut séparer mécaniquement, il sera bon de faire précéder l'analyse chimique d'une sorte d'analyse mécanique (*).

I. Analyse mécanique.

Par l'analyse mécanique on arrive à déterminer les proportions de sable grossier (gravier), de sable impalpable (sorte de poussière) et des éléments limoneux les plus fins (argile), dont le mélange constitue l'argile naturelle.

On s'est occupé beaucoup dans ces derniers temps de cette analyse mécanique. Les appareils dont on fait usage ont été perfectionnés et la séparation mécanique des éléments de l'argile a été plus précisée. On regarde comme le meilleur appareil celui de *Schæne* (**), qui est une modification de celui de *W. Schütze* (***). En outre *Seeger* (****) a précisé davantage la dénomination des éléments de l'argile mécaniquement séparables : ainsi on appelle : Sable grossier, tous les grains au-dessus de 0,20 mm. — Sable, ceux entre 0,04 et 0,20 mm. — Poussière, de 0,020 à 0,040. — Boue, de 0,01 à 0,02, et enfin *Argile*, tout ce qui est plus fin.

Malgré ces perfectionnements on n'atteint encore que bien imparfaitement le but qu'on se propose en faisant les analyses mécaniques des argiles. Ainsi la poussière de l'argile de Senttenber, obtenue par *Seeger* (****) avec l'appareil de *Schæne*, donna encore 9,3 pour 100 d'argile et l'on en trouva jusqu'à 25,72 pour 100 dans la poussière retirée de la même façon de l'argile d'Andennes.

Je crois ne pouvoir mieux faire que de conseiller à ceux qui voudraient se livrer à ce genre de travail de consulter les ouvrages que j'ai cités et aussi surtout le remarquable mémoire de *Charles Bischof* « sur les argiles réfractaires, etc. (*****). »

Pour avoir une idée générale de la constitution de l'argile, il suffit en général de la soumettre à un simple débouillage, comme je l'ai indiqué dans mon mémoire sur les argiles de Nassau et que je vais décrire.

(*) Voir le travail de *Frésenius* : « Recherches sur les principales argiles du Nassau ». *Journ. f. prakt. Chem.*, LVII, 65.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 29.

(***) Notice sur la fabrication des tuiles, etc., 1872, 188.

(****) Notice sur la fabrication des tuiles, 9, 397.

(*****) Notice sur la fabrication des tuiles, 1873, 09.

(*****) Leipzig. Imp. Quandt et H. andel, 1876.

On se sert pour cela de l'appareil fort simple qu'a employé *Fr. Schulze* (*) pour l'analyse mécanique des terres. Je décrirai plus loin, à propos de l'analyse des sols, l'appareil plus parfait mais plus compliqué de *Schæne*.

Pour opérer comme l'a fait *Schulze*, il faut :

a. Un verre, de la forme d'une grande flûte à champagne, sur le bord duquel on a mastiqué un anneau en laiton de 15 m.m. de large, portant sur un côté un bec pour permettre l'écoulement. La hauteur intérieure du verre depuis le fond jusqu'au bord supérieur de l'anneau est de 20 centim. et le diamètre supérieur de 7 centim.

b. Un tube à entonnoir, dont l'entonnoir a 5 centim. de diamètre, et le tube 40 centim. de long et 7 m.m. de diamètre intérieur. Il est étiré de façon à n'avoir qu'une ouverture de 1,5^{mm}.

c. Un grand flacon d'une capacité d'environ 10 litres au moins avec une tubulure inférieure fermée par un robinet. On fera bien de le prendre en zinc. On le place sur un support que l'on peut élever ou abaisser à volonté. Au robinet on suspend le tube à entonnoir au moyen d'une ficelle, de façon que l'ouverture du robinet soit au-dessus de l'entonnoir.

d. Une capsule ou un grand vase à précipités pour recueillir le liquide décanté.

On pulvérise 30 gram. d'argile desséchée à l'air, on la fait bouillir avec deux ou trois fois son volume d'eau pendant une heure dans une capsule en porcelaine, en remuant légèrement avec un pilon, pour opérer aussi complètement que possible la désagrégation complète des parties. Après refroidissement on verse dans le vase à débourber le contenu de la capsule et l'eau de lavage : on ouvre un peu le robinet du réservoir d'eau et pendant qu'un filet d'eau coule par le tube à entonnoir, on plonge celui-ci dans le vase à débourber. En élevant ou abaissant le réservoir d'eau on fait en sorte que la pointe du tube ne soit qu'à quelques millimètres du fond du vase, et en tournant convenablement le robinet, on fait en sorte que l'eau se maintienne à peu près à la moitié de l'entonnoir du tube. Dans ce cas la pression est d'environ 20 centim. (différence des niveaux dans l'entonnoir et le vase à débourber).

Le courant d'eau met l'argile en suspension dans le liquide, mais il n'y a que les parties les plus fines qui arrivent jusqu'au bord du vase et s'échappent avec l'eau par l'échancrure latérale, tandis que le sable grossier reste dans le vase à débourber. Lorsque l'eau coule claire, on ferme le robinet, on retire le vase à débourber, on décante rapidement dans une capsule le liquide encore un peu trouble et, au moyen de la fiole à jet, on fait tomber dans une petite capsule le gravier que l'on sèche, que l'on calcine au rouge et que l'on pèse.

On laisse reposer au moins 6 heures la capsule ou le vase à précipités dans lequel se trouve le liquide trouble, on décante le liquide clair ou encore un peu trouble et l'on fait tomber dans le vase à débourber le dépôt qui ne renferme plus guère que du sable fin. On renouvelle l'opération du débourbage comme la première fois, avec cette différence qu'au lieu de faire couler l'eau en filet continu, on ne la laisse tomber que goutte à goutte le

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, XLVII, 211.

long des parois de l'entonnoir, de façon que le niveau de l'eau dans le tube ne soit guère qu'à 3 centim. au-dessus du niveau extérieur. — On prolonge l'opération jusqu'à ce que l'eau coule claire, ce qui n'arrive guère qu'au bout de 3 ou 4 heures. Avec le sable qui reste on opère comme avec le gravier.

On chauffe au rouge un nouvel essai de l'argile desséchée à l'air, pour connaître la quantité d'eau et l'on obtient par différence la quantité des parties les plus fines enlevées par l'eau (l'argile proprement dite). C'est ainsi que j'ai obtenu les résultats suivants avec l'argile maigre de Hillscheid et avec l'argile grasse d'Ebernhahn.

	Argile de Hillscheid.	Argile d'Ebernhahn.
Gravier,	24,68	6,66
Sable,	11,29	9,66
Argile,	57,82	74,82
Eau,	6,21	8,86
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

II. Analyse chimique.

L'analyse quantitative devra toujours être précédée d'une *analyse qualitative*, qui aura surtout pour but de savoir : d'une part, quelles sont les substances qui se trouvent dans l'eau, éclaircie par un long dépôt, provenant de l'ébullition de l'argile avec de l'eau (chlorure de sodium, chlorhydrate d'ammoniaque, sulfate de chaux, sulfate de protoxyde de fer, matières organiques, etc.) ; et d'autre part les élémens dissous à une douce chaleur par l'action de l'acide chlorhydrique très étendu (carbonate de chaux, carbonate de magnésie, protoxyde de fer, phosphate, etc.). L'analyse *quantitative* peut se faire soit sur l'argile telle quelle, ou bien, suivant les circonstances, après l'avoir débarrassée des carbonates alcalino-terreux par un acide faible (acide acétique ou acide chlorhydrique très étendu), ou aussi après l'avoir débarrassée du gravier par l'action mécanique de l'eau.

Première méthode.

a. On réduit l'argile desséchée à l'air en poudre aussi fine que possible et on la met dans des tubes à essais qu'on puisse fermer.

b. On en dessèche environ 2 gram. à 120° dans un creuset ou une petite capsule en platine jusqu'à ce que le poids soit constant. La perte de poids donne l'*humidité* : ensuite on chauffe au rouge d'abord faible, puis de plus en plus vif et pendant un temps assez long. La nouvelle perte de poids fait connaître l'eau fortement combinée (avec les éléments organiques et les composés volatils de l'argile, si elle en renferme).

c. On désagrège 1 à 2 gram. de l'argile desséchée à l'air avec le carbonate sodico-potassique et l'on opère exactement suivant le § 140. II. b. — L'acide *silicique*, après avoir été pesé, sera traité par un mélange de fluorhydrate d'ammoniaque et d'acide sulfurique. S'il reste un résidu non volatil,

il faudra le retrancher du poids de la silice impure. On fond alors ce résidu avec du bisulfate de potasse et dans la dissolution on dose l'acide titanique qui pourrait s'y trouver (§ 237. 8.) et parfois aussi un peu d'alumine.

d. A la dissolution chlorhydrique séparée par filtration de la silice on ajoute quelques gouttes d'acide azotique, on évapore de façon à chasser la plus grande partie des acides libres, on étend d'eau, on ajoute un excès de carbonate de baryte pur et on laisse digérer à froid pendant 24 heures, en remuant fréquemment : on filtre et par décantation d'abord, puis sur le filtre on lave le précipité formé par de l'hydrate d'alumine, de l'hydrate de peroxyde de fer et du carbonate de baryte. On redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique ; on précipite la baryte par l'acide sulfurique et l'on partage en deux parties égales (α . et β .) soit en poids, soit en volume, le liquide filtré réuni aux eaux de lavage.

α . On précipite avec l'ammoniaque, on décante, on filtre après avoir laissé reposer longtemps dans un endroit chaud, on lave complètement, on sèche, on chauffe au rouge (à la fin avec le chalumeau à gaz), on pèse, on multiplie par 2 et l'on a l'alumine plus l'oxyde de fer (*).

β . On concentre cette seconde partie du liquide ; on y dose le peroxyde de fer avec le protochlorure d'étain (page 244) ; ou bien on y ajoute du tartrate de potasse, de l'ammoniaque et du sulhydrat d'ammoniaque et l'on dose le fer à l'état de peroxyde (page 287) ; on multiplie par 2 la quantité de peroxyde de fer trouvée.

La quantité d'alumine est égale au résultat obtenu en α . et moins celui fourni par β . et éventuellement moins la petite quantité d'acide titanique et d'acide silicique que l'on a trouvée en α , et qu'il faudra naturellement multiplier aussi par 2.

Quant au liquide séparé par filtration du précipité formé par le carbonate de baryte, on y ajoute avec précaution et sans le concentrer préalablement de l'acide sulfurique (§ 132. 1.), on sépare le sulfate de baryte par filtration et on le lave jusqu'à ce que le liquide qui passe ne donne pas la réaction de l'acide sulfurique. On concentre le liquide étendu, mais pas assez cependant pour y déterminer le dépôt du sulfate de chaux, et l'on y dose la chaux et la magnésie suivant le § 154. 6. (36).

e. On traite 1 ou 2 gram. d'argile séchée à l'air, additionnés d'acide sulfurique, par une dissolution concentrée d'acide fluorhydrique (page 388) ou par l'acide fluorhydrique gazeux (page 389) ou par le fluorhydrate d'ammoniaque (page 390) — On reprend par l'acide chlorhydrique les sulfates obtenus par l'un ou l'autre de ces moyens. Si quelque chose reste non dissous, on laisse déposer, on décante le plus de liquide clair que l'on peut, et l'on soumet le résidu à un nouveau traitement par l'acide fluorhydrique ou le fluorure d'ammonium. A la dissolution chlorhydrique étendue on ajoute avec précaution du chlorure de baryum tant qu'il se forme un préci-

(*) Dans le précipité se trouve ordinairement la plus grande partie de l'acide titanique s'il y en a et on l'obtient en le traitant comme il est dit dans le paragraphe précédent (page 835) ; si en fondant avec le bisulfate de potasse et en traitant le produit par l'eau il reste un résidu insoluble, c'est un peu d'acide silicique. Ce dernier doit être floconneux : s'il n'en est ainsi, il faut encore traiter le résidu par le bisulfate, ou le désagrégier avec le carbonate de soude (§ 140. II. b.).

pité. puis, sans préalablement filtrer, du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque. On laisse déposer à froid, on filtre, on lave, on évapore la dissolution, on chauffe au rouge le résidu pour chasser les sels ammoniacaux, on reprend par l'eau, on fait bouillir avec un peu de lait de chaux pur pour éliminer la magnésie : dans le liquide filtré on précipite la chaux et un léger reste de baryte par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, etc., et l'on dose les alcalis suivant qu'il est dit à la page 750.

On connaît maintenant la composition de l'argile en bloc, mais si l'on veut déterminer encore combien de la silice trouvée est en combinaison avec les bases (A), combien à l'état d'acide silicique hydraté (B) et combien sous forme de sable quartzueux (C) ou encore de silicate mélangé de sable (sable feldspathique), il faut en outre faire les expériences suivantes.

f. On ajoute à une troisième portion (1 à 2 gram.) d'argile séchée à l'air une quantité notable d'acide sulfurique monohydraté pur additionné d'un peu d'eau : on chauffe pendant 10 à 12 heures de façon à chasser, mais cependant pas complètement, l'acide en excès. On laisse refroidir, on verse de l'eau en excès, on lave le résidu insoluble (A + B + sable), on le place encore humide dans une capsule en platine ou en porcelaine et on le traite par une dissolution bouillante de carbonate de soude (§ 237, 2. b.). En mesurant la silice passée dans la solution alcaline on aura (A + B). Après lavage, on calcine au rouge et l'on pèse le sable. — Si la somme du sable plus A + B est d'accord avec la quantité totale d'acide silicique trouvée en c., le sable est du sable quartzueux pur : si au contraire le résultat est plus grand, le sable n'est pas quartzueux pur, mais la poudre plus ou moins sableuse d'un silicate, par exemple du sable feldspathique, et alors il faut prendre pour C la différence entre la quantité totale de silice trouvée en c. et la quantité A + B. — Si l'on désire dans le dernier cas connaître encore plus exactement la composition du sable, il faut le soumettre à une analyse particulière. — On peut séparer le sable quartzueux des silicates qui y sont mélangés en chauffant en tube scellé avec un peu d'acide sulfurique étendu (page 392), ou bien en chauffant avec précaution avec de l'acide phosphorique concentré, qui, par une élévation graduelle de température, décompose d'abord les silicates en éliminant de la silice en gelée et n'attaque le quartz qu'à la fin (*Al. Müller**). Il faut régler le chauffage avec bien des précautions et atteindre 190° à 200°. *Muller* a disposé pour cela un fourneau particulier (**). *E. Laufer* (***) a démontré que le sable quartzueux était attaqué par l'acide phosphorique à chaud et jusqu'à quel degré.

g. Enfin pour savoir la quantité d'acide silicique qu'une solution bouillante de carbonate de soude peut enlever à l'argile (B) et que l'on peut alors regarder comme de la silice hydratée, on fait bouillir à plusieurs reprises avec la dissolution alcaline un poids un peu plus grand d'argile séchée à l'air et en évaporant la dissolution avec de l'acide chlorhydrique, on y dose l'acide silicique. A est alors égal à (A + B) — B.

h. Si les argiles contiennent des *substances organiques* ou des *sulfures*

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 431.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 463.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVII, 363.

en quantités que l'on puisse peser, on mesure les premières suivant le § 237. 4. et les seconds suivant le § 237. 6.

Seconde méthode.

Si la partie argileuse de l'argile est facilement attaquable par l'acide sulfurique, et si la partie sableuse est du sable quartzueux, l'analyse se simplifie beaucoup et s'opère alors de la façon suivante.

a. On fait comme dans la méthode précédente la préparation de l'argile, la dessiccation et le dosage de l'eau.

b. On décompose environ 2 gram. avec l'acide sulfurique, comme en f. dans la première méthode, on chasse par évaporation la presque totalité de l'excès d'acide sulfurique, on étend d'eau, on obtient par filtration l'acide silicique et le sable, que l'on sépare l'un de l'autre par la solution de carbonate de soude pour les mesurer séparément (§ 237. 4. b.)

c. Dans le liquide séparé en b. par filtration, on ajoute avec précaution, en évitant d'en mettre un excès notable, une dissolution d'azotate de plomb : au bout de quelques heures on filtre : dans le liquide filtré, réuni aux eaux de lavage, on élimine les dernières traces de plomb avec l'hydrogène sulfuré, on évapore le liquide dans une petite capsule et l'on traite le résidu suivant le § 161. 5. (118). La méthode indiquée ici est fort simplifiée par l'absence, presque générale, de manganèse dans les argiles.

10. Composés chromés.

FER CHROMÉ.

§ 239.

Le fer chromé est essentiellement formé d'oxyde de chrome et de protoxyde de fer; il arrive fréquemment qu'une partie du sesquioxyde de chrome est remplacé par du sesquioxyde de fer et de l'alumine et le protoxyde de fer par la magnésie. En outre les minerais de fer chromé sont souvent mélangés avec de l'acide silicique ou des silicates, de petites quantités de chaux, ou d'oxyde de manganèse, d'acide titanique, etc. — Leur teneur très variable en chrome rend leur analyse souvent nécessaire pour déterminer leur valeur. Les minerais de fer chromé sont loin d'être aussi faciles à désagréger que la plupart des autres minéraux : aussi beaucoup de chimistes ont-ils cherché le moyen le plus facile pour obtenir ce résultat. Comme les travaux faits dans cette voie sont très instructifs, je donnerai en note (*) la nomenclature des plus importants, faits dans ces derniers

(*) P. Hart. (*Journ. f. prakt. Chem.*, LXVII, 320.) — Calvert. (*Dingl. polyt. Journ.*, CXXV, 466.) — Ch. O'Neill. (*Chem. News*, 1862, n° 123-199. *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 497.) — Oudesluis. (*Chem. News*, 1862, n° 127-254. *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 498.) — T. S. Hunt. (*Sill. Am. Journ.* [2], V, 418.) — F. A. Gent. (*Chem. News*, 1862, n° 137-52. *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 498.) — Gibbs et P. C. Dubois. (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 401.) — F. W. Clarke. (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 463.) — J. Blodget Britton. (*Chem. News*, XXI, 266. *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 487.) — Fr. C. Philipps. (*Zeitschr. f. analyt.*

temps, et je me bornerai ici à indiquer les méthodes les meilleures et les plus simples. Elles permettent soit d'avoir seulement la proportion de chrome ou bien de doser tous les éléments.

Toutes les méthodes exigent d'abord que le minéral soit réduit en poudre réellement impalpable. Cette opération, de laquelle dépend essentiellement la réussite de l'analyse, exige beaucoup de patience et une certaine dextérité.

Pour faciliter le broyage dans le mortier d'agate, *Christomanos* recommande de chauffer peu de temps, mais très vigoureusement, sur un couvercle de platine, le minéral réduit en poudre grossière. Ensuite il faut par le tamisage séparer la poudre des grains encore un peu apparents et broyer ceux-ci de nouveau. — On ne peut pas employer le débourageage, parce que de cette façon l'essai ne serait plus aussi bien mélangé. En employant le procédé de *Christomanos* la poudre tamisée doit encore être chauffée avant la pesée. L'analyse porte donc sur la substance débarrassée d'eau.

I. Procédés de désagrégation.

a. *Méthode de J. Blodget Britton.* — On mélange le plus intimement possible 0,5 gramm. du minéral en poudre très fine avec 4 grammes d'un mélange de 1 partie de chlorate de potasse et 3 parties de chaux sodée: on chauffe le creuset de platine fermé pendant au moins une heure et demie au rouge vif. La masse non fondue se laisse facilement retirer du creuset et pulvériser. La désagrégation est complète. Si l'on élève la température en employant le chalumeau à gaz, la désagrégation est achevée au bout de vingt minutes (*Fels*). — Le produit obtenu renferme tout le chrome sous forme de chromate alcalin. Ce procédé, qui n'est qu'une modification de celui de *Calvert* (qui emploie l'azotate de potasse au lieu du chlorate), est simple, certain et très facile à mettre en pratique puisqu'il permet d'opérer dans un creuset de platine.

b. *Méthode de Kayser.* — On mélange une partie (environ 0,5 gramm.) de fer chromé en poudre avec 2 parties de carbonate de soude anhydre et 3 parties d'hydrate de chaux: on maintient ce mélange dans un creuset de platine ouvert en remuant fréquemment pendant environ une heure à la température du rouge vif fourni par le soufflet à gaz. Il en résulte une masse concrétée, qui cède facilement à l'eau chaude le chromate de soude formé. Lorsqu'on opère bien, le résidu ne renferme plus du tout de chrome.

c. *Méthode de Dittmar.* — On fond 2 parties de verre de borax avec 3 parties de carbonate sodico-potassique et l'on conserve ce fondant dans des vases fermés. Pour opérer la désagrégation, on fond dans un creuset

Chem., XII, 189.) — *F. H. Storer.* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 71.) — *F. E. Stoddart.* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 86.) — *R. Kayser.* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XV, 187.) — *H. Hager.* (*Untersuchungen*, 1, 163.) — *A. Christomanos.* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVII, 249.) — *E. F. Schmidt.* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVII, 314.) — *W. Dittmar.* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 126.) — *F. Fels.* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 498.) — *W. J. Sell.* (*Journ. of the Chem. Soc.*, 1879, juin, CLXXXIX, 293.)

de platine, sur un brûleur de Bunsen, 0,5 gram. du minerai en poudre fine avec 5 à 6 grammes du fondant. Au commencement on chauffe au rouge pendant environ cinq minutes le creuset fermé; puis on ouvre le creuset; on l'incline sur la flamme, on donne toute la chaleur que la lampe peut fournir et l'on remue le mélange avec un fil de platine, jusqu'à ce que le minerai soit complètement dissous. Alors pendant encore à peu près trois quarts d'heure on maintient la masse en fusion et au contact de l'air. Avec de l'eau chaude on extrait tout le chrome sous forme de chromate alcalin. — Si avec le brûleur *Bunsen* on ne pouvait pas porter le creuset au rouge vif, il faudrait employer le soufflet à gaz, pour être certain que la désagrégation est complète.

d. *Christomanos*, lorsqu'il s'agit de faire une analyse complète du minéral, emploie la méthode un peu modifiée de *Péligot* et *Clouet*. On mélange intimement de 0,3 à 0,5 gram. de fer chromé en poudre très fine avec 3 à 3,5 grammes de carbonate de soude pur et anhydre: on chauffe le mélange dans une petite capsule en platine munie de son couvercle, et cela pendant deux heures au moyen du soufflet à gaz, jusqu'à ce que tout soit en fusion. (En ajoutant un peu de salpêtre, environ 0,5 gram., on hâte l'opération, mais la capsule est fortement attaquée. Cette addition de salpêtre n'est pas à recommander.) La désagrégation est complète, mais cette nécessité de chauffer pendant deux heures sur le soufflet à gaz est ennuyeuse. La masse fondue contient tout le chrome en chromate alcalin.

e. Pour mesurer seulement la proportion de chrome, *Christomanos* mélange intimement dans un mortier de 0,3 à 0,5 gram. de fer chromé avec 4 grammes de soude caustique parfaitement desséchée et encore chaude et 1,7 à 2 grammes de magnésie calcinée: puis il chauffe le mélange dans un creuset en platine ou mieux en or pendant une heure avec un simple brûleur *Bunsen*, et en remuant souvent avec un fil de platine. La masse concrétée, bouillie avec de l'eau, abandonne son chrome dissous sous forme de chromate de soude.

f. Méthode de *T. S. Hunt* et *F. H. Genth*. — Dans un creuset de platine assez grand on fond environ 0,5 gram. de minerai en poudre avec 6 grammes de bisulfate de potasse et l'on chauffe pendant 15 minutes à une température dépassant à peine le point de fusion du bisulfate: on élève ensuite un peu la température de façon que le fond du creuset commence seulement à rougir et on laisse à cet état pendant 15 à 20 minutes. La masse fondue ne doit pas occuper plus de la moitié de la hauteur du creuset. Pendant cette période la masse est en fusion tranquille, il se dégage d'abondantes vapeurs d'hydrate d'acide sulfurique. Au bout de vingt minutes on chauffe plus fort pour chasser totalement le second équivalent d'acide sulfurique et même pour décomposer partiellement le sulfate de fer et celui de chrome. A la masse fondue on ajoute 3 grammes de carbonate de soude pur, on chauffe à la température de fusion et l'on ajoute peu à peu pendant une heure 5 grammes de salpêtre, en maintenant toujours au rouge faible et enfin pendant 15 minutes on porte au rouge vif. Tout le chrome est alors changé en chromate alcalin. L'opération est un peu fastidieuse, sans compter que le creuset de platine est attaqué, mais elle donne de bons résultats.

II. *Opération analytique.*

a. Dosage de tous les éléments.

Si l'on doit doser *tous* les éléments du fer chromé, on fait bien de choisir une des méthodes de désagrégation dans lesquelles on ne fait usage que de sels alcalins et en particulier, pour éviter aussi l'acide borique, la méthode d. ou f.— On traite le produit fondu refroidi par l'eau bouillante, on filtre à chaud et on lave la partie insoluble avec de l'eau bouillante; on fait digérer le résidu à chaud avec de l'acide chlorhydrique. S'il reste du minerai insoluble non désagrégé, il ne faudra pas le peser, mais le soumettre à une nouvelle désagrégation. Dans le liquide filtré alcalin, renfermant tout le chrome en chromate alcalin, on pourra trouver de petites quantités d'acide manganique, d'acide silicique, d'alumine et rarement de l'acide titanique. Pour les séparer on évapore la dissolution au bain-marie avec un excès d'azotate d'ammoniaque; on pousse presque à siccité jusqu'à ce que toute l'ammoniaque mise en liberté ait été chassée. En ajoutant de l'eau, la silice, l'acide titanique, l'alumine et l'oxyde de manganèse restent insolubles. On filtre: on ajoute au liquide filtré un excès d'acide sulfureux pour réduire l'acide chromique en oxyde de chrome, on chauffe avec précaution jusqu'à l'ébullition. Il vaut mieux opérer dans une capsule en platine; si l'on n'en a pas, on en prendra une en porcelaine, mais l'on ne fera pas usage d'un vase en verre. Au liquide bouillant on ajoute un léger excès d'ammoniaque pure, surtout exempte d'acide silicique et l'on fait bouillir quelques minutes. On lave l'hydrate de sesquioxyde de chrome précipité en le faisant bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau et en décantant le liquide à travers un filtre, et cela jusqu'à ce que l'eau filtrée ne donne plus la réaction de l'acide sulfurique. Le précipité séché et calciné au rouge peut contenir encore un peu de chromate alcalin. On ne le pèse donc pas encore, mais on le fait bouillir avec un peu d'eau, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfureux, puis de l'ammoniaque, on filtre de nouveau, on lave, on sèche, on calcine au rouge et alors on pèse le sesquioxyde de chrome maintenant tout à fait pur (*F. A. Genth* *).

Quant à ce qui se trouve dans la solution chlorhydrique, ainsi que les corps séparés par le traitement par l'azotate d'ammoniaque, on les soumet à l'analyse d'après les procédés ordinaires.

Christomanos (**) s'est aussi occupé d'une façon fort heureuse de l'analyse complète du fer chromé. Voici la manière dont il recommande d'opérer. On prépare la désagrégation suivante I. d. Un peu avant le refroidissement on plonge le creuset avec son contenu et son couvercle dans une capsule un peu profonde contenant 300 à 400 centimètres cubes d'eau bouillante. La désagrégation de la matière se fait rapidement. Au bout de cinq minutes on retire le creuset et son couvercle, on détache les parties de la substance restées adhérentes et avec la fiole à jet, remplie

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 498.(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVII, 219.

d'eau chaude, on les fait tomber dans la capsule. Dans le creuset on met un peu d'acide chlorhydrique et on le laisse un instant de côté.

Pendant cinq à dix minutes on fait bouillir l'eau de la capsule jusqu'à ce que la couleur du liquide, tout d'abord brun rouille, verte ou vert-bleu par suite de la présence de manganate et de ferrate de soude, soit devenue jaune pur et intense. Ce point atteint, on filtre avec un filtre à succion, on lave complètement le précipité avec de l'eau chaude; par un rapide passage de l'air à travers sa masse on le sèche assez pour pouvoir le retirer facilement du filtre. Puis on le traite, avec les cendres du filtre, par l'acide chlorhydrique et on ajoute l'acide chlorhydrique qui est dans le creuset: au bain-marie on évapore à siccité après addition de quelques gouttes d'acide azotique, on humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique, on évapore encore une fois à siccité comme tout à l'heure, on traite par l'acide chlorhydrique puis par l'eau, on sépare la silice et enfin on dose le fer, la chaux, la magnésie par les méthodes ordinaires. — Si la silice ne se dissolvait pas totalement dans la solution bouillante de carbonate de soude, il faudrait encore désagréger le résidu formé de fer chromé non attaqué.

Dans la *dissolution jaune* obtenue par l'ébullition dans l'eau de la masse fondue, se trouvent l'alumine à l'état d'aluminate de soude, le chrome sous forme de chromate de soude: en outre il peut y avoir aussi du silicate de soude et quelquefois de l'acide titanique. Pour faire la séparation on opère comme il est dit plus haut.

Dans le calcul de la représentation de l'analyse, on introduit le chrome à l'état de sesquioxyde. La question est plus difficile à résoudre pour le fer. En général il se trouve tout entier sous forme de protoxyde; cependant il y a parfois des fers chromés dans lesquels une partie du sesquioxyde de chrome est remplacé par du sesquioxyde de fer. Dans ce cas on ne peut avoir de donnée que par la perte de poids que l'on obtient en maintenant longtemps au rouge dans un courant d'hydrogène le minéral anhydre. — Les minerais qui renferment du peroxyde de fer dans la gangue, l'abandonnent à l'acide chlorhydrique lorsqu'on fait bouillir longtemps avec cet acide le minéral en poudre. — En présence de la chaux, qui se trouve en grande partie en carbonate, il faudra faire un dosage d'acide carbonique et naturellement avec un échantillon qui n'aura pas été calciné.

b. Simple dosage du chrome dans le fer chromé.

Comme la valeur du fer chromé ne dépend que de la proportion de chrome qu'il contient, il suffit le plus souvent de faire cette détermination. En général on procède par analyse à l'aide de liqueurs titrées de l'une ou l'autre des deux façons suivantes:

α. On épuise complètement par l'eau bouillante le produit fondu, préparé suivant I. a. b. ou e.: dans la totalité ou dans une partie aliquote de la dissolution, on ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à la redissolution de l'hydrate d'alumine précipité d'abord, on chauffe, on laisse refroidir et l'on dose l'acide chromique d'après le § 130. I. e. α. Si la dissolution ne renferme pas de chlorures (fusion suivant I. b. ou e.), on mesurera l'excès de sulfate de protoxyde de fer ajouté avec le permanganate de potasse (§ 112.

2. a.); mais s'il y a des chlorures (fusion suivant I. a.), il faudra prendre de préférence la méthode de *Penny* (§ 112. 2. b.).

β. On chauffe la masse fondue I. a. avec un peu d'eau (environ 20 C.C.), et après refroidissement on ajoute de l'acide chlorhydrique de densité 1,12 (15 C.C.). Tout doit se dissoudre, sauf la silice éliminée. On ajoute alors (§ 130. I. e. α.) une quantité connue et en excès de sulfate de protoxyde de fer et l'on dose l'excès de ce dernier (*J. Blodget Britton*). — Le dosage de l'excès de sel de fer, tel que le fait *Britton*, avec le permanganate de potasse, n'est pas convenable (page 236. γ.); il vaut bien mieux prendre le procédé de *Penny* (§ 112. 2. b.).

On ne peut pas appliquer ces méthodes aux produits obtenus par fusion avec les azotates alcalins, parce que les azotites qu'ils renferment réduiraient en partie l'acide chromique, lorsqu'on acidifierait la dissolution.

11. Composés du zinc.

A. CARBONATE DE ZINC NATUREL (CALAMINE NOBLE). — B. SILICATES DE ZINC (CALAMINE CALAMINE SILICATÉE).

§ 240.

Le carbonate de zinc naturel est formé de carbonate de zinc, qui est mélangé ordinairement en plus ou moins grande proportion de protoxyde de fer, protoxyde de manganèse, oxyde de plomb, oxyde de cadmium, chaux, magnésie, silice et parfois aussi d'oxyde de cuivre. Les minerais siliceux sont constitués par du silicate basique de zinc hydraté, mélangé fréquemment avec un peu de carbonate de zinc et contenant en outre le plus souvent du peroxyde et du protoxyde de fer et aussi du protoxyde de manganèse, de l'oxyde de plomb, de l'alumine, de la chaux et de la magnésie.

On réduira les minerais en poudre très fine et on les analysera séchés tout simplement à l'air ou à la température de 100°. Dans le premier cas il faudra, en séchant un essai à 100°, faire un dosage d'humidité. Si l'on veut chercher le degré d'oxydation du fer, il faut prendre le minerai seulement séché à l'air.

Dosage de tous les éléments.

a. On traite cet essai suivant le § 140. II. a., c'est-à-dire qu'on sépare la silice à la manière ordinaire. Comme il y a souvent du *sable* ou de la *ganque* non décomposée, il faudra en séparer la silice par la solution bouillante de carbonate de soude (§ 237. 2. b.). — Dans le traitement du résidu par l'acide chlorhydrique et l'eau, on aura soin de prendre 100 parties d'eau avec 4 parties d'acide de densité 1,1. (§ 162. A. β.).

b. On précipite la dissolution par l'acide sulphydrique et l'on sépare d'après les méthodes du 5^e chapitre les métaux du 5^e ou du 6^e groupe qui pourraient être précipités. Il faut éviter de prolonger le courant d'hydrogène sulfuré trop longtemps, parce que l'on pourrait précipiter du sulfure

de zinc. Dans tous les cas on fera bien de redissoudre le précipité des sulfures dans l'acide chlorhydrique chaud additionné d'un peu de brome et de recommencer la précipitation par l'acide sulfhydrique après avoir chassé le brome. Il faut aussi pour cette seconde précipitation avoir la précaution de prendre pour 100 parties d'eau 4 parties d'acide chlorhydrique (§ 162. A. β.) (*).

c. On neutralise avec de l'ammoniaque la liqueur filtrée, on précipite avec le sulfhydrate d'ammoniaque, on traite le précipité exactement suivant le § 108. b.; on fait bouillir avec de l'eau le précipité calciné d'oxyde de zinc, contenant de l'oxyde de fer, de l'oxyde de manganèse et un peu de silice, et on le pèse. Dans ce précipité on dose volumétriquement (page 501 [109]) le *manganèse* s'il y en a plus que des traces : on sépare la *silice* par filtration et on la pèse; enfin dans la dissolution chlorhydrique on mesure la quantité de *peroxyde de fer* avec la solution de protochlorure d'étain (page 242). On obtient l'*oxyde de zinc* par différence. — Bien entendu que pour séparer et doser le fer, le manganèse et le zinc dans le précipité formé par le sulfhydrate d'ammoniaque, on peut choisir une autre des méthodes données au § 160 : mais il n'y en a pas qui, à égalité d'exactitude, conduise aussi rapidement au but que celle que nous indiquons ici : s'il y avait trop de protoxyde ou de peroxyde de fer, il faudrait préférer un dosage direct du zinc (voir § 241, 2^e méthode).

d. On acidifie avec de l'acide chlorhydrique le liquide séparé par filtration d'avec le sulfure de zinc, on fait bouillir quelque temps, on sépare du soufre en filtrant, et l'on dose la *chaux* et la *magnésie* suivant le § 154. 6. (56).

e. On chauffe au rouge un essai particulier dans le tube à boule de l'appareil décrit page 58. La perte de poids du tube à boule donne l'eau plus l'acide carbonique; l'augmentation de poids du tube à chlorure de calcium donne l'eau seule et la différence fera connaître l'*acide carbonique*. Si la proportion un peu trop considérable de protoxyde de fer ou de chaux rendait inexact ce dosage indirect de l'acide carbonique, ou bien si cet acide ne se trouvait qu'en trop petite quantité, on choisirait une des méthodes décrites au § 139. II, e.

f. Si le minerai renferme du protoxyde et du peroxyde de fer, on mesurera la proportion du premier au moyen du chromate de potasse (page 237. b.) dans une solution chlorhydrique préparée dans un courant d'acide carbonique.

C. BLENDE.

§ 241.

La blende est formée par du sulfure de zinc, mélangé fréquemment avec d'autres sulfures, surtout de cadmium, de plomb, de cuivre, de fer, de

(*) Suivant les données de *Gerh. Larsen (Zeitschr f. analyt. Chem., XVII, 312)*, on peut éviter la double précipitation, si dans la première précipitation par l'acide sulfhydrique, il y a 30 C.C. d'acide chlorhydrique de densité 1,10 dans 250 C.C. de liquide (c'est la proportion d'acide qui convient pour séparer le zinc du cuivre, mais non du cadmium) et si on lave le précipité d'abord avec de l'acide chlorhydrique de densité 1,05 saturé d'acide sulfhydrique, puis ensuite avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique.

manganèse. Parfois on trouve aussi dans les blendes de petites quantités d'arsenic, d'antimoine, de cobalt et de nickel. En outre, on aura aussi à tenir compte dans les analyses de la nature de la gangue.

La blende sera finement pulvérisée et séchée à 100°.

Dosage de tous les éléments.

Première méthode.

a. Dans une portion on dose le soufre, en suivant la méthode donnée à la page 426. 1. a. Il faudra se souvenir que les blendes renferment fréquemment du plomb.

b. Pour trouver les *métaux* il faudra prendre un nouvel essai. On chauffe de 1 à 2 gr. de minerai avec de l'acide chlorhydrique fumant, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré, on ajoute alors un peu d'acide azotique, plus 5 à 6 C.C. d'acide sulfurique pur étendu d'un peu d'eau, et enfin on évapore jusqu'à ce qu'on ait chassé l'acide chlorhydrique et l'acide azotique. On étend avec 20 à 30 C.C. d'eau et l'on sépare le liquide par filtration. — Si le résidu renferme du sulfate de plomb, comme cela arrive le plus souvent, on le lave d'abord avec de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique, puis avec de l'alcool (il faut mettre à part le liquide filtré alcoolique). Le résidu lavé est traité à plusieurs reprises à l'ébullition par une dissolution d'acétate d'ammoniaque, jusqu'à ce que tout le sulfate de plomb soit dissous, et s'il reste de la gangue on la chauffe au rouge et on la pèse. Dans la solution faite avec l'acétate d'ammoniaque on précipite le plomb avec l'hydrogène sulfuré et on le dose à l'état de sulfate de plomb (§ 116. 3).

A la dissolution sulfurique on ajoute de l'acide chlorhydrique de densité 1,1 en proportion de 4 C.C. pour 100 C.C. de la dissolution et l'on opère comme au § 240. b. — Avec des blendes riches en fer on fera mieux de suivre la seconde ou la troisième méthode ; ou bien on séparera le zinc à l'état de sulfure en présence du sulfocyanhydrate d'ammoniaque, suivant le travail récent de *Zimmermann* (*).

A cet effet on évapore presque à siccité et au bain-marie le liquide séparé par filtration du précipité produit par l'acide sulfhydrique ; on étend d'eau, puis l'on ajoute avec précaution à la fin, en solution étendue, du carbonate de soude jusqu'à ce que le liquide soit le plus neutre possible : c'est là le point capital pour la réussite de la méthode de *Zimmermann*. On ajoute alors un excès d'une dissolution pas trop étendue de sulfocyanhydrate d'ammoniaque, on lave avec de l'eau les parois du vase (on fera bien de prendre un ballon d'*Erlenmeyer*), on chauffe à 60° ou 70°, et l'on fait passer à plusieurs reprises un courant lent et régulier d'hydrogène sulfuré, jusqu'à ce que le liquide étant abandonné quelque temps à lui-même, l'odeur de l'hydrogène sulfuré ne disparaisse plus. Tout d'abord le liquide paraît d'un blanc laiteux, puis bientôt le sulfure de zinc se précipite complètement, tandis que le fer et le manganèse (et aussi le cobalt et le nickel) restent en dissolution. On laisse complètement déposer à une douce

(*) *Ann. der Chem.*, CLXXXIX, 1.

chaleur, on filtre, on lave le précipité tout à fait blanc avec de l'eau additionnée d'hydrogène sulfure et de sulfocyanure d'ammoniaque, on sèche et l'on chauffe au rouge le sulfure de zinc (page 215. 2.). — Au lieu de procéder de cette façon on peut opérer comme l'a indiqué *Volhard*(*) : on dissout le sulfure de zinc dans l'acide chlorhydrique, on évapore au bain-marie à siccité la dissolution dans une capsule en platine pesée, on ajoute un excès de bioxyde de mercure pur, bien *exempt d'alcalis*, délayé dans l'eau : on évapore de nouveau et l'on chauffe au rouge. On pèse alors l'oxyde de zinc obtenu.

Dans le liquide séparé par filtration du sulfure de zinc, on décompose d'abord les composés sulfocyanurés en chauffant et en ajoutant peu à peu de l'acide azotique (il faudra faire l'opération dans un ballon spacieux), puis, après avoir filtré si c'est nécessaire, on précipite le fer à l'état d'oxyde basique (page 489. 3. a.), et dans le liquide filtré on précipite le manganèse, s'il y en a, par le sulphydrate d'ammoniaque.

Deuxième méthode (suivant *Hampe* **).

a. Dans un ballon à long col on traite à l'ébullition avec de l'acide azotique 1 gr. du minerai réduit en poudre fine. Lorsque tout l'acide azoteux est chassé et que le liquide a été fortement évaporé, on ajoute 30 C.C. d'acide azotique de densité 1,2 et environ 200 C.C. d'eau.

b. Sans filtration on précipite le liquide par l'acide sulphydrique et sans chauffer. Lorsque tout s'est précipité, on jette sur un filtre le précipité avec la gangue non dissoute, on lave : sur le filtre on traite le précipité par de l'acide azotique pas trop concentré et chaud, on perce le filtre, on fait repasser tout ce qui n'est pas dissous dans le ballon, on lave bien le filtre, on fait bouillir fortement le liquide additionné de 200 C.C. d'eau et 30 C.C. d'acide azotique en densité 1,2 : on précipite de nouveau par l'acide sulphydrique et on filtre en réunissant ce liquide au premier.

c. Dans un ballon à long col on fait bouillir les liquides filtrés, de façon à évaporer presque à siccité : la solution refroidie ne contenant plus d'acide sulphydrique et renfermant tout le fer à l'état de peroxyde, est sursaturée avec de l'ammoniaque : on filtre, on lave, on redissout le précipité sur le filtre avec de l'acide azotique moyennement concentré et chaud : après refroidissement on précipite de nouveau avec un excès d'ammoniaque, on filtre à travers le même filtre et l'on recommence une ou deux fois cette opération, savoir la redissolution dans l'acide azotique et la précipitation par l'ammoniaque. Le précipité est formé en grande partie de peroxyde de fer, mais il peut contenir aussi de l'alumine et de l'oxyde salin de manganèse, qu'on séparera d'après le § 161.

d. On acidifie avec de l'acide acétique les liquides ammoniacaux obtenus en c., on les étend pour faire au moins 2 litres et l'on y fait passer un courant d'acide sulphydrique. On laisse reposer douze heures au moins et mieux vingt-quatre heures, on décante le liquide clair à travers un filtre,

(*) *Ann. der Chem.*, CLXXXIX, 6.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVII, 362.

sur lequel à la fin on jette le sulfure de zinc. Comme les liqueurs sont très étendues et que dans l'analyse on n'a pas employé d'acide chlorhydrique, ni ajouté de substances fixes, il suffit d'un court lavage avec de l'eau sulfurée additionnée d'un peu d'acétate d'ammoniaque. On fond le sulfure de zinc desséché dans un creuset de *Rose* avec les cendres du filtre et un peu de soufre pur en morceaux et on le traite suivant le § 108. 2.

e. Le liquide séparé du sulfure de zinc est versé dans un grand flacon et rendu alcalin avec de l'ammoniaque : on y ajoute un peu de sulfhydrate d'ammoniaque et on abandonne vingt-quatre heures à une douce chaleur. S'il se forme un précipité, il faudra examiner s'il ne renferme pas un peu de zinc, ce qui toutefois ne doit pas être si l'on a bien opéré. En général ce précipité est du sulfure de manganèse.

f. Ce qui est resté en b. sur le filtre est repris par de l'acide chlorhydrique contenant un peu de brome, ce qui laisse de la gangue non dissoute. On la dessèche et on la pèse. Par précaution on essayera si en la chauffant avec une dissolution d'acétate d'ammoniaque, elle ne lui abandonne pas du sulfate de plomb.

g. On chauffe avec de l'ammoniaque la dissolution chlorhydrique bromée faite en f. pour chasser l'excès de brome et l'on y dose suivant les §§ 163 et 164 les métaux qui pourraient s'y trouver (plomb, cuivre, cadmium, arsenic, antimoine).

h. On dose le soufre comme dans la première méthode.

Troisième méthode (d'après *Classen* *).

On chauffe la blende avec de l'acide chlorhydrique concentré, à la fin on ajoute un peu d'acide azotique, on évapore l'excès des acides, on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique et l'eau, on sépare la gangue par filtration et l'on précipite avec l'hydrogène sulfuré les métaux du cinquième et du sixième groupe (§ 240 a. et b.). On évapore le liquide filtré et les eaux de lavage, en ajoutant vers la fin un peu d'acide azotique ou d'eau bromée, pour être certain que tout le fer est peroxydé ou à l'état de perchlorure. On chasse par évaporation au bain-marie l'excès des acides. Après refroidissement on ajoute 10 C.C. d'eau de brome et on laisse digérer quelque temps au bain-marie.

Maintenant on ajoute une dissolution d'oxalate neutre de potasse (1 : 3) dont la quantité représentera environ sept fois celle des oxydes présumés, on chauffe un quart d'heure au bain-marie et l'on fait dissoudre avec de l'acide acétique ajouté goutte à goutte le peu de sel basique de fer qui pourrait ne pas être dissous. Si l'on a ajouté une quantité suffisante d'oxalate de potasse, on a une dissolution tout à fait limpide plus ou moins verte : mais si la quantité d'oxalate n'est pas suffisante pour former de l'oxalate double de potasse et de fer, de potasse et de zinc, il faut encore ajouter de l'oxalate jusqu'à ce que l'on ait une liqueur claire. On porte à l'ébullition et l'on ajoute en remuant de l'acide acétique concentré à environ 80 pour 100 d'acide monohydraté. La quantité d'acide

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, 471. — XVIII, 190, 361, 397.

acétique doit égaliser *au moins* le volume du liquide à précipiter. De cette façon on précipite tout le zinc sous forme d'oxalate cristallin, lourd, tandis que le fer reste dissous. On chauffe alors pendant à peu près six heures à environ 50° le vase bien couvert, on filtre le liquide chaud et on lave complètement avec un mélange de volumes égaux d'acide acétique concentré, d'alcool et d'eau, on sèche le précipité, on brûle d'abord le filtre avec le fil de platine, on chauffe ensuite le précipité dans un creuset de platine fermé, d'abord faiblement, puis on élève peu à peu la température, à la fin on porte au rouge avec le contact de l'air et l'on pèse. On chauffe ensuite le résidu de la calcination avec un peu d'eau et on essaye la réaction. Si elle est alcaline, il faut éliminer par lavage le carbonate de potasse qui reste encore et peser de nouveau.

Si le minerai renferme du manganèse, il est tout entier dans l'oxyde de zinc à l'état de sesquioxyde de manganèse. Si on peut le peser, on le dosera comme il est dit à la page 501. d. Alors on aura l'oxyde de zinc par différence.

On peut précipiter le fer par l'ammoniaque dans le liquide séparé par filtration de l'oxalate de zinc. On détermine la proportion de soufre comme dans la première méthode.

Les analyses citées par *Classen* donnent des résultats très satisfaisants. Toutefois je n'ai pas assez expérimenté la méthode par moi-même pour pouvoir porter un jugement sur cette question.

D. MINÉRAIS DE ZINC EN GÉNÉRAL.

I. Dosage par liqueurs titrées de leur teneur en zinc.

§ 242.

Comme les analyses en poids demandent beaucoup de temps, on se sert presque toujours dans les établissements métallurgiques de méthodes volumétriques, qui sont plus rapides et donnent pour la plupart des cas des résultats assez rigoureux.

a. Méthode par le sulfure de sodium.

Cette méthode donnée d'abord par *Schaffner* (*) a été plus tard souvent modifiée. Je donne dans la note (**) les titres des principaux travaux.

Voici les procédés qui réussissent le mieux dans la pratique.

α. Réaction finale de *Schaffner* modifiée.

Réactifs nécessaires :

Solution de sulfure de sodium. — On la prépare soit en dissolvant du

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXIII, 410.

(**) *C. Künzel. (Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXVIII, 486.) — *C. Groll. (Zeitschr. f. anal. Chem.*, I, 21.) — *Stadler. (Idem*, IV, 213 et 408.) — *Deus. (Idem*, IX, 463.) — *Schott. (Idem*, X, 209.) — *Laur. Berg und Hüttenmann. Zeitung*, XXXV, 148, 173.) — *Thum. (Idem*, XXXV, 225.) — *Tobler. (Idem*, XXXV, 304, et *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVII, 557.) — *W. Ilampé et Fraatz. (Idem*, XVIII, 335.)

sulfure de sodium cristallisé dans de l'eau (environ 100 gr. dans 1000 à 1200 C.C. d'eau), soit en sursaturant avec de l'acide sulfhydrique une lessive de soude sans acide carbonique et en chauffant la dissolution dans un ballon pour chasser l'excès d'acide sulfhydrique. La solution obtenue de l'une ou l'autre façon est ensuite étendue de façon que 1 C.C. précipite environ 0,01 gr. de zinc (voir plus bas).

Solution de zinc. — Pour faire une dissolution de zinc de force connue, on dissout 10 gr. de zinc chimiquement pur ou 12,459 gr. d'oxyde de zinc pur dans l'acide chlorhydrique ou bien dans l'eau 44,122 gr. de sulfate de zinc cristallisé, ou 68,133 gr. de sulfate double de zinc et de potasse cristallisé sec et l'on étend la dissolution de façon à faire 1 litre. Chaque C.C. renferme 0,01 gr. de zinc.

Hydrate de peroxyde de fer. — On dissout à chaud 5 gr. de fil fer dans de l'acide chlorhydrique : en faisant bouillir avec un peu d'acide azotique on transforme le perchlorure de fer en perchlorure et l'on étend d'eau pour faire 100 C.C. Un peu avant de faire usage de la solution on en prend toujours le même nombre de gouttes (1 ou 2) que l'on fait tomber dans 1 C.C. d'ammoniaque non étendue; chaque goutte forme un grumeau annulaire d'hydrate de peroxyde de fer qui, au bout de quelques instants, a acquis le maximum de densité désiré pour l'opération. Au bout d'une minute l'hydrate en suspension dans le liquide ammoniacal est bon pour l'usage. (*Thum.*)

Marche de l'opération.

Dissolution du minerai et préparation de la solution ammoniacale de zinc.

On met dans un petit ballon environ 1 gr. de minerai riche, 2 gr. de minerai pauvre, séché à l'air ou à 100° (*), on dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide azotique et l'on chasse par évaporation l'excès des acides. S'il y a du plomb, on évapore la dissolution avec de l'acide sulfurique, on en reprend le résidu par de l'eau et l'on filtre. S'il y a d'autres métaux du cinquième et du sixième groupe, il faudra les précipiter par l'acide sulfhydrique (voir § 240. a. et b.).

La dissolution, qui ne contient pas ou ne contient plus de métaux du cinquième ou du sixième groupe, est portée à l'ébullition avec un peu d'acide azotique, si c'est nécessaire pour peroxyder le fer ou le changer en perchlorure: on y ajoute, s'il y a du manganèse, de l'acide chlorhydrique bromé, on étend d'eau, on ajoute à la liqueur refroidie de l'ammoniaque en excès et l'on sépare par filtration le précipité, dont la majeure partie est constituée par du peroxyde de fer hydraté. Si ce dernier est en petite quantité, on lave le précipité avec de l'eau tiède et de l'ammoniaque, jusqu'à ce que dans l'eau qui passe le sulfure d'ammonium ou le sulfure de sodium ne donne plus de précipité blanc de sulfure de zinc: dans ce cas on peut en général négliger la proportion de zinc que retient l'hydrate d'oxyde de fer et que le lavage ne peut pas enlever (suivant *Hampe* et

(*) Si les minerais renferment de la matière organique, il faudra la détruire en chauffant légèrement au rouge.

Fratz c'est environ $\frac{1}{5}$ du poids du fer). Mais si le précipité de peroxyde de fer est abondant, sans l'avoir lavé complètement on le redissout dans l'acide chlorhydrique et on précipite de nouveau le peroxyde de fer, de préférence à l'état de sel basique suivant le § 160. 3. a. ou aussi 4. On concentre par évaporation le liquide que donne cette seconde opération, on y ajoute un excès d'ammoniaque, on filtre s'il le faut, on réunit ce liquide avec la dissolution principale et du tout on fait un litre. Si le minerai renferme une proportion notable de manganèse, au liquide séparé du sel basique de fer et concentré par évaporation on ajoute de l'acide chlorhydrique bromé avant de le saturer d'ammoniaque : on laisse déposer le précipité d'hydrate de bioxyde de manganèse, on filtre (*) et l'on étend d'eau de façon à faire 1 litre.

Dosage de la solution.

A $\frac{1}{2}$ litre de la dissolution ammoniacale de zinc on ajoute l'hydrate de peroxyde de fer en suspension dans l'ammoniaque (voir plus haut), puis à l'aide d'une burette on verse la dissolution de sulfure de sodium jusqu'à ce que le peroxyde de fer, qui se trouve presque tout entier au fond du vase, devienne brun ou noir (il faut une fois pour toutes choisir une de ces deux nuances) : on lit alors le volume de la dissolution employée. — On mesure alors une quantité de la solution de zinc de force connue approximativement correspondante à la quantité du sulfure de sodium employée plus haut, on ajoute de l'ammoniaque en excès, on étend d'eau de façon à avoir un volume à peu près égal à celui de la première dissolution que l'on a dosée : on y place la même quantité d'hydrate de peroxyde de fer suspendu dans l'ammoniaque et l'on y fait couler du sulfure de sodium jusqu'à ce que, au bout du même temps, l'hydrate de fer ait pris la même nuance brune ou noire que dans la première opération. Si l'on croit ne pas avoir bien saisi la fin de l'opération, on peut recommencer avec le second $\frac{1}{2}$ litre.

On obtient par ces deux opérations les rapports entre la dissolution de sulfure de sodium et celle renfermant une quantité connue de zinc et celle en contenant la quantité inconnue : on pourra donc en déduire par un calcul simple la richesse en zinc du minerai. Il n'y a pas de correction à faire pour la quantité de sulfure de sodium employée à colorer l'hydrate de fer, puisque l'opération de l'analyse et celle de la fixation du titre du sulfure se font exactement dans les mêmes conditions et avec des volumes presque égaux de liquides, renfermant presque les mêmes quantités de zinc (*Thum, Hampe*). Toutefois malgré ces précautions la méthode ne peut atteindre qu'une exactitude de 0,5 pour 100 (*Hampe*).

Au lieu des flocons d'hydrate de peroxyde de fer, *Barreswill* (**) fait usage de petits morceaux de porcelaine dégourdie, qu'il trempe dans une dissolution de perchlorure de fer et qu'il place dans la dissolution ammoniacale de zinc.

(*) Tous les précipités de bioxyde de manganèse hydratés obtenus de cette façon ou d'une autre retiennent toujours un peu de zinc.

(**) *Journ. de pharm.* 1857. 431.

β. Réaction finale de Kunzel-Groll.

Outre la dissolution de sulfure de sodium, celle de zinc de force connue, il en faut encore une étendue de chlorure de nickel pur.

On prépare comme en *α*. une dissolution du minerai et le passage du zinc dans un litre d'une liqueur ammoniacale exempte des autres métaux lourds.

Dans un demi-litre de cette dissolution on fait couler avec une burette du sulfure de sodium, tant qu'il se forme un précipité nettement visible, on secoue alors fortement: avec une baguette de verre on pose quelques gouttes du liquide sur une plaque de porcelaine blanche émaillée et l'on ajoute au milieu du liquide, qui s'est un peu étalé sur la plaque, une goutte de la dissolution de chlorure de nickel. Si tout le zinc n'est pas encore précipité par le sulfure de sodium, le bord extérieur de la goutte de chlorure de nickel reste bleu ou vert et dans ce cas on continue à verser du sulfure de sodium, en renouvelant l'essai de temps en temps, jusqu'à ce que le bord de la goutte de chlorure de nickel prenne une teinte grise noirâtre. La réaction est alors terminée, tout le zinc est précipité et il y a, même un peu de sulfure alcalin en excès. Il faut faire bien attention à l'intensité de la coloration de la goutte de chlorure de nickel, parce qu'elle devra servir de point de comparaison dans les expériences suivantes.

Pour s'assurer que tout le zinc est bien précipité, on peut ajouter de nouveau quelques dixièmes de centimètre cube de la solution de sulfure de sodium, ce qui rendra bien plus noire la coloration de la goutte de chlorure de nickel. On note donc les centimètres cubes employés de sulfure de sodium, et l'on répète le même essai avec le second demi-litre, en y versant d'un seul coup le nombre de centimètres cubes de sulfure de sodium moins un trouvé la première fois et en achevant avec 0,2 C. C. chaque fois, jusqu'à ce qu'on atteigne la réaction finale. La dernière expérience sera la meilleure.

On mesure alors un volume de la liqueur de zinc de force connue égal à ce qui correspond au volume de sulfure de sodium trouvé, on sursature d'ammoniaque, on ajoute de l'eau pour faire un volume égal au premier liquide titré et l'on y fait couler du sulfure de sodium jusqu'à la réaction finale. On a donc ainsi encore le rapport entre la solution de sulfure de sodium et les deux dissolutions de zinc, l'une de force connue, l'autre inconnue: on peut en déduire facilement la richesse du minerai.

En opérant bien avec cette méthode l'erreur, suivant *C. Kunzel*, ne doit pas dépasser 0,5 pour 100.

Quant aux autres réactions que l'on a proposées pour reconnaître de petites quantités de sulfure de sodium dans la solution de zinc précipité, je citerai brièvement les suivantes.

Deus, dans ses critiques sur les réactions finales, trouve que le meilleur moyen est de prendre du papier à filtre trempé dans une dissolution de chlorure de cobalt (0,27 gr. de cobalt dans 100 C. C.) et desséché. En touchant le papier avec une goutte du liquide, s'il n'y a que du sulfure de zinc, la périphérie de la tache forme un cercle bleu pâle. Mais aussitôt qu'il

y a le moindre excès de sulfure de sodium, il se forme au centre de la goutte une coloration foncée, bien nette.

La formation du sulfure de plomb est aussi employée fort souvent comme réaction finale et je donne encore la préférence au mode d'opérer suivant, que j'applique depuis longtemps. On humecte un morceau de papier à filtre blanc avec une dissolution d'acétate neutre de plomb, on étend le papier sur du papier buvard, on verse sur lui quelques gouttes de carbonate d'ammoniaque, pour qu'il se fasse une couche mince de carbonate de plomb, on laisse l'excès d'humidité être absorbée par le papier buvard et l'on étale le papier de plomb sur une assiette en porcelaine. Lorsqu'on juge que le zinc est presque tout précipité, on pose un morceau de papier à filtre sur le papier de plomb, et avec une baguette en verre à bout arrondi, on dépose, en appuyant légèrement, une goutte de liquide sur le papier à filtre. Tant qu'il n'y a pas d'excès de sulfure de sodium, il ne se forme pas de tache brune sur le papier de plomb, mais celle-ci se produit aussitôt qu'il y a dans le liquide le moindre excès de sulfure alcalin.

Schott fait usage du papier collé, recouvert d'une mince couche de blanc de plomb, que l'on emploie pour faire les cartes de visite. Si l'on prend avec une baguette en verre du liquide tenant en suspension le sulfure de zinc et si on le laisse couler sur une bande de ce papier et retomber dans le vase à précipiter, il ne se produit de coloration brune que s'il y a un excès de sulfure de sodium.

b. Méthode par le ferrocyanure de potassium.

Le ferrocyanure de potassium a été employé pour la première fois par *Galletti* (*) pour précipiter le zinc et le doser volumétriquement. La précipitation se fait à 40° dans une dissolution acétique. L'aspect laiteux que prend le liquide quand le ferrocyanure domine indique la fin de la réaction. On dissout 32,485 gr. de ferrocyanure de potassium cristallisé dans un litre et l'on admet qu'alors 100 C. C. précipitent 1 gr. de zinc à l'état de ferrocyanure de zinc. Mais cela n'est pas exact, parce que le précipité n'est pas, comme le suppose *Galletti*, du ferrocyanure de zinc, mais du ferrocyanure double de zinc et de potassium (**). Dans un travail postérieur *Galletti* (***) a modifié sa première méthode à cause de la présence du fer. La méthode a été changée par *Renard* (****), qui opère de la façon suivante. Dans la dissolution ammoniacale de zinc il verse un excès d'une dissolution de force connue de ferrocyanure de potassium, il amène le tout à faire un volume connu, il en filtre une partie aliquote déterminée, ajoute beaucoup d'acide chlorhydrique (50 C. C. d'acide pour 100 C. C. de liquide), et détermine l'excès de ferrocyanure avec le permanganate de potasse (page 420. g.). Obtient ainsi la quantité de ferrocyanure employée pour précipiter le zinc et l'on calcule d'après cela la quantité de ce dernier.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 213.

(**) *Reindef. Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 460. — *Nouveau Dictionnaire de chimie* III, 244.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 433, et XIV, 490

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 459.

Enfin *C. Fahberg* (*) a donné au procédé par le ferrocyanure sa forme la plus simple.

Il emploie une solution de ferrocyanure dont 1 C.C. précipite 0,01 gr. de zinc. La dissolution de zinc de force connue se fait en dissolvant 10 gr. de zinc pur dans de l'acide chlorhydrique, ajoutant 10 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque et étendant d'eau pour faire 1 litre. L'addition du sel ammoniac a pour bon effet de rendre le précipité très fin, de sorte qu'il n'emprisonne pas de ferrocyanure.

Pour fixer la valeur de la dissolution de ferrocyanure de potassium, préparée en dissolvant en 1000 C.C. de 46 à 48 gr. de ferrocyanure cristallisé, on remplit une burette avec la solution de zinc, une seconde avec la solution de prussiate, on verse 50 C.C. du sel de zinc dans un vase à précipité, plus 10 à 15 C.C. d'acide chlorhydrique de densité 1,12 et 450 C.C. d'eau : alors en remuant bien on fait couler la dissolution de ferrocyanure, par 1 ou 2 C.C. à la fois, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide déposée sur une lame de porcelaine avec une goutte d'une solution d'azotate d'urane forme une tache rouge-brun permanente. On ajoute alors avec précaution de la solution de zinc jusqu'à ce que cette dernière réaction disparaisse et enfin on verse goutte à goutte du prussiate de façon à ramener juste la tache brune avec le sel d'urane. Si l'on a, par exemple, pour 51 C.C. de solution de zinc employé 48 C.C. de ferrocyanure, on étendra cette dernière solution de façon à ajouter 5 C.C. d'eau pour 48 C.C. de la dissolution.

La dissolution du minéral se prépare comme plus haut. Après avoir éliminé les métaux du cinquième et du sixième groupe, ainsi que le fer, on neutralise un demi-litre de la dissolution ammoniacale avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute 10 à 15 C.C. de cet acide de densité 1,12 et l'on titre avec le ferrocyanure, sans se préoccuper s'il y a ou non du manganèse. Ce qui rend cette méthode de *Fahberg* la plus commode, c'est que l'on précipite dans une liqueur renfermant un excès d'acide chlorhydrique et que dès lors on n'a pas besoin d'éliminer le manganèse dont le ferrocyanure est soluble dans le liquide acide. Quant à la rigueur du procédé, les différences ne dépassent pas 0,5 pour 100.

c. Méthode de *C. Mann* (*).

Cette méthode, un peu plus compliquée que les précédentes, donne par compensation des résultats plus rigoureux : elle repose sur ce fait que le sulfure de zinc hydraté et le chlorure d'argent humide se transforment mutuellement et complètement en sulfure d'argent et en chlorure neutre de zinc. Si donc dans le liquide filtré on dose le chlore, on en déduira le zinc.

Réactifs nécessaires :

Du chlorure d'argent humide et bien lavé. Il faut le garder sous l'eau à l'abri de la lumière ;

Une solution d'azotate d'argent renfermant dans 1 C.C. 0,03318 gr. d'ar-

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 379.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 162

gent, ce qui correspond à 0,01 gr. de zinc. On la prépare en dissolvant 33,18 gr. d'argent pur dans l'acide azotique, chassant l'excès d'acide par l'ébullition et étendant d'eau pour faire 1 litre;

Une solution de sulfocyanure d'ammonium, telle que 3 C.C., précipite juste 1 C.C. de la solution d'argent.

Une dissolution saturée à froid d'alun ammoniacal de fer.

Marche de l'opération.

On dissout 0,5 à 1,0 gr. du minerai dans l'acide azotique, on sépare les métaux du cinquième groupe par l'acide sulfhydrique, le fer et l'alumine par une double précipitation par l'ammoniaque. Les liquides filtrés rassemblés sont acidifiés avec de l'acide acétique: on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à précipitation du zinc, on chasse l'excès de gaz par une ébullition tumultueuse jusqu'à ce que le papier de plomb ne soit plus altéré par une goutte filtrée du liquide: on laisse le liquide déposer, on décante chaud et l'on filtre: dans un petit vase à précipité on met le filtre avec le sulfure de zinc sans laver, on verse 30 à 40 C.C. d'eau chaude, on agite, on ajoute du chlorure d'argent en excès jusqu'à ce que le liquide se sépare bien clair, et enfin dans le liquide bouillant on met 5 à 6 gouttes d'acide sulfurique étendu (1 : 6). Quelques minutes suffisent pour opérer la transformation complète du sulfure de zinc en chlorure.

On sépare par filtration le précipité formé de sulfure et de chlorure d'argent, on le lave et dans le liquide on dose le chlore par le procédé de *Volhard* (*).

A cet effet on ajoute à la dissolution de chlorure de zinc, qui doit occuper de 200 à 300 C.C., 5 C.C. de la dissolution d'alun de fer et assez d'acide azotique pour faire disparaître la couleur du sel de peroxyde de fer. On verse alors un volume connu de la solution d'argent et en quantité un peu plus que suffisante pour précipiter tout le chlore: alors sans filtrer, mais seulement après avoir fortement secoué le liquide ou l'avoir un peu fait bouillir pour ramasser le chlorure d'argent en flocons, on fait couler goutte à goutte d'une burette le sulfocyanure d'ammonium en ayant bien soin d'agiter constamment le liquide, pour que chaque goutte se mélange de suite avec la masse. Quand le liquide prend une teinte brun-jaune clair, qui après mélange de la masse persiste pendant 10 minutes environ, la précipitation de l'argent est complète. On retranche alors de la quantité totale de solution d'argent ajouté d'abord celle qui correspond au sulfocyanhydrate d'ammoniaque employé, et pour chaque C.C. restant (correspondant au chlore du chlorure de zinc) on compte 0,01 gr. de zinc.

Les exemples cités à l'appui par *Mann* ne laissent rien à désirer et j'ai obtenu aussi de très bons résultats dans mon laboratoire.

J.-B. Schober (**) a imaginé aussi un autre procédé de dosage du zinc fondé également sur le dosage de l'argent par la méthode de *Volhard*. Il précipite le zinc avec le sulfure de sodium, dont il décompose l'excès par

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 272.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 467

l'azotate d'argent et enfin il dose l'excès de ce dernier avec le sulfocyanure d'ammonium. Cette méthode est d'un emploi peu commode.

II. Dosage électrolytique du zinc dans des minerais.

§ 243.

Il y a déjà un assez bon nombre de travaux sur la précipitation électrolytique du zinc (*) et desquels il résulte que c'est une opération qui se fait sans difficultés. Seulement les différents chimistes qui s'en sont occupés ne sont pas d'accord sur la meilleure manière de procéder.

Parodi et Mascazzini (**) opèrent d'abord la précipitation dans la solution du sulfate additionnée d'un excès d'acétate d'ammoniaque. Plus tard (***) ils donnèrent la préférence à la marche suivante. On fait passer le zinc (de 0,1 à 0,25 gr.) à l'état de sulfate, on ajoute 4 C.C. d'une solution d'acétate d'ammoniaque (probablement assez concentré) et 2 C.C. d'acide citrique (aussi concentré) : on étend d'eau pour faire 200 C.C., on plonge les électrodes (****), en les maintenant à quelques millimètres de distance et l'on ferme le circuit. Un cône de platine sert de pôle négatif. Le vase est fermé avec une lame de verre. Il faut un courant fourni par la pile thermo-électrique de *Clamond*, capable de donner 250 à 300 C.C. de gaz (tonnant) de la pile en une heure. Si un essai du liquide ne se trouble plus par le ferrocyanure de potassium, c'est que tout le zinc est précipité; on enlève le liquide avec un siphon, on lave le cône avec de l'eau et l'on interrompt le circuit. Enfin on lave deux fois le cône avec le zinc déposé dans de l'alcool absolu, on sèche dans un courant d'air entre 40 et 50° et l'on pèse.

Si le minerai renfermait du plomb, du cadmium, du fer, etc., il faudrait éliminer ces métaux par les procédés indiqués au § 242.

Alf. Riche (****) sursature avec de l'ammoniaque la solution sulfurique ou azotique du minerai débarrassé des autres métaux, jusqu'à ce que le précipité d'oxyde hydraté de zinc se soit redissous, il ajoute ensuite un excès d'acide acétique et soumet à l'électrolyse. Le zinc forme un dépôt compact sur le cône de platine servant d'électrode négatif.

F. Beilstein et L. Jawein (*****) ajoutent à la solution sulfurique du zinc, ou à la solution azotique du minerai, de la soude jusqu'à ce qu'il se forme un précipité, puis une solution de cyanure de potassium jusqu'à ce que le liquide soit redevenu limpide. Le courant est fourni par quatre éléments *Bunsen*. Si le liquide s'échauffe, on plonge le vase dans de l'eau froide. Lorsque l'on pense que la précipitation est terminée, on retire les électrodes, on lave le cône avec de l'eau, de l'alcool, de l'éther : on sèche d'abord sous

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 24. — XV, 303. — XVI, 469. — XVII, 216. — XVIII, 587-588.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, 469.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 587.

(****) Comme le procédé électrolytique joue un grand rôle dans la précipitation du cuivre, nous l'indiquerons avec détail en traitant de l'analyse des composés du cuivre

(*****) *Comptes rendus*, LXXXV, 290.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 588.

le dessiccateur, puis à 100°, on pèse et l'on dissout le zinc dans l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique. On lave et l'on pèse le cône, on place de nouveau les électrodes dans la solution, et l'on examine s'il ne se fait pas une nouvelle précipitation.

E. ZINC MÉTALLIQUE. •

§ 244.

Le zinc métallique, tel qu'il sort des ateliers métallurgiques, renferme des impuretés de diverses natures. Plusieurs chimistes se sont occupés de l'analyse de ce métal, mais surtout *C. W. Elliot* et *Fr. H. Storer* (*), qui ont soumis à un examen scrupuleux dix espèces de zinc, de provenance allemande, anglaise, française, belge et américaine.

Voici les résultats les plus importants de leurs recherches :

Presque tous les zincs (9 échantillons sur 10) renferment du *plomb* et entre 0,079 et 1,66 pour 100. — Dans tous on trouve un peu de *cadmium*; sur 100 p. de zinc on trouve de 0,0035 à 0,4471 d'*oxyde de cadmium*, qui dans certains zincs contient un peu d'*oxyde d'étain*. — Dans tous les zincs il y a du *fer*, dont la proportion varie entre 0,0549 et 0,2088 pour 100. — On n'a rencontré le *cuivre* que dans un échantillon. — L'*arsenic* ne s'y trouve pas autant qu'on le croit d'ordinaire : il y a des cas où l'on n'en rencontre pas, quelquefois il y en a des traces et enfin il peut y en avoir des quantités appréciables. — Quant aux autres métaux, c'est par exception que l'on y voit du *nickel*, du *cobalt*, du *manganèse* et de l'*antimoine*, et encore ce n'est qu'en excessivement petites proportions. — En général il n'y a pas de *carbone* dans les zincs, quelquefois seulement des traces et aussi très peu de *silicium*. — Il y a toujours du *soufre*, mais extrêmement peu. — *Elliot* et *Storer* ne se sont pas préoccupés du *phosphore*, dont il peut y avoir quelques traces dans le zinc.

Pour les cas ordinaires, il suffit de doser quantitativement le plomb, le fer et le cadmium. Quant aux autres impuretés, on n'a qu'à en démontrer la présence.

Voici comment on dirigera l'analyse :

1. On traite 50 grammes environ de zinc grenailé ou coupé, s'il est en feuille, par de l'acide sulfurique étendu (1 p. d'acide concentré et 4 d'eau) en chauffant légèrement. Lorsque le zinc est presque complètement dissous, on décante ou l'on sépare par filtration du résidu noir non dissous, on lave celui-ci, on le dissout dans un peu d'acide azotique (s'il y avait encore un résidu il faudrait y chercher de l'étain), on évapore après addition d'un peu d'acide sulfurique, jusqu'à expulsion complète de tout l'acide azotique, on reprend le résidu par le même acide sulfurique étendu, etc., et l'on détermine le sulfate de *plomb* déposé suivant le § 116. 3. a. β.

2. On étend d'eau le liquide séparé par filtration du sulfate de plomb, on ajoute pour 100 C.C. de liquide 4 C.C. d'acide chlorhydrique de densité

(*) *Memoirs of the American Academy of Arts and Sciences, New Series, vol. VIII, 8, 57 bis, 94.*

1,12 et pendant environ 15 minutes on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter le cadmium, quelques traces d'étain qu'il pourrait y avoir et peut-être aussi du cuivre. — Comme un peu de cadmium, etc., pourrait avoir passé dans la dissolution principale de zinc, on traite aussi celle-ci, après l'avoir convenablement étendue et additionnée de 4 C.C. d'acide chlorhydrique pour chaque 100 C.C. de liqueur, par un courant d'acide sulfhydrique pendant un quart d'heure. S'il se forme un précipité, on filtre à travers le même petit filtre, qui retient le sulfate de plomb. Après un court lavage on dissout le contenu du filtre dans 2 C.C. d'acide chlorhydrique bromé, on ajoute encore 2 C.C. d'acide chlorhydrique, on étend avec 100 C.C. d'eau, on chasse le brome en chauffant et l'on précipite comme précédemment avec l'hydrogène sulfuré. Après avoir séparé le précipité par filtration, l'avoir lavé, on sèche le filtre, on le trempe dans une dissolution concentrée d'azotate d'ammoniaque, on sèche, on incinère, on chauffe le résidu avec un peu d'acide sulfurique, on évapore l'excès de ce dernier et l'on pèse le sulfate obtenu (§ 121. 3.). Si en ajoutant un léger excès d'ammoniaque, tout se redissout en un liquide limpide et incolore, que le sulphydrate d'ammoniaque précipite en jaune, on peut de suite regarder le sulfate pesé comme du sulfate de *cadmium*; mais si la solution ammoniacale est bleue, il faudra faire la séparation du cadmium d'avec le *cuivre* (§ 163). Enfin, si en traitant les sulfates par l'ammoniaque et l'eau, il reste un résidu insoluble, il faudra y chercher l'*étain*.

3. Pour doser le *fer*, il vaut mieux prendre un nouvel essai d'au moins 40 gr., le dissoudre dans de l'acide sulfurique pur étendu (voir l'appareil page 232, fig. 80), décanter la dissolution refroidie dans un vase à précipités, laver plusieurs fois le plomb spongieux éliminé et doser dans la dissolution le fer, qui s'y trouve à l'état de protoxyde, avec une solution étendue de permanganate de potasse (page 236, β.).

On démontre qualitativement la présence de l'*arsenic* à l'aide de l'appareil de *Marsh*, modifié par *Otto* (voir le traité d'Analyse qualitative) et en faisant usage d'acide sulfurique absolument pur. — Le moyen le plus simple pour découvrir le *soufre*, c'est de dissoudre le zinc dans l'acide chlorhydrique et d'essayer si le gaz qui se dégage noircit la dissolution alcaline d'oxyde de plomb ou le papier de plomb. Il faut ici prendre les plus grandes précautions pour le choix de l'acide. S'il renferme des traces d'acide sulfureux, on aura, même avec du zinc non sulfuré, la coloration noire du réactif; si au contraire l'acide contient du chlore, suivant les circonstances, la réaction ne se produira pas avec du zinc contenant du soufre. Les conditions favorables sont si difficiles à remplir avec l'acide chlorhydrique préparé à la manière ordinaire, que *Elliot* et *Storer* prépareront leur acide par la décomposition d'une dissolution de chlorure de calcium pur par de l'acide oxalique pur.

La coloration de la flamme de l'hydrogène produit par le zinc et l'acide sulfurique est le meilleur moyen de découvrir le *phosphore* (voir Analyse qualitative).

F. POUSSIÈRE DE ZINC.

§ 245.

La poussière de zinc, que l'on trouve maintenant dans le commerce, est un mélange de zinc très divisé (plus ou moins pur) intimement mélangé avec de l'oxyde de zinc. Comme on l'emploie presque exclusivement comme agent réducteur, sa valeur est surtout proportionnelle à la quantité de zinc métallique qu'elle contient. Voici les deux méthodes qu'on emploie dans mon laboratoire pour déterminer la valeur de la poussière de zinc.

Première méthode (*).

Elle consiste à dissoudre la poussière de zinc dans l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique étendu, à brûler l'hydrogène produit et à déduire du poids de vapeur d'eau obtenu la quantité de zinc métallique, en calculant 1 équivalent de zinc pour 1 équivalent d'eau.

Pour dissoudre le zinc on se sert d'un petit ballon de 100 C.C. muni d'un tube de sûreté avec une pince à vis et par lequel on verse l'acide (voir fig. 205, page 855). Pour se débarrasser de la vapeur d'eau, l'hydro-

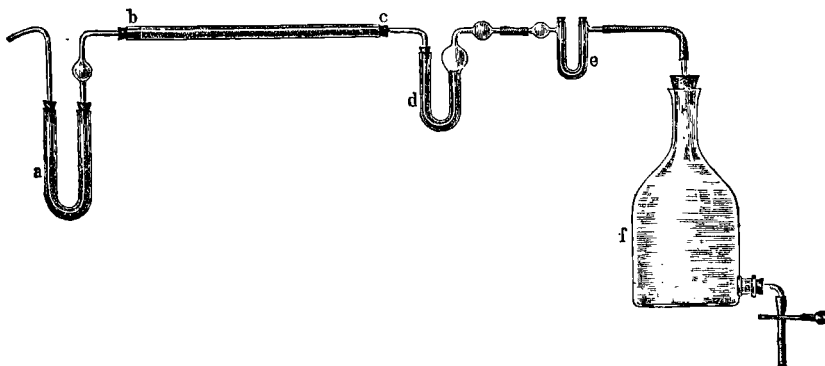


Fig. 207.

gène passe d'abord dans un petit réfrigérant, puis de là dans un tube en U *a* (fig. 207) rempli aux $\frac{2}{3}$ avec des morceaux de verre mouillés avec 12 C.C. d'acide sulfurique pur, concentré. *bc* est un tube à combustion de 54 centimètres de long. Du côté *b*, entre deux tampons d'amiante il renferme une couche de 11 centimètres de toile métallique en cuivre chauffée au rouge d'abord dans l'air humide, puis dans l'air sec: le reste est rempli avec de l'oxyde de cuivre en gros grains, retenu en *c* par de la toile mé-

(*) R. Frésenius. *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVII, 465.

tallique en cuivre ou un tampon d'amiante; *d* est un petit tube en U, rempli à moitié de fragments de verre avec 6 C.C. d'acide sulfurique concentré (*), *e* un petit tube de sûreté avec du chlorure de calcium et *f* un aspirateur. On monte l'appareil comme l'indique la figure, mais on réunit le tube *bc* directement à l'aspirateur (sans interposer *d* ni *e*), on ouvre un peu la vis de la pince du tube de sûreté du petit ballon à dégagement, on établit un léger courant d'air en ouvrant la pince *g*, on chauffe *bc* au rouge dans toute sa longueur et on le laisse refroidir dans le courant d'air sec. Alors on place dans le ballon la quantité pesée de poussière de zinc (environ 3 gr.), on ajoute un peu d'eau, on pèse le tube *d*, on ferme en *g*, on monte l'appareil comme le représente la figure, on ferme la pince du tube de sûreté, on ouvre de nouveau *g* et l'on s'assure que l'appareil ferme bien.

On chauffe au rouge le tube *bc*, dans toute la longueur qui renferme de l'oxyde de cuivre, on ouvre un peu la pince du tube de sûreté, on verse dans le petit entonnoir de l'acide sulfurique étendu, additionné d'une goutte de chlorure de platine, et on laisse arriver l'acide dans le petit ballon. On ouvre la pince du tube de sûreté de façon que les bulles d'air passent lentement à travers l'acide qui remplit la partie inférieure recourbée du tube de sûreté. Le dégagement d'hydrogène a lieu lentement: de temps en temps on fait couler un peu d'acide sulfurique sans chlorure de platine, jusqu'à ce que tout le zinc soit dissous. L'opération exige environ une heure. On peut l'activer en chauffant un peu. L'hydrogène mélangé d'air est complètement desséché en *a*, dans *bc* tout l'hydrogène brûle en eau, *d* arrête l'eau formée. A la fin on chauffe modérément le petit ballon à dégagement pour chasser le peu d'hydrogène qui pourrait être dissous dans le liquide. — Quand tout est refroidi, on prend l'augmentation de poids de *d* et, pour 9 parties d'eau formée, on calcule 52,53 parties de zinc. L'appareil est prêt pour un nouveau dosage, il ne faut renouveler que l'acide sulfurique en *a* et en *d*.

Deuxième méthode (de *Drewsen* **).

Elle repose sur le fait suivant: Si l'on met de la poussière de zinc avec une quantité suffisante de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu, il ne se dégage pas d'hydrogène, parce que ce gaz réunit en oxyde de chrome l'acide chromique mis en liberté par l'acide sulfurique ($2. CrO_3 + 3H = Cr_2O_3 + 3. HO$).

Il faut, pour'appliquer cette réaction: *a.*) une dissolution de bichromate de potasse de force connue; pour la préparer on dissout 40 gr. de sel pur fondu de façon à faire un litre: *b.*) une dissolution de sulfate de protoxyde de fer renfermant environ 200 gr. dans un litre. On l'acidifiera fortement avec de l'acide sulfurique pour empêcher l'oxydation.

On établit d'abord la relation entre les deux dissolutions. Pour cela on verse dans un vase à précipités 20 C.C. de la solution de sulfate de fer, on y ajoute un peu d'acide sulfurique et à peu près 50 C.C. d'eau: avec la

(*) On peut, bien entendu, prendre un tube à acide de *Schrøtter* (p. 610, fig. 151).

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIX, 60.

burette on y verse de la solution de bichromate jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur ne soit plus colorée en bleu par le prussiate rouge de potasse (page 237. b.).

Maintenant dans un vase à précipités on met la poussière de zinc pesée (environ 0,5 gr.) avec 50 C.C. de la solution de bichromate, on ajoute 5 C.C. d'acide sulfurique étendu, on mélange avec soin, on verse encore 5 C.C. d'acide sulfurique et en remuant souvent, on laisse la réaction s'opérer pendant environ 1/4 d'heure.

Lorsqu'on s'est assuré que tout s'est dissous, sauf un petit reste qu'il y a toujours, on verse un excès d'acide sulfurique, environ 100 C.C. d'eau, puis 25 C.C. de la solution de sulfate de fer pour réduire d'abord la plus grande partie du chromate de potasse, puis de nouveau du sulfate de fer, centimètre cube par centimètre cube, jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur donne nettement la coloration bleue avec le prussiate rouge; enfin on revient avec la solution de bichromate, jusqu'à ce que la réaction disparaisse juste.

Enfin, des C.C. de la dissolution de chromate on retranche ceux équivalents au volume de la solution de sulfate de fer employée, et la différence multipliée par 0,66113 donne le zinc métallique contenu dans la poussière de zinc.

12. Combinaisons de manganèse.

A. BIOXYDE DE MANGANÈSE (Pyrolusite, Braunstein).

§ 246.

Le bioxyde de manganèse naturel est un mélange de bioxyde pur avec d'autres degrés d'oxydation inférieurs du manganèse, avec du peroxyde de fer, de l'argile, etc. — En outre il y a toujours de l'humidité et fréquemment aussi de l'eau chimiquement combinée. Il est très important, pour le fabricant qui emploie les manganèses à la fabrication du chlore, de savoir combien ils renferment de bioxyde de manganèse pur (ou plus exactement la quantité d'oxygène disponible exprimée en bioxyde pur), parce que c'est de ce composé que dépend la valeur du minerai. Sous le nom d'oxygène disponible on entend tout celui qui se trouve dans le manganèse en plus que ce qui correspond au protoxyde, parce qu'en traitant par l'acide chlorhydrique, on obtient une quantité de chlore équivalente à cet oxygène disponible: 1 équivalent de ce dernier représente un équivalent de bioxyde $MnO^2 = MnO + O$.

De Vry(*) avait déjà appelé l'attention sur l'importance qu'avait sur les résultats de l'analyse la manière dont les essais étaient desséchés, et plus tard j'ai montré à combien de résultats différents on arrivait en négligeant cette circonstance(**). Je vais donc indiquer d'abord comment il faut dessécher les échantillons à essayer.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XLI, 249.

(**) *Dingler polyth. Journ.*, CXXXV, 277.

I. Dessiccation des essais de manganèse.

Nous supposons bien entendu, tout d'abord, que l'échantillon soumis à l'analyse représente bien la teneur moyenne du minerai que l'on veut livrer au commerce. En général le chimiste reçoit une petite quantité de l'échantillon moyen réduit en poudre fine; d'autres fois ce sont des portions de minerai prises en différents points des amas. Dans ce cas il ne faut pas faire porter l'analyse sur un morceau particulier, mais sur la moyenne de tout et, pour cela, on pulvérise le tout dans un mortier en fer de façon à ce que tout puisse passer à travers un tamis pas trop fin. De cette poudre grossière uniformément mélangée, on prend à peu près une cuillerée, on pulvérise dans un mortier d'acier pour faire passer à travers un tamis fin. Après avoir bien intimement mélangé cette poudre fine, on en prend environ 8 à 10 gr., que l'on broie alors peu à peu dans un mortier d'agate, de façon à en faire une poudre qui, entre les doigts, ne laisse plus sentir la moindre parcelle palpable. — Lorsqu'on reçoit un échantillon de poudre fine, il faut encore lui faire subir cette dernière trituration.

Surgit maintenant la question de savoir à quelle température il faut chauffer? S'il s'agit de ne chasser que l'humidité et toute l'humidité, mais pas d'eau d'hydratation, il faut, comme le montrent nos expériences (Exp. n° 89), choisir la température de 120°. On se servira pour cela avec avantage du bloc à dessiccation décrit au § 31 (fig. 42): on met le manganèse en poudre dans un des petits poêlons et l'on maintient la température indiquée pendant environ une demi-heure. — Mais si l'on est convenu, comme cela est généralement adopté dans le commerce, de ne sécher qu'à 100°, on met la poudre dans une sorte de capsule plate en laiton ou en cuivre que l'on chauffe pendant 6 heures au bain-marie à la température de l'eau bouillante (fig. 31. § 28). — Si l'on avait souvent plusieurs essais à sécher à la fois, on ferait usage d'une chaudière en cuivre, plus ou moins grande, ayant la forme d'une boîte plate rectangulaire, dans les parois de laquelle on ménagerait 4, 6, 12 ou plus de petites étuves, de façon qu'elles soient entourées de tous les côtés, sauf en avant, de vapeur d'eau bouillante ou d'eau bouillante.

Les essais une fois desséchés comme il est dit, on les verse encore chauds dans des tubes de verre fermés à un bout, de 12 à 14 centimètres de long, 8 à 10 millimètres de large, on les bouche et on laisse refroidir.

Bien entendu que si l'on fait à la fois plusieurs essais de différents manganèses, il ne faut pas négliger de bien étiqueter tous ces tubes.

II. Dosage du bioxyde pur dans les manganèses bruts.

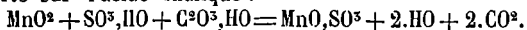
§ 247.

Je n'indiquerai que trois des nombreuses méthodes proposées. Elles donnent des résultats exacts et sont d'une exécution rapide et facile. La première se recommande surtout au point de vue technique et est presque partout employée.

a. Procédé de R. Frésenius et Will.

Le principe sur lequel il repose avait déjà été appliqué par *Berthier* et *Thomson*.

1. Si l'on met de l'acide oxalique (ou un oxalate) avec du bioxyde de manganèse en présence de l'eau et de l'acide sulfurique en excès, il se forme du sulfate de protoxyde de manganèse, en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique, provenant de l'oxygène disponible du bioxyde qui se porte sur l'acide oxalique :



Ainsi, pour un équivalent de bioxyde de manganèse égal à 43,5, on recueille 2 équivalents d'acide carbonique égaux à 44.

2. Si l'on fait la réaction dans un appareil pesé, disposé de telle façon que l'acide carbonique seul puisse s'en dégager et en être complètement chassé, la perte de poids de l'appareil donnera le poids d'acide carbonique formé, et par conséquent, par un calcul simple, on en déduira le poids de bioxyde : puisque 44 gr. d'acide carbonique correspondent à 43,5 gr. de peroxyde pur, il suffira de multiplier l'acide carbonique par $\frac{43,5}{44} = 0,987$.

3. Si l'on voulait éviter tout calcul, il suffirait de prendre un poids de manganèse tel que, s'il était du bioxyde de manganèse pur, il donnerait 100 parties d'acide carbonique. Alors les parties d'acide carbonique trouvées donneraient en même temps combien il y aurait de bioxyde pur dans 100 parties de manganèse essayé. Ce nombre serait 98,87 d'après ce qui est dit en 2.

Si donc pour une expérience on prend 0,9887 gr. de manganèse, les centigrammes d'acide carbonique dégagés donneront immédiatement la proportion pour cent de bioxyde pur ; mais avec ce nombre on aurait un poids d'acide carbonique qui serait un peu faible pour en faire une pesée exacte. Il vaut mieux prendre un multiple de ce nombre et alors diviser les centigrammes d'acide carbonique trouvés par le facteur par lequel on aura multiplié le poids normal 0,9887. Pour les manganèses riches on prendra trois fois le poids ou 2,966 gr. : pour les pauvres on choisira quatre fois ou 3,955 ou même le quintuple 4,9455.

4. D'après ce qui précède, on comprend facilement la manière d'opérer.

On se sert de l'appareil représenté dans la figure 207 et déjà décrit à la page 374. Le petit ballon jauge jusqu'au col environ 120 C.C. ; B peut être un peu plus petit et d'environ 100 C.C. Ce dernier est rempli à moitié avec de l'acide sulfurique concentré exempt d'acide azotique et d'acide azoteux. Le tube *a* est fermé en *b* avec une petite boule de cire ou avec un bout de caoutchouc fermé par un morceau de baguette en verre.

Dans un verre de montre et avec une bonne balance on fait la tare de 2,966 ou 3,955 ou 4,9455 gr. suivant le minerai, on enlève les poids et on les remplace par le manganèse en poudre, que l'on fait tomber avec

précaution du petit tube qui le renferme. Au moyen d'une carte on fait passer le manganèse dans le ballon A, on ajoute 5 à 6 gram. d'oxalate neutre de soude pulvérisé ou 7,5 gram. d'oxalate neutre de potasse et assez d'eau pour remplir le tiers du ballon. On enfonce le bouchon dans le col de A, et l'on tare l'appareil avec de la grenaille de plomb et de la feuille d'étain (on ne place pas la tare directement sur le plateau mais dans un petit vase spécial) sur une balance forte, mais cependant aussi bonne et assez sensible. On note la tare et on la place sous une cloche.

Après s'être assuré que l'appareil ferme bien (page 374), au moyen d'un tube en caoutchouc, adapté sur le tube *d*, on aspire un peu d'air, ce qui diminuant la pression dans B, fait affluer l'air de A par le tube *c*, puis en cessant d'aspirer, la pression atmosphérique se rétablissant en B, fait passer de l'acide sulfurique de B dans A. Alors commence aussitôt un dégagement d'acide carbonique très régulier. S'il se ralentit ou s'il est trop faible, on fait de nouveau passer de l'acide sulfurique de B en A, et l'on continue jusqu'à ce que tout le manganèse soit décomposé, ce qui exige de 5 à 10 minutes si le minerai est réduit en poudre bien fine. Il faut éviter un dégagement gazeux trop rapide, parce que dans ce cas l'acide carbonique n'aurait pas le temps de se dessécher en traversant l'acide sulfurique. On reconnaît que la décomposition est complète à ce qu'une nouvelle addition d'acide sulfurique ne provoque par un nouveau dégagement d'acide carbonique et que d'autre part il ne reste plus de poudre noire au fond du ballon A (*). A la fin on fait arriver encore un peu d'acide sulfurique de B dans A, pour échauffer fortement, mais pas au-dessus de 70°, le liquide de A, afin de chasser complètement l'acide carbonique qui se serait dissous. A ce moment, comme du reste pendant toute l'opération, il faut éviter que le ballon où se fait la décomposition soit exposé aux rayons directs du soleil, car dans ce cas l'oxalate de protoxyde de fer peut se décomposer en fournissant de l'acide carbonique (Luch**). Enfin on débouche le tube *a* en *b* et l'on aspire lentement l'air par *d*, jusqu'à ce qu'il n'ait plus la saveur de l'acide carbonique; on laisse refroidir l'appareil complètement à l'air, on le met sur la balance, dans l'autre plateau on remplace la tare et l'on ajoute des poids à côté de l'appareil jusqu'à ce qu'on ait rétabli l'équilibre. Le nombre des centigrammes ajoutés, divisé par 3, 4 ou 5 (suivant qu'on aura pris 3, 4 ou 5 fois le poids 0,9887), est la quantité pour cent de bioxyde pur que renferme le manganèse.

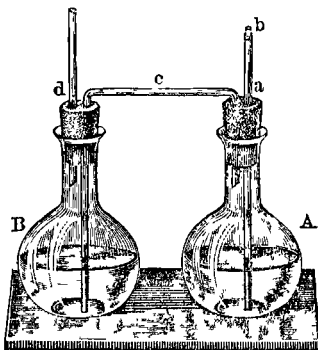


Fig. 207.

(*) Si l'on a pulvérisé le manganèse dans un mortier en fer, il reste souvent des petits points noirs (parcelles de fer).

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 322.

5. Quand il faut prendre un poids déterminé de manganèse, on est obligé nécessairement de faire la pesée dans un verre de montre ouvert et il peut en résulter une cause d'erreur, parce que la poudre desséchée peut reprendre de l'humidité à l'air. Dans les analyses qui exigent un grand degré d'exactitude, je préfère prendre un poids arbitraire de manganèse, et calculer alors le résultat d'après l'acide carbonique trouvé. On pèse dans ce cas le petit tube en verre bouché renfermant le manganèse en poudre, on fait tomber une portion de ce dernier dans le ballon A, on referme le tube et on le pèse de nouveau. Pour avoir facilement le poids approximatif de 3 à 5 gram. nécessaire suivant la pureté des manganèses, on peut faire sur les petits tubes des traits à la lime qui représentent approximativement les volumes correspondant à ces poids.

6. Les manganèses sont plus ou moins faciles à décomposer. Parfois le mélange de l'acide sulfurique avec l'eau ne dégage pas assez de chaleur pour opérer la décomposition complète. Dans ce cas on place le ballon A sur une plaque en fer que l'on chauffe et le ballon B sur une planchette en bois. Il ne faut jamais chauffer au delà de 70°, sans quoi le sulfate de peroxyde de fer décomposerait l'acide oxalique (*Luck, loc. cit.*).

7. Si l'on a souvent à faire des analyses de manganèses, il est commode de disposer un aspirateur pour enlever l'acide carbonique. Quand l'air est très humide, on pourra, au moyen d'un tube à chlorure de calcium, adapté en *b*, éviter l'erreur, fort légère du reste, qui serait produite par la vapeur d'eau que l'air pourrait laisser dans l'appareil.

Les résultats obtenus par ce procédé se distinguent par leur exactitude et leur concordance, et je pourrai facilement citer des centaines d'exemples dans lesquels deux analyses d'un seul et même manganèse diffèrent au plus de 0,2 pour cent. Aussi je n'admets pas de plus grands écarts, et si deux essais diffèrent de plus de 0,2 ou plus de 0,3 pour cent, il faut faire une troisième expérience. Celui qui n'obtiendra pas de résultats aussi concordants, c'est qu'il lui manque l'habileté de manipulation ou la patience nécessaire, ou enfin une bonne balance et des poids justes. Je n'ai pas besoin de rappeler qu'il faut parfaitement dessécher, bien broyer le minerai et n'employer que de l'oxalate pur.

8. Si les manganèses renferment des carbonates alcalins terreux, comme c'est le cas dans certains gisements, il faut naturellement modifier, la méthode précédente, pour obtenir de bons résultats. On fera donc un essai préliminaire en faisant bouillir la poudre avec de l'eau et y ajoutant ensuite de l'acide azotique on examinera s'il se produit quelque effervescence. Dans ce cas on opérera comme l'a fort bien indiqué *Ræhr* (*).

Après avoir mis le manganèse pesé dans le ballon A, on verse de l'eau pour remplir environ le quart du ballon, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique étendu (1 p. en poids d'acide anglais pour 5 p. d'eau) et l'on chauffe au bain-marie en agitant. Au bout de quelque temps, on prend avec un agitateur une goutte de liquide pour essayer s'il est encore fortement acide. Si cela n'est pas, on ajoute encore un peu d'acide sulfurique. Lorsqu'après avoir assez longtemps chauffé le liquide acide, on juge que les

(* *Zeitscher. f. analyt. Chem.*, 1, 48.

carbonates sont décomposés, on neutralise complètement l'excès d'acide par une lessive de soude bien exempte d'acide carbonique, on laisse refroidir, on ajoute l'oxalate de soude et l'on opère comme il est indiqué plus haut.

Si l'on n'a pas sous la main de lessive alcaline sans acide carbonique, on met environ 5 gram. d'oxalate de soude ou d'acide oxalique dans un petit tube en verre que l'on suspend dans le ballon A, au moyen d'un fil engagé entre le goulot et le bouchon. Après avoir taré et s'être assuré que l'appareil ferme bien, on laisse tomber le petit tube dans le liquide et l'on achève comme plus haut.

9. *Siles manganèses renferment de l'oxyde de fer magnétique* (*) (en général des composés à protoxyde de fer), en opérant par la méthode décrite on n'obtient pas exactement la valeur utile du manganèse, c'est-à-dire la quantité de bioxyde pur représentant le chlore qu'il peut dégager : on a un nombre un peu trop fort, parce que le protoxyde de fer dans ce procédé est sinon en totalité au moins en grande partie peroxydé (**), tandis qu'en traitant le manganèse par de l'acide chlorhydrique il ne dégagera pas de chlore avant que tout le fer à l'état de protoxyde ou de protochlorure soit transformé en perchlorure.

La fraction du protoxyde de fer non peroxydé et par conséquent la quantité de bioxyde de manganèse pur, que l'on trouve en trop comparativement avec les autres méthodes, dépend de la rapidité avec laquelle marche l'opération, moindre si la réaction marche lentement, plus grande si elle va vite.

Mais en modifiant légèrement la manière de procéder, on peut aussi, avec les manganèses renfermant du protoxyde de fer, avoir de bons résultats, tout à fait d'accord avec ceux fournis par les autres méthodes. Luck (***) a montré en effet que l'oxydation du protoxyde de fer se fait complètement, si l'on ajoute un peu d'acétate de soude dans le ballon à décomposition.

Dès lors la règle est, pour les manganèses contenant du protoxyde de fer, de mettre dans le ballon à décomposition environ 6 C. C. d'une solution d'acétate de soude (1:9) et d'opérer ensuite à la manière ordinaire. Il vaut mieux aussi faire marcher l'expérience lentement.

Au lieu de mesurer l'acide carbonique par la perte de poids de l'appareil, on peut l'absorber dans un tube à absorption pesé, comme Kolb l'a indiqué le premier. Cette modification sera surtout préféré par ceux qui n'auront pas à leur disposition une balance assez grande et assez sensible et qui préfèrent ne peser que sur une balance et non sur deux. On procède alors comme il est dit à la page 378. e., mais on peut employer un appareil plus simple. Le petit ballon à décomposition jauge de 100 à 120 C.C. jusqu'à la naissance du col. L'acide carbonique dégagé passe d'abord dans deux tubes en U, dont les branches ont 17 centim. de longueur et 18 mm. de

(*) On reconnaît la présence de l'oxyde de fer magnétique à l'action du manganèse sur une aiguille aimantée astatique. Voir *Mohr. Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 314.

(**) Voir à ce sujet *Teschemacher et Schmith. Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 509. *Scherer et Rumpf. Idem*, IX, 46. — *Paltinson. Idem*, IX, 509. — *Luck. Idem*, X, 310.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 317.

diamètre et dont la première est vide, tandis que la seconde renferme du chlorure de calcium (page 584). En sortant de là le gaz arrive dans deux plus petits tubes en U de 11 à 12 centim. de branches et 15 mm. de diamètre. Ceux-ci contiennent aux 5/6 de la chaux sodée en grains et l'autre 1/6 du côté de la branche de sortie est rempli avec du chlorure de calcium. On pèse ces deux tubes avant et après l'expérience. Puis vient un petit tube de sûreté renfermant dans la partie inférieure de la chaux sodée et enfin un petit tube en U contenant dans la partie inférieure un peu d'eau, pour pouvoir suivre la marche de l'analyse, et ce dernier tube est relié à un aspirateur.

On introduit dans le petit ballon le manganèse et l'oxalate de soude (avec un peu d'acétate de soude, si le minerai contient de l'oxyde de fer magnétique) et l'on y fait couler par l'entonnoir l'acide sulfurique étendu (1 vol. d'acide concentré + 2 vol. d'eau). Il faut encore éviter que les rayons du soleil ne frappent directement l'appareil, et que la température ne dépasse 70°. On fera bien de placer le ballon sur une plaque en fer pour pouvoir le chauffer.

S'il y a des carbonates alcalino-terreux, on peut très facilement, dans cette manière d'opérer, chasser d'abord leur acide carbonique avec de l'acide sulfurique étendu en quantité juste suffisante, chauffer un peu et laver l'intérieur de l'appareil avec un courant d'air purifié et desséché; puis on neutralise l'acide libre et l'on mesure l'acide carbonique fourni par l'action de l'acide sulfurique et du manganèse sur l'oxalate de soude. — Il est presque inutile de dire qu'on pourra remplacer le tube à chaux sodée par un tube à potasse, à la suite duquel on placera un petit tube en verre rempli moitié avec de la chaux sodée, moitié avec du chlorure de calcium.

6. Procédé de *Bunsen* (*).

On pèse environ 0,4 gram. de manganèse en poudre aussi fine que possible, on le met avec quelques morceaux compacts de magnésite (giobertite) dans le petit ballon *d* de la fig. 85. § 130, avec de l'acide chlorhydrique fumant, et l'on opère exactement comme pour l'analyse des chromates. On fait bouillir jusqu'à ce que tout le manganèse soit dissous et tout le chlore chassé: il suffit pour cela de quelques minutes. Chaque équivalent d'iode, mis en liberté et dosé suivant le § 146, correspond à 1 équivalent de chlore dégagé et par suite à 1 équivalent de bioxyde de manganèse pur. La méthode ne donne de bons résultats qu'appliquée par un habile expérimentateur.

Pour dissoudre le manganèse et absorber le chlore dans la dissolution d'iode de potassium, je me sers de l'appareil décrit à la page 400 et représenté dans la figure 96. Il faudra mesurer l'iode précipité immédia-

(*) La méthode de *Bunsen* se rapproche de celle de *Gay-Lussac*, consistant à recueillir le chlore dégagé dans un lait de chaux et à doser chlorométriquement la solution de chlorure de chaux formé. En soumettant cette méthode à une critique sérieuse, *Scherer* et *Rumpf* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 48 et 51) n'ont pas obtenu de bons résultats. *Perrey* (*Chem. Centralbl.*, 1873, 15), en comparant les résultats fournis par les différents modes d'essai des manganèses, a trouvé que le procédé de *Gay-Lussac* donnait les résultats les plus bas.

tement après la fin de la réaction, sans quoi, en attendant, la quantité en augmenterait par suite de la décomposition de l'acide iodhydrique mis en liberté, et l'on aurait un résultat trop fort.

c. Procédé par le fer.

Si l'on chauffe du manganèse avec de l'acide chlorhydrique et une quantité connue et en excès de protochlorure de fer, le chlore qui se dégage transforme le protochlorure de fer en perchlorure. Si donc on mesure par le procédé de *Penny* (page 237) la quantité de protochlorure restant, on pourra facilement calculer le bioxyde pur contenu dans le minerai. Cette méthode, soumise dans mon laboratoire à un contrôle exact par *Scherer* et *Rumff* (*), n'a pas fourni des résultats satisfaisants : ils étaient trop bas et pas suffisamment d'accord : un peu de chlore se perd toujours sans agir sur le protochlorure.

Pattinson (**) a alors modifié la méthode en remplaçant l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique et a obtenu de bons résultats. Dans un ballon de 600 C.C. environ et disposé comme le représente la figure 80 (page 232), on dissout environ 2 gr. de fil de fer fin (exactement pesés) dans 90 C.C. d'acide sulfurique pur étendu (1 p. en poids d'acide concentré, 3 p. d'eau), on chauffe jusqu'à dissolution, on introduit 2 gr. exactement pesés de manganèse en poudre fine, on fait bouillir jusqu'à ce que tout le minerai soit dissous (ce qui arrive assez vite avec le minerai peu compact, et au bout d'un quart d'heure avec celui qui est dense et dur), on laisse monter l'eau, on étend pour faire 250 à 300 C.C. et après refroidissement on mesure l'excès de protoxyde de fer soit avec le chromate de potasse (page 237), soit avec le permanganate de potasse (page 235).

De la différence on conclut la quantité de fer passant de l'état de protoxyde à celui de peroxyde par l'action du bioxyde de manganèse (***) — En multipliant ce fer par $\frac{43,5}{56}$ ou 0,7768, on aura la quantité de bioxyde pur contenu dans le manganèse essayé. Si le manganèse renferme plus de 78 pour cent de bioxyde, il ne faut pas oublier de prendre ou plus de fer ou moins de manganèse.

III. Essai des manganèses au point de vue de leur humidité.

§ 248.

Dans le commerce on admet en général que les manganèses renferment de l'humidité et d'ordinaire on leur fixe une limite maximum. S'il faut mesurer cette humidité, il faudra la chasser à la même température que celle à laquelle on desséchera le minerai pour en faire l'analyse (§ 246. I).

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 46.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 510.

(***) Il ne faut pas oublier dans le calcul, qu'en général le fil de fer ne contient que 99,6 pour 100 de fer pur (*Pattinson* admet 99,9).

Comme en concassant et en broyant les manganèses leur degré d'humidité peut changer, on choisit pour doser l'eau une quantité un peu grande du minéral grossièrement pulvérisé.

Pour opérer on fait usage d'un vase cylindrique en verre à fond plat, de 8 à 10 centimètres de diamètre, 3 centimètres de hauteur, qui peut être fermé avec un obturateur en verre de même diamètre, rodé sur les bords du vase : on peut aussi prendre une boîte en fer-blanc de mêmes dimensions et fermant avec un bon couvercle. On pèse d'abord le vase vide, puis plein de manganèse et fermé. On enlève l'obturateur ou le couvercle, on met dans un bain d'eau, d'huile ou d'air et l'on continue à sécher jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de diminution de poids. Avant de peser il faut fermer le vase.

Si l'on ne peut pas mesurer l'humidité à l'endroit même où sont les tas de minerais, on prend un échantillon moyen qu'on enferme dans un flacon bien sec et bien fermé.

IV. *Mesure de la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour opérer la décomposition complète d'un manganèse.*

§ 249.

Des manganèses, renfermant la même quantité d'oxygène disponible, ou, comme on dit ordinairement, la même proportion de bioxyde de manganèse pur, peuvent exiger des quantités fort différentes d'acide chlorhydrique pour être complètement décomposés et dissous de façon à fournir la quantité de chlore correspondant à leur oxygène disponible. Ainsi un manganèse formé de 60 pour 100 de bioxyde et 40 pour 100 de sable et d'argile n'exigera que la quantité d'acide chlorhydrique correspondant à 2 équivalents pour 1 équivalent d'oxygène disponible, tandis qu'il en faudra bien plus pour un minéral de même richesse, mais contenant des oxydes inférieurs du manganèse, du peroxyde de fer, du carbonate de chaux.

Je recommande en conséquence d'opérer comme il suit pour déterminer la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour la décomposition.

Avec une dissolution ammoniacale d'oxyde de cuivre (§ 216) on mesure la richesse de 10 C. C. d'un acide chlorhydrique pas trop concentré (densité 1,10) : on chauffe 10 C. C. de cet acide avec un poids connu (environ 1 gr.) du manganèse à essayer dans un petit ballon à long col, dont le col est mis en relation avec un tube réfrigérant à reflux. Quand la décomposition est achevée, on chauffe un peu plus fort pour chasser le chlore qui serait dissous, mais pas assez cependant pour perdre de l'acide chlorhydrique. Après refroidissement on étend d'eau le contenu du ballon et avec l'oxyde de cuivre ammoniacal on titre l'acide chlorhydrique restant. La différence des deux titrages donne la quantité d'acide chlorhydrique employé pour la décomposition du manganèse.

On sait que maintenant dans les fabriques de chlorures décolorants on fait, d'après les données de *Weldon*, en traitant le chlorure de manganèse par l'hydrate de chaux au contact de l'air, une préparation qui peut servir de nouveau à la préparation du chlore. Ce composé, essentiellement formé

de $\text{CaO}, 2\text{MnO}_2$, peut être essayé pour son effet utile d'après la méthode de *Bunsen*. A cause de la grande proportion de chlorure de calcium qu'il renferme on ne pourrait pas lui appliquer la méthode a. ou c. Quant à savoir la quantité d'acide chlorhydrique que dépensera le produit, on peut le chercher comme il est indiqué au § 249.

B. MINÉRAIS DE MANGANÈSE EN GÉNÉRAL. DOSAGE DU MANGANÈSE MÉTALLIQUE.

§ 250.

Tandis qu'autrefois les minerais de manganèse ne servaient qu'à la préparation du chlore ou comme agents oxydants dans les verreries, ils jouent maintenant un rôle important dans la préparation du fer manganésifère et il est nécessaire de mesurer leur richesse en manganèse métallique.

Pour y arriver on a ajouté dans les derniers temps des méthodes nouvelles à celles déjà connues. Ces procédés, la plupart volumétriques, seront surtout indiqués à propos de l'analyse des diverses sortes de fer et trouveront plutôt leur place au § 255.

J'indiquerai seulement ici la méthode suivie depuis des années dans mon laboratoire. Elle est peut-être un peu ennuyeuse, mais elle n'a rien à désirer sous le rapport de l'exactitude et permet aussi de doser les autres éléments du minerai.

On dissout dans l'acide chlorhydrique 1 gr. du minerai desséché, on évapore à siccité, on chauffe le résidu avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'eau, on filtre et l'on étend d'eau pour faire 500 C. C. On s'assure que le résidu insoluble ne renferme plus de manganèse, en en fondant un peu au contact de l'air avec du carbonate de soude. S'il y en avait encore, il faudrait désagréger tout le résidu avec le carbonate de soude, éliminer la silice, et ajouter à la dissolution principale le liquide séparé de la silice par filtration.

Si la dissolution est *pauvre en fer*, on y ajoute de l'ammoniaque jusqu'au moment précis où elle devient alcaline, on filtre aussitôt dans un ballon contenant un peu d'acide acétique, on dissout le précipité un peu lavé dans l'acide chlorhydrique chaud, on chauffe, on laisse refroidir, on ajoute encore 10 C. C. (pas beaucoup plus) d'une solution de sel ammoniac et l'on précipite le fer à l'état de sel basique, exactement et avec précaution comme il est indiqué à la page 489. 3. a. — Si au contraire la dissolution est *riche en fer*, on ajoute 20 C. C. de solution de sel ammoniac, on précipite le fer en sel basique par la méthode donnée, on redissout dans l'acide chlorhydrique le précipité modérément lavé, on ajoute 10 C. C. de solution de sel ammoniac et on reprécipite le sel basique.

Après avoir bien lavé le précipité, on en prend un petit essai que l'on fond au contact de l'air avec du carbonate de soude pour s'assurer qu'il ne renferme pas de manganèse.

Par évaporation on ramène à environ 500 C. C. le liquide filtré, additionné des eaux de lavage et additionné au besoin d'encore un peu d'acide acétique libre : on laisse refroidir, on rend *très faiblement* alcalin avec de l'ammoniaque (pour précipiter un reste d'alumine) et l'on sépare aussitôt

par filtration le précipité qui se forme presque toujours. Après quelques lavages on le redissout dans l'acide chlorhydrique chaud, on reprécipite avec l'ammoniaque et l'on filtre de nouveau. L'aspect du précipité, s'il est blanc ou brunâtre, indiquera si une nouvelle dissolution est nécessaire. On acidule faiblement avec de l'acide acétique le liquide filtré réuni aux eaux de lavage, on ajoute de l'acétate d'ammoniaque et l'on traite par l'acide sulfhydrique. En général cela détermine un léger précipité noir (sulfure de cobalt, etc.). On sépare par filtration, on concentre s'il le faut le liquide filtré et l'on précipite et dose le manganèse sous forme de sulfure suivant le § 109. 2.

Le dosage électrolytique du manganèse a été étudié par *Luckow* (*) et par *Alf. Riche* (**). Mais il n'offre aucun avantage, parce qu'il nécessite l'élimination préalable du fer, la concentration sous un très petit volume du liquide manganésifère (le manganèse se dépose au pôle positif sous forme de peroxyde) et qu'enfin l'opération ne peut se faire que dans une solution sulfurique ou azotique.

15. Composés du nickel (***)

A. MINERAIS DE NICKEL, MATTES DE NICKEL. ET AUTRES PRODUITS SECONDAIRES DE LA PRÉPARATION DU NICKEL.

§ 251.

Dans l'analyse du kupfernichel, du nickel antimonié, du nickel gris, on rencontre en général du nickel, du cobalt, du fer, de l'arsenic, de l'antimoine et du soufre, parfois aussi du plomb. Dans le nickel arsenical blanc, on trouve encore du cuivre et du bismuth, tandis que dans le nickel sulfuré il n'y a le plus souvent, en quantité appréciable, que du nickel, du cobalt, du fer, du cuivre et du soufre. Dans les cuivres nickelifères, dans les mattes de nickel, abstraction faite de la silice et des terres alcalines qui peuvent s'y trouver, on n'a guère non plus que les éléments indiqués en dernier. Les produits secondaires, obtenus dans la préparation de l'alliage cuivre-nickel ou du nickel avec les minerais de nickel, les mattes cuivreuses nickelifères, contiennent surtout du cuivre, du fer, du nickel avec un peu de cobalt et du soufre, et aussi souvent de l'arsenic, de l'antimoine et parfois du plomb. Les minerais, comme les produits des établissements métallurgiques, renferment des proportions fort variables de nickel, aussi font-ils maintenant très souvent l'objet d'analyses quantitatives, surtout depuis que le nickel a pris une aussi grande importance dans l'industrie. En général on se contente de mesurer la teneur en nickel plus cobalt, ou en nickel et en cobalt, ou enfin en nickel, cobalt et cuivre. Dans ce qui suit je me bornerai à donner

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 24.

(**) *Compt. rend.*, LXXXV, 226.

(***) On analyse les composés du cobalt comme ceux du nickel, et on peut pour les premiers appliquer les 3 méthodes indiquées au § 251. — Quant à l'essai des minerais de nickel ou de cobalt par la voie sèche imaginé par *Plattner* (transformation du nickel et du cobalt en arsénures), voir le Dictionnaire de *Stohmann*, 3^e édit. III, 1914.

le moyen de ne doser que ces métaux et je renverrai à la première partie de cet ouvrage pour l'analyse ultérieure des précipités obtenus dans ces opérations.

Première méthode.

On prend une quantité de minerai ou de produit métallurgique réduit en poudre fine, qui renferme environ 0,1 à 1 gr. de nickel; on le traite par de l'acide chlorhydrique additionné d'acide azotique jusqu'à ce que tout soit dissous, on évapore avec de l'acide chlorhydrique presque jusqu'à siccité, et plusieurs fois s'il le faut, pour chasser tout l'acide azotique, on reprend ce résidu par l'acide chlorhydrique et l'eau et l'on filtre. S'il reste du soufre, on chauffe le résidu à l'air et l'on traite encore par l'acide chlorhydrique et l'acide azotique ce qui pourrait rester après ce grillage. Si maintenant il y a encore un résidu pas complètement blanc, on le fond avec du bisulfate de potasse, et l'on reprend la masse fondue par de l'acide chlorhydrique et de l'eau; ou bien on fond avec du carbonate de soude, on sépare la silice et l'on fait encore agir l'acide chlorhydrique. Cette dissolution obtenue par l'un ou l'autre des procédés de désagrégation, *on ne la mélange pas avec la dissolution principale*. J'indiquerai plus loin comment il faut la traiter.

Dans la dissolution principale, contenant une quantité suffisante d'acide chlorhydrique (dans 400 C.C. il faut environ 40 C.C. d'acide chlorhydrique de densité 1,12), on précipite tous les métaux précipitables par l'acide sulfhydrique, et cela en opérant d'abord sur la liqueur chauffée à 70°, puis encore sur le liquide froid. On chauffe le liquide filtré, en y ajoutant peu à peu de l'acide azotique pour peroxyder le fer. Lorsque le liquide est refroidi, on y verse de l'ammoniaque en excès, on sépare par filtration le peroxyde de fer impur, on le lave un peu, on le redissout dans l'acide chlorhydrique, on étend la dissolution fortement d'eau, on ajoute 30 C.C. de sel ammoniac et à froid une solution étendue de carbonate d'ammoniaque jusqu'à ce que le liquide commence à se troubler, mais sans qu'il y ait encore un précipité. Par le repos le liquide ne doit pas s'éclaircir, mais plutôt devenir plus trouble. A ce moment la réaction est encore nettement acide. On chauffe à l'ébullition, on lave le précipité de sel de peroxyde de fer basique d'abord par décantation, puis sur le filtre avec de l'eau bouillante contenant un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, et l'on s'assure que le sel basique de fer ne contient pas de nickel en en prenant un essai, le dissolvant dans l'acide chlorhydrique, reprécipitant le sel basique et essayant le liquide filtré avec le sulfhydrate d'ammoniaque. Si dans cet essai on trouvait du nickel, il faudrait redissoudre tout le précipité dans l'acide chlorhydrique et reprécipiter le sel basique de fer. Les deux ou peut-être trois liquides filtrés, qui renferment le nickel et le cobalt, sont mélangés, acidulés avec de l'acide acétique, puis rendus faiblement alcalins avec de l'ammoniaque et concentrés par évaporation. S'il se produisait pendant cette opération un faible précipité (hydrate de peroxyde de fer ou d'alumine), on filtrerait, on dissoudrait le précipité dans l'acide chlorhydrique, on précipiterait par un excès d'ammoniaque et l'on recommencerait encore une fois cette opération. Maintenant on

donne avec l'acide acétique une réaction nettement acide aux liquides filtrés, convenablement concentrés et renfermant tout le nickel et le cobalt, on y ajoute 30 à 50 C.C. d'une solution d'acétate d'ammoniaque (1 : 10), et dans le liquide chauffé à 70° on fait passer un courant prolongé d'acide sulfhydrique, jusqu'à ce que celui-ci domine fortement. L'opération achevée, on sépare par filtration le précipité de sulfure de nickel et de sulfure de cobalt, on le lave, on le fait passer avec la fiole à jet dans un vase de Bohême et l'on incinère le filtre. — On concentre le liquide filtré par évaporation, on y ajoute du sulfhydrate de sulfure d'ammonium, puis de l'acide acétique, et l'on obtient souvent ainsi une seconde précipitation, mais faible, de sulfures de nickel et de cobalt. Pour plus de sûreté on traite encore une fois de cette façon le liquide filtré pour être bien certain que tout le nickel et tout le cobalt sont précipités.

Les sulfures de nickel et de cobalt séparés du filtre sont traités avec les cendres de celui-ci par l'acide chlorhydrique additionné d'acide azotique, jusqu'à décomposition et dissolution complètes des métaux : on évapore à siccité pour chasser l'acide azotique, on étend d'eau, on filtre, on incinère le filtre, dont on ajoute la solution chlorhydrique à la dissolution principale et l'on précipite, le mieux dans une grande capsule en platine, avec une lessive pure de potasse et cela en versant la solution des sels dans un excès de la lessive chauffée. Le précipité obtenu est complètement lavé avec de l'eau bouillante (*), d'abord par décantation, puis sur le filtre, après une dessiccation complète ou partielle on le chauffe légèrement dans un creuset de *Rose*, d'abord en fermant le creuset avec son couvercle et ensuite au contact de l'air. On chauffe au rouge plus fortement jusqu'à complète incinération du filtre et à la fin dans un courant d'hydrogène pur, jusqu'à ce que le poids ne change plus. Ensuite on traite le nickel et le cobalt métalliques dans un creuset par l'eau bouillante. Si celle-ci prenait par là une réaction alcaline, renfermait du chlore ou de l'acide sulfurique et laissait un résidu sur la lame de platine, il faudrait épuiser les métaux avec l'eau bouillante, calciner encore une fois au rouge dans le courant d'hydrogène et peser.

Maintenant on redissout les métaux dans l'acide azotique, ce qui laisse en général un peu de silice insoluble. On ramasse celle-ci sur un filtre pour en déterminer le poids. On neutralise presque la solution azotique avec de l'ammoniaque, on y verse un excès de carbonate d'ammoniaque, on chauffe doucement pendant longtemps, on filtre le précipité de peroxyde de fer et d'alumine qui se forme presque toujours, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on reprécipite de la même façon la dissolution par le carbonate d'ammoniaque, on chauffe au rouge le précipité d'abord tel quel, puis dans un courant d'hydrogène et l'on retranche son poids et celui de la silice du poids des deux métaux.

Dans la plupart des cas on pourra, pour épargner du temps, incinérer

(*) J'ai vérifié ce qu'avancent *Finkener* (*Dict. de Chim. analyt. de H. Rose*, 6^e édit., t. II, 136) et *Busse* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVII, 60), que l'hydrate de protoxyde de nickel se dissout un peu dans l'eau, mais les traces, qui passent dans les eaux de lavage, sont si faibles qu'elles ne peuvent avoir aucune influence appréciable sur le résultat de l'analyse. (Voir *Analys.* n° 90.)

dans ce même petit creuset les petits filtres renfermant l'un la silice, l'autre le peroxyde de fer et l'alumine, et, après la calcination dans le courant d'hydrogène, peser le tout. Mais si, par suite de la présence du cobalt, la silice ou l'alumine, etc., avait une teinte bleue, il faudrait fondre avec un peu de carbonate alcalin, puis précipiter la silice ou l'alumine pure et en prendre le poids. — Comme le nickel métallique peut aussi, suivant les circonstances, contenir de petites quantités de magnésie, il faut ajouter à la liqueur ammoniacale bleue de nickel obtenue après la séparation des impuretés, un peu de phosphate d'ammoniaque et abandonner pendant quelque temps pour voir s'il ne se déposera pas un peu de phosphate ammoniaco-magnésien, qu'il faudra peser sous forme de pyrophosphate de magnésie, pour retrancher des métaux le poids correspondant de magnésie. — S'il y a beaucoup de cobalt, il se précipitera avec le phosphate ammoniaco-magnésien du phosphate double d'ammoniaque et de protoxyde de cobalt. Dans ce cas, pour avoir le sel magnésien pur, il faut dissoudre dans l'acide acétique le précipité lavé avec de l'eau ammoniacale, ajouter de l'acétate d'ammoniaque, précipiter le cobalt par l'hydrogène sulfuré (voir plus haut), concentrer le liquide filtré et enfin précipiter la magnésie par l'ammoniaque et le phosphate d'ammoniaque.

Il reste encore à parler de la dissolution sulfurique ou chlorhydrique, obtenue suivant les circonstances (voir plus haut) par la désagrégation des résidus insolubles dans l'acide chlorhydrique et l'acide azotique et renfermant encore une petite proportion de métaux lourds. Ce qui paraîtrait le plus simple au premier abord serait d'ajouter ce liquide à la solution principale, avant de la précipiter par l'acide sulfhydrique. Mais cela aurait l'inconvénient d'introduire inutilement dans la dissolution une quantité relativement considérable d'alumine. Il vaut donc mieux traiter à part cette dissolution peu volumineuse, en y faisant passer d'abord un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter les métaux du cinquième et ceux du sixième groupe; on chauffe ensuite le liquide filtré avec de l'acide azotique, on précipite par l'ammoniaque, on sépare le précipité, on le lave, on le redissout dans l'acide chlorhydrique et l'on reprécipite par l'ammoniaque. Dans les liquides filtrés réunis on précipite, comme dans la solution principale, par l'acide sulfhydrique le peu de nickel qui peut s'y trouver et l'on réunit ce précipité à celui déjà obtenu de sulfure de nickel, pour tout redissoudre dans l'acide azotique (voir plus haut).

S'il faut doser le nickel et le cobalt séparément, on en opère la séparation avec l'azotite de potasse, suivant le § 160. 9. s'il y a beaucoup de nickel et peu de cobalt; mais s'il y a peu de nickel et beaucoup de cobalt, il vaut mieux procéder suivant le § 160. 10. b. en traitant par le cyanure de potassium et le chlore ou le brome.

Le plus commode, c'est de faire 250 C.C. avec la solution azotique des sulfures de nickel et de cobalt, de doser dans 100 C.C. le nickel et le cobalt ensemble comme on vient de dire, puis dans 100 autres C.C. ou dans tout le reste (les 150 C.C.) le cobalt ou le nickel. Il faudra traiter les métaux, pesés exactement comme nous l'avons dit à propos du mélange de cobalt et de nickel, pour éliminer toutes les impuretés. Après avoir précipité le cobalt avec une lessive de potasse dans la solution chlorhydrique

de l'azotite double de cobalt et de potasse, il faut ajouter du sulfhydrate d'ammoniaque au liquide filtré auquel on aura ajouté les eaux de lavage (*). S'il se forme un léger précipité de sulfure de cobalt, on y mesure la quantité de cobalt d'après le sulfate de protoxyde de cobalt (§ 111. 2. b.). — Pour éviter ce dosage multiple du cobalt, il est souvent plus commode de sursaturer d'ammoniaque la solution chlorhydrique de l'azotite double de cobalt et de potasse, de précipiter le cobalt à l'état de sulfure par le sulfhydrate d'ammoniaque, de redissoudre le sulfure dans l'acide azotique, d'évaporer la dissolution avec de l'acide sulfurique et de peser le sulfate de protoxyde de cobalt (§ 111. 2. b.).

Dans le cas où il ne serait pas bon de diviser la solution renfermant le cobalt et le nickel, on acidulera avec de l'acide acétique la solution ammoniacale préparée pour purifier le nickel et le cobalt pesés ensemble, on reprécipitera les deux métaux à l'état de sulfure, on les redissoudra dans l'acide azotique et dans la dissolution on dosera le cobalt ou le nickel. — Le métal non dosé directement s'obtient dans les deux cas par différence.

S'il y a *très peu* de cobalt avec beaucoup de nickel, on peut d'abord précipiter tout le cobalt avec un peu de nickel, puis ensuite faire la séparation des deux métaux. Pour cela on les dissout dans l'acide chlorhydrique, on neutralise autant que possible avec le carbonate de soude et ensuite, par une addition faite avec précaution d'une solution légèrement alcaline d'hypochlorite de soude au liquide chauffé, on détermine la précipitation complète du cobalt et une précipitation partielle du nickel. Si l'on s'arrange de façon que pour 1 partie de cobalt il y ait au moins 2 parties de nickel, on peut être certain que le précipité renferme tout le cobalt. On reconnaît qu'on a atteint la proportion convenable à la couleur de la solution chlorhydrique des oxydes hydratés noir-brun. Si elle est presque incolore, ou si elle a une faible nuance verdâtre ou rougeâtre, tout le cobalt est précipité, mais si elle est rouge intense, il faut pousser plus loin la précipitation partielle (*Fleitmann* **). Enfin dans la solution chlorhydrique on opère la séparation avec l'azotite de potasse.

S'il faut aussi doser le *cuivre* soit dans le minerai, soit dans le produit métallurgique, on le cherchera, comme au § 261, dans le précipité obtenu au commencement de l'analyse avec l'hydrogène sulfuré.

Deuxième méthode.

Comme pour le zinc, on peut, suivant *Classen* (**), séparer aussi le nickel d'avec le peroxyde de fer sous forme d'oxalate. Je n'ai pas encore d'objection à faire à cette nouvelle méthode : les analyses de contrôle faites par *Classen* donnent de très satisfaisants résultats. Pour appliquer la méthode aux minerais de nickel, etc., on dissout comme dans la première méthode et on élimine tout d'abord les métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré. On chasse l'excès d'acide sulfhydrique, on peroxyde le sel de

(*) Voir *Brauner* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, 193) pour un autre procédé de dosage du cobalt dans l'azotite double.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.* XIV, 76.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.* XVI, 471. — XVIII, 189-536.

protoxyde de fer en chauffant avec de l'acide azotique et l'on évapore au bain-marie tout à fait à siccité. On ajoute au résidu environ sept fois son poids d'une dissolution d'oxalate neutre de potasse (1 : 3), on chauffe 15 minutes au bain-marie, et l'on achève de dissoudre le peu qui pourrait rester de peroxyde de fer non dissous en ajoutant goutte à goutte de l'acide acétique. Si l'on a mis une suffisante quantité d'oxalate de potasse, on aura une dissolution limpide et verdâtre.

On la chauffe à l'ébullition, on ajoute en remuant de l'acide acétique à 80 pour 100 et en quantité au moins égale au volume du liquide à précipiter, ce qui détermine le dépôt de l'oxalate de protoxyde de nickel et de l'oxalate de protoxyde de cobalt. Celui de nickel a une structure plus ou moins cristalline, si la quantité de nickel est minime. *Classen* n'opère d'après cela que sur 0,1 à 0,2 gr. On chauffe maintenant pendant 6 heures à 50°, on filtre chaud et on lave complètement avec un mélange à volumes égaux d'acide acétique, d'alcool et d'eau. Après dessiccation et combustion du filtre sur un fil de platine, on chauffe l'oxalate de protoxyde de nickel d'abord faiblement en creuset de platine fermé, puis peu à peu plus fortement, enfin en ouvrant le creuset on élève encore davantage la température et assez longtemps et l'on pèse le protoxyde de nickel obtenu. Si l'on n'a pas suffisamment lavé l'oxalate de nickel l'oxyde retient du carbonate de potasse. On le reconnaît en chauffant le produit avec de l'eau, dont on essayera la réaction. Si celle-ci est alcaline, il faut laver complètement l'oxyde de nickel avec de l'eau bouillante et le peser de nouveau. Si l'oxyde renferme du cobalt, on réduit le produit de la calcination en chauffant au rouge dans un courant d'hydrogène, et l'on pèse à l'état métallique. — Quant à la séparation du nickel d'avec le cobalt, on la fait comme dans la première méthode.

Troisième méthode. (Précipitation du nickel — ou du nickel et du cobalt par l'électrolyse).

La séparation du nickel par voie électrolytique, sur laquelle *Gibbs* (*) appela l'attention déjà en 1864, a été l'objet de travaux ultérieurs par *C. Luckow* (**), par la direction des mines et usines de *Mansfeld* (***), par *Herpin* (****), *F. Wrightson* (*****), *Th. Schweder* (*****), et *W. Ohl* (*****). De ces recherches il résulte que le nickel et le cobalt ne sont pas précipités des solutions renfermant des acides libres, mais bien de leur dissolution ammoniacale, ou de celle de leurs composés cyanogénés dans le cyanure de potassium, aussi bien que dans la solution de sulfate neutre additionné d'acétate, de tartrate, ou de citrate alcalin (*Luckow*). Dans ces derniers temps *H. Frésenius* et *F. Bergmann* (******) ont étudié avec soin quelles étaient

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 334.

(**) *Dingler's polyt. Journ.*, CLXXVII, 235.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 10. — XIV, 350.

(****) *Bulletin de la Société d'encourag.*, 1874, 595.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XV, 300.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, 344.

(******) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 523.

(******) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIX, 314.

(******) IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

les conditions les plus convenables pour faire la précipitation au point de vue du dosage quantitatif. Il faudra faire usage des dissolutions ammoniacales, renfermant un excès suffisant d'ammoniaque de façon à rester toujours fortement ammoniacales. — La présence du sulfate d'ammoniaque ainsi que celle du phosphate de soude (*M. S. Cheney* et *E. G. Richards* *) favorisent la précipitation, tandis que le chlorhydrate d'ammoniaque la gêne et même peut l'empêcher : l'azotate d'ammoniaque est aussi nuisible.

Voici la meilleure manière d'opérer pour précipiter le nickel, ainsi que le cobalt.

On fait usage d'une pile *Clamond* (§ 261) donnant un courant capable de fournir 300 C. C. de gaz de l'eau en une heure. On prendra de la substance de façon à avoir 0,1 à 0,15 gr. de nickel ou de cobalt en sulfate neutre dissous de façon à faire 200 C. C. et contenant de 2,5 à 4 gr. d'ammoniaque et 6 à 9 gr. de sulfate d'ammoniaque (tous deux supposés anhydres), on mettra 3 à 5 mm. de distance entre le bord inférieur du cône de platine pesé formant le pôle négatif et le pied annulaire de la spirale en platine représentant le pôle positif (voir § 261). On ferme le vase de Bohême contenant la dissolution avec un grand verre de montre, dans lequel des ouvertures sont pratiquées pour laisser passage aux fils. A mesure que le nickel se dépose, la liqueur se décolore. Quand elle n'est plus colorée, on en essaye quelques gouttes avec du sulfocarbonate de potasse. Si l'on n'obtient qu'une coloration rouge rose à peine sensible, on peut regarder la précipitation comme terminée. — Les solutions de cobalt deviennent au commencement plus foncées parce qu'il y a absorption d'oxygène, mais peu à peu elles se décolorent. Avec le cobalt on regarde aussi l'opération comme achevée, lorsque quelques gouttes de la solution donnent avec le sulfocarbonate une coloration jaune vineux à peine visible.

Une fois la précipitation achevée, on soutire le liquide, avec la trompe à eau ou un aspirateur, dans un ballon dont le bouchon est percé de deux trous, et l'on se sert de cet appareil simple pour laver et enfin bien nettoyer avec la fiole à jet. Après cette opération, on détache les fils conducteurs, on suspend le cône au-dessus d'une plaque de fer chaud, jusqu'à ce qu'il soit bien sec, on laisse refroidir et l'on pèse. — Le nickel forme sur le cône de platine un beau dépôt brillant, le cobalt a moins d'éclat.

Quant à savoir comment il faut appliquer la méthode électrolytique aux minerais de nickel, aux mattes, etc., cela dépend de la nature et de la quantité des métaux étrangers. On peut toujours s'en servir avec la première méthode : on dissout les sulfures de nickel et de cobalt dans l'acide azotique additionné d'acide chlorhydrique, on évapore la dissolution avec une quantité déterminée d'acide sulfurique, on sursature avec de l'ammoniaque et, s'il le faut, on ajoute du sulfate d'ammoniaque pour se mettre dans les conditions indiquées plus haut comme les meilleures. Parfois on peut aussi séparer les métaux étrangers par la voie galvanique (voir le § 261).

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVII, 218.

B. NICKEL MÉTALLIQUE DU COMMERCE. (CUBES DE NICKEL, NICKEL EN GRENAILLES).

§ 252.

Le nickel métallique du commerce renferme de 97 à 98 pour cent de nickel, et en outre un peu de cobalt, de cuivre, de fer, parfois des traces d'arsenic et d'antimoine, la plupart du temps un peu de chaux, de magnésie, d'alumine et de silice, quelquefois des traces d'alcalis et souvent de petites quantités de charbon et de soufre. L'analyse doit souvent donner la richesse moyenne d'une fourniture considérable et le chimiste reçoit dans ce cas un plus ou moins grand nombre de cubes dont chacun est prélevé dans une caisse différente. Dans ce cas, comme on ne peut pas diviser les cubes, il ne reste qu'une chose à faire, c'est de les dissoudre tous dans l'acide azotique, après les avoir pesés. Il reste en général un faible résidu insoluble, formé de charbon, de soufre, de scories et de silice. On filtre sur un filtre séché à 100° et l'on rassemble le liquide filtré et les eaux de lavage dans un ballon jaugé exactement pesé et qui, suivant les circonstances, sera de $\frac{1}{3}$, 1 ou 2 litres. Le résidu lavé est séché à 100° et pesé. On étend le liquide d'eau pour remplir le ballon jusqu'au trait de jauge, on pèse exactement et l'on mélange intimement.

I. Analyse de la dissolution.

a. On en mesure une quantité telle qu'elle renferme de 0,5 à 1 gr. de nickel, on verse dans un vase en verre léger pesé et l'on pèse exactement. La première mesure a pour but de donner approximativement la quantité convenable, que la pesée fait ensuite connaître exactement, puisque toute la masse a été pesée. On évapore à siccité avec de l'acide chlorhydrique, on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique, ce qui permet de séparer la silice. Le liquide, maintenant exempt d'acide azotique et qui sur 100 C. C. d'eau doit renfermer environ 10 C. C. d'acide chlorhydrique, est chauffé à 70° et traité par l'acide sulfhydrique; on sépare par filtration le précipité, on le lave et on le met de côté pour y chercher les métaux qu'il renferme. On concentre par évaporation le liquide filtré et les eaux de lavage, on fait bouillir avec un peu d'acide azotique après avoir chassé l'hydrogène sulfuré, on verse de l'ammoniaque en excès, on filtre, on lave, on redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et l'on reprécipite maintenant le peroxyde de fer à l'état de sel basique, en neutralisant approximativement avec du carbonate d'ammoniaque et en faisant bouillir. On réunit le liquide filtré au premier liquide filtré ammoniacal, on acidifie avec l'acide acétique, on précipite à chaud avec l'acide sulfhydrique et dans ce précipité, comme dans le précipité noirâtre qui pourrait encore se produire en versant dans le liquide filtré de l'ammoniaque, du sulfhydrate d'ammoniaque et ensuite de l'acide acétique, on dose seulement le nickel avec la petite quantité de cobalt, en appliquant la première méthode du § 251, et en suivant exactement toutes les particularités de l'opération telles qu'elles sont décrites.

Bien entendu que pour doser le nickel avec de petites quantités de cobalt, on peut aussi prendre la deuxième ou la troisième méthode du § 251.

b. On mesure et l'on pèse une plus grande quantité de la dissolution, de façon à avoir environ 4 à 5 gr. de nickel. On sépare la silice comme en a. ainsi que les métaux du cinquième et ceux du sixième groupe; on lave le précipité contenant ces derniers et l'on y dose le *cuivre*, éventuellement les autres métaux qui pourraient y être. On traite comme en a. le liquide filtré, mais on y dose le *fer* et l'*alumine*, s'il y en a. Comme par suite de l'excès d'ammoniaque ajouté, de l'alumine pourrait se trouver dans la dissolution ammoniacale de nickel et que dans la précipitation basique du fer un peu d'alumine échapperait à la précipitation complète, on acidule d'abord avec de l'acide acétique les dissolutions réunies renfermant le nickel, on y ajoute ensuite avec précaution de l'ammoniaque en très léger excès et l'on abandonne quelque temps à une douce chaleur. S'il se forme par là quelques flocons d'alumine, on les sépare par filtration, et on les ajoute au précipité obtenu dans la précipitation basique du fer, avant d'entreprendre la séparation et le dosage du fer et de l'alumine. La dissolution restée limpide ou séparée par filtration des flocons d'alumine est alors acidifiée avec de l'acide acétique, précipitée à chaud par l'hydrogène sulfuré et le précipité est séparé par filtration. On verse de l'ammoniaque dans le liquide filtré, puis un peu de sulfhydrate d'ammoniaque et de l'acide acétique jusqu'à réaction acide. S'il se produit un précipité noirâtre, on chauffe assez longtemps, on filtre, on réunit le précipité avec celui plus important produit par l'acide sulfhydrique dans la solution acétique, et dans ce précipité on peut alors doser le *cobalt*, qui se trouve maintenant en quantité qu'on peut peser, parce qu'on a opéré sur une plus grande quantité de matière première. On a le nickel en retranchant le cobalt du poids des deux métaux obtenu en a.

Le liquide filtré, débarrassé des dernières traces de nickel, est d'abord évaporé à siccité dans une grande capsule en platine: on chasse les sels ammoniacaux par volatilisation et dans le résidu on dose la *chaux*, la *magnésie* et, s'il y en a, les *alcalis* (§ 154. 6. et § 153. 4. b.).

c. Enfin on mesure une nouvelle portion de la dissolution primitive, contenant environ 10 gr. de nickel, on élimine par évaporation la plus grande partie de l'acide azotique libre, on étend d'eau, on neutralise presque avec de l'ammoniaque, on verse dans la liqueur encore nettement acide du chlorure de baryum et on laisse déposer. S'il se produit un précipité de sulfate de baryte, on le pèse: il correspond au soufre qui, dans la dissolution de l'échantillon de nickel, a été transformé en acide sulfurique.

II. Analyse du résidu insoluble.

Ce résidu séché à 100° et pesé est réduit en poudre bien homogène: dans une partie aliquote on dose le soufre en fondant avec du carbonate et de l'azotate de potasse, etc. (page 526, 1. a.): on fond le reste avec du carbonate de soude additionné d'un peu de salpêtre et dans la masse fondue on dose la silice, l'alumine et les autres corps qui pourraient s'y trouver.

On obtient le charbon par différence. — Si le résidu insoluble est peu important, on se contente en général de le faire figurer dans le résultat de l'analyse comme : « résidu insoluble dans l'acide azotique ».

14. Composés du fer.

A. MINÉRAIS DE FER.

Les minerais les plus fréquemment employés et par conséquent aussi le plus souvent soumis à l'analyse sont : l'hématite rouge (fer oligiste), l'hématite brune, la limonite, l'oxyde de fer magnétique et le fer spathique. Tantôt on aura à faire une analyse complète, tantôt il suffira de doser quelques éléments (la proportion de fer, d'acide phosphorique, d'acide sulfurique, etc.), tantôt enfin on se contentera de connaître la richesse en fer.

I. Méthodes d'analyse complète.

§ 253.

a. Hématite rouge.

Si le minerai ne renferme que du peroxyde de fer, de l'humidité et de la gangue insoluble dans les acides, la méthode 1 suffit le plus ordinairement : mais s'il y a en outre de l'acide phosphorique, des carbonates alcalino-terreux, du protoxyde de manganèse, etc., je conseille de prendre la seconde méthode.

Première méthode.

On pulvérise le minerai aussi finement que possible et on le sèche à 100°.

a. On pèse un essai dans une petite nacelle en platine ou en porcelaine et on l'introduit dans un tube en porcelaine (*); on fait passer dans ce tube un courant d'air sec et l'on chauffe le tube tant qu'il y a de l'eau éliminée. On laisse refroidir dans le courant d'air et l'on pèse. La perte de poids donne la quantité d'eau.

b. On glisse de nouveau la nacelle dans le tube en porcelaine, on le place dans un fourneau long à gaz ou à charbon (pages 125, 128, 150) et l'on chauffe la nacelle longtemps (plusieurs heures) dans un courant d'hydrogène sec et pur, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'eau et à la fin même on donne un bon coup de feu. On laisse refroidir dans le courant d'hydrogène et l'on pèse. La perte de poids donne le poids d'oxygène combiné au fer et permet par conséquent de calculer le peroxyde de fer correspondant.

(*) Je ne conseille pas l'emploi des tubes de verre, car, quand bien même ils sont en verre peu fusible, ils fondent souvent lorsqu'il faut maintenir la nacelle longtemps au rouge vif.

c. Après avoir attaché un fil de platine à la nacelle renfermant le fer réduit, on l'introduit dans un petit flacon d'un quart de litre, on y verse un peu d'eau, puis de l'acide sulfurique étendu et l'on ferme le ballon, pas complètement, en retenant le fil de platine entre le bouchon et le goulot. Le fer très divisé se dissout avec dégagement d'hydrogène, on favorise en chauffant un peu. La réaction terminée, on retire la nacelle, on la lave avec le jet de la fiole, on chauffe jusqu'à douce ébullition pour chasser l'hydrogène, on remplit jusqu'au trait de jauge du ballon, on secoue, on laisse déposer, on prend 100 C. C. du liquide et l'on y dose le fer avec le permanganate de potasse ou le chromate de potasse (pages 237 et 231). Ce résultat doit être d'accord avec celui fourni en b. — Si cela n'était pas, cela tiendrait à un peu de peroxyde qui se trouverait dans la solution de protoxyde de fer. Il faudrait alors prendre de nouveau 100 C. C., les faire bouillir avec un peu de zinc (le mieux dans un courant d'acide carbonique), puis enfin titrer avec le caméléon.

d. On rassemble sur un filtre le *résidu* déposé au fond du ballon, on le lave et on le pèse. Il est en général formé de silice, mais il peut contenir aussi de l'alumine, de l'acide titanique et parfois encore un peu de fer. On le fond avec du bisulfate de potasse et l'on reprend la masse fondue par l'eau. La *silice* reste insoluble. Dans la dissolution on précipite par une ébullition prolongée (§ 107) le peu d'*acide titanique* qui pourrait s'y trouver, après avoir fait passer un courant d'hydrogène sulfuré s'il y avait du fer. Enfin dans le liquide filtré on précipite par l'ammoniaque l'*alumine*, avec le peroxyde de fer s'il en reste. On peut séparer ces deux derniers suivant le § 160. A. 2.

Seconde méthode.

Elle est la même que celle qu'on emploie pour l'hématite brune, voir b.

Si le minerai est réduit en poudre bien fine et si pour la décomposition et la dissolution on fait usage d'acide chlorhydrique fort fumant, en quantité pas trop minime et en chauffant un peu, mais sans bouillir, on peut être certain que la réaction et la dissolution seront achevées au bout de quelques heures. Il faut s'assurer, comme on l'indique à la page 865, que la silice éliminée ne renferme pas d'acide titanique. — Si l'on en trouvait, il y en aurait aussi une partie passée dans la dissolution. Si la quantité paraît appréciable à la balance, il sera bon, pour doser l'acide titanique, de traiter un essai particulier de l'hématite rouge par la première méthode.

b. Hématite brune.

Les hématites brunes renferment, outre le peroxyde de fer hydraté, de petites quantités de protoxyde de fer, de l'oxyde de manganèse, de l'alumine, parfois un peu d'oxyde de cuivre, d'oxyde de zinc, de protoxyde de cobalt et de nickel, plus souvent de petites quantités de chaux et de magnésie, de la silice (combinée à des bases), de l'acide carbonique, de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique, plus ou moins de sable quartzeux ou de gangue

insoluble dans l'acide chlorhydrique. Enfin les hématites brunes peuvent quelquefois contenir des matières organiques (*).

1. On commence par réduire le minerai en poudre fine. Suivant les besoins on l'emploiera tel quel ou après dessiccation à 100° ou tout simplement sous le dessiccateur à la température ordinaire. On le mettra dans un tube en verre bien sec que l'on fermera hermétiquement. On préparera une quantité de minerai en poudre suffisante pour toutes les opérations de l'analyse.

2. Pour doser l'eau il suffira le plus souvent de calciner l'essai au rouge dans un creuset de platine. La perte de poids donnera l'eau. — Mais si le minerai renferme des carbonates alcalino-terreux, du protoxyde de fer ou des matières organiques en quantité pondérable, il ne faudra pas procéder par calcination: il faudra faire une pesée directe de l'eau (voir § 36 et § 135. I. e.).

3. On pèse environ 10 gr. de minerai en poudre, on le chauffe légèrement au rouge dans une capsule en platine, assez toutefois pour être certain d'avoir détruit toute la matière organique, on met dans un ballon, on fait digérer avec de l'acide chlorhydrique fumant, à une douce chaleur, jusqu'à décomposition complète. On ajoute alors un peu de chlorate de potasse, on chauffe quelques instants, on verse dans une capsule en porcelaine, on ajoute 5 à 10 gr. de chlorure de sodium et l'on évapore à siccité au bain-marie (**). On humecte avec de l'acide chlorhydrique, on chauffe, on étend d'eau, on filtre dans un ballon jaugé de 500 C. C. et on lave le résidu. Après dessiccation on chauffe ce résidu au rouge et on le pèse. Quant à la dissolution, on lui donne exactement le volume de 500 C. C. en complétant avec de l'eau pure.

4. Le résidu est formé par du sable quartzéux, ou de la gangue et de la silice éliminée. Celle-ci peut se séparer du résidu et se doser en traitant une portion aliquote du résidu par une solution bouillante de carbonate de soude (§ 237. 2. b.). S'il faut connaître plus à fond la nature de la gangue, qui fréquemment conserve un peu de fer, on traite par les méthodes de décomposition des silicates (§ 140. II. b.) soit la partie insoluble dans le carbonate de soude, parfaitement lavée, soit une autre portion aliquote du résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique obtenu primitivement. — Si le résidu a une couleur rougeâtre, il faut absolument en faire l'analyse.

5. On étend fortement 250 C.C. (de façon à faire à peu près 1 litre) de la dissolution obtenue en 5; on y ajoute 25 C.C. de solution de sel ammoniac, on neutralise presque complètement avec de l'ammoniaque,

(*) Outre ces substances que l'on rencontre en général ou tout au moins le plus fréquemment, on trouve aussi souvent dans les analyses délicates des traces d'autres éléments. C'est ainsi que A. Müller. (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXXVI, 127) a découvert dans le minerai en grains de Carlshutte, près d'Alfeld, de la potasse, de l'acide arsénique et de l'acide vanadique en quantités pondérables et des traces de chrome, de cuivre et de molybdène. Parfois on y rencontre aussi de l'acide titanique. Voir le travail de H. Deville (*Compt. rend.*, XLIX, 210) sur un minerai de fer très riche en vanadium.

(**) S'il y avait de l'arsenic en quantité que l'on puisse peser, il ne faudrait pas évaporer la solution chlorhydrique. Bien entendu aussi que l'addition de chlorure de sodium serait inutile.

puis on verse une dissolution étendue de carbonate d'ammoniaque jusqu'à ce que le liquide présente un trouble permanent : alors on fait bouillir, ce qui précipite le peroxyde de fer et une partie de l'alumine (voir 160. 3. et page 903). Si après l'ébullition la dissolution n'était pas incolore, on ajouterait encore quelques centimètres cubes d'une dissolution neutre d'acétate d'ammoniaque et l'on chaufferait encore à l'ébullition. — Avec le peroxyde de fer se précipitera l'acide phosphorique, etc., s'il y en a (voir 6.). On décante chaud, on filtre, on lave avec de l'eau chaude additionnée d'un peu de sel ammoniac. On enlèvera le précipité encore humide. — Si le minerai de fer était riche en manganèse, il faudrait répéter la précipitation du fer à l'état de sel basique (page 903).

6. Le liquide filtré obtenu en 5. (ou les liquides si l'on a fait une deuxième précipitation) et les eaux de lavage sont additionnés d'un peu d'acide acétique et concentrés par évaporation : on laisse refroidir, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction juste alcaline et l'on sépare par filtration le précipité d'hydrate d'alumine. On recueille le liquide dans un ballon contenant un peu d'acide acétique. Après avoir lavé un peu le précipité, on le redissout dans l'acide chlorhydrique, on le reprécipite avec l'ammoniaque, on filtre en réunissant le liquide au premier liquide filtré, on lave et l'on traite suivant 7. ce précipité ajouté à celui déjà obtenu en 5. Ces précipités renferment le peroxyde de fer, l'alumine et la silice passées dans la dissolution, ainsi que l'acide phosphorique (et l'acide arsénique). — S'il est nécessaire, on concentre par évaporation les dissolutions contenant un léger excès d'acide acétique et séparées par filtration de l'hydrate d'alumine.

7. On dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique les précipités obtenus en 6. et l'on fait 250 C.C. avec la dissolution. S'il reste un peu de silice insoluble, on le séparera par filtration et on la pèsera.

a. On précipite 50 C.C. avec de l'ammoniaque. Le précipité pesé est la somme des composés suivants qui étaient en dissolution : peroxyde de fer, alumine, silice, acide phosphorique (acide arsénique). On sépare la *silice* en faisant digérer longtemps avec de l'acide chlorhydrique fumant, et s'il le faut en fondant avec le bisulfate de potasse, et on la pèse.

b. On emploie 50 C.C. pour doser le *peroxyde de fer* avec le protochlorure d'étain (page 242). Si l'on préfère opérer par pesée, on prendra la méthode indiquée à la page 502. 2.

c. Si l'on retranche du précipité obtenu en 7. a. et pesé : la silice, le peroxyde de fer, l'acide phosphorique (et l'acide arsénique) qu'on va mesurer au n° 10, la différence donne l'*alumine*.

8. A la dissolution exempte d'acide acétique obtenue en 6, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à faible réaction alcaline, puis de nouveau de l'acide acétique jusqu'à réaction nettement acide ; s'il le faut on verse encore un peu d'acétate d'ammoniaque et en chauffant légèrement on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. S'il se forme un précipité, le plus souvent noir, on filtre. Dans le liquide on sépare le *manganèse* à l'état de sulfure que l'on dose tel quel (§ 100. 2.). On dissout le précipité dans un peu d'acide chlorhydrique bromé, on chasse le brome libre en chauffant, on

précipite le cuivre, s'il y en a, par l'hydrogène sulfuré et dans le liquide filtré on dose le *nickel*, le *cobalt* et le *zinc* suivant le § 160. 6. b.

9. On acidule avec de l'acide chlorhydrique le liquide séparé du sulfure de manganèse par filtration, on évapore à siccité, on chasse les sels ammoniacaux et dans le résidu on dose la *chaux* et la *magnésie* (§ 154. 6.).

10. Il reste encore 250 C.C. de la dissolution préparée en 3: on s'en sert pour doser l'*acide phosphorique*, ou l'*acide arsénique avec l'acide phosphorique*, ainsi que le *cuivre*. S'il n'y a que de l'acide phosphorique et pas en trop petite quantité, on évapore à siccité au bain-marie en ajoutant à plusieurs fois de l'acide azotique, on reprend le résidu par l'acide azotique, on précipite avec la solution molybdique et l'on dose l'acide phosphorique suivant le § 134. b. β. — S'il y a du cuivre, ou de l'acide arsénique en quantité appréciable, ou enfin s'il y a peu d'acide phosphorique, on fait passer d'abord un courant d'acide sulfhydrique prolongé dans le liquide chauffé à 70°, on filtre, on dose le cuivre, l'arsenic ou les deux dans le précipité (§ 164) et dans le liquide filtré on mesure l'acide phosphorique suivant le § 135. h. γ. (page 351). L'acide phosphorique séparé ainsi avec un peu de fer est alors dosé suivant le § 134. b. β.

11. Pour doser l'*acide sulfurique*, s'il y en a, on fond 3 à 5 gr. du minerai en poudre desséchée avec 1 p. de carbonate de soude et 1 p. d'azotate de potasse (*F. Muck**) dans un creuset de platine sur la lampe à alcool de *Berzélius*, on traite la masse fondue par l'eau bouillante, on filtre et dans le liquide on dose l'acide sulfurique (page 426. 1. a.).

12. Si le minerai renferme du *protoxyde de fer*, on fait digérer jusqu'à complète décomposition un échantillon dans un ballon jaugé de 250 C.C. avec de l'acide chlorhydrique concentré, exempt de chlore, et le mieux dans un courant d'acide carbonique: on remplit ensuite le ballon jusqu'au trait de jauge, on mélange et dans une partie aliquote on dose le protochlorure de fer suivant le § 112. 2. b. — Si le minerai convenablement chauffé avec l'acide sulfurique étendu est décomposé, on fera mieux d'employer ce mode de dissolution. On dosera alors le protoxyde de fer suivant le § 112. 2. a. — S'il y a du manganèse à l'état d'oxyde supérieur, il faudra, dans le calcul du protoxyde de fer, ne pas oublier que pendant la dissolution une partie du protoxyde de fer a déjà été peroxydée par l'oxygène disponible de l'oxyde de manganèse. — Si l'on retranche de la quantité de peroxyde de fer trouvée au n° 7, celle correspondant au protoxyde mesuré ici, on obtiendra le peroxyde de fer contenu dans le minerai.

13. S'il y a de l'*acide carbonique*, on le mesurera comme il est indiqué page 378.

14. Pour chercher l'*acide titanique*, on chauffe au rouge une portion particulière du minerai dans un courant d'hydrogène jusqu'à réduction complète du peroxyde de fer et l'on opère avec le résidu comme il est dit à la page 914. d.

15. Si l'hématite brune renferme du *vanadium* et du *chrome*, comme cela arrive dans le minerai en grains de Ilaverloh dans le Hartz, on mélange le

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 416.

minerai en poudre fine avec $\frac{1}{3}$ de son poids de salpêtre, pendant une heure on chauffe au rouge *faible*; on pulvérise le produit et on le fait bouillir avec une quantité d'eau pas trop considérable. La dissolution, qui est jaune s'il y a du chrome, est alors additionnée avec précaution et en remuant toujours d'acide azotique étendu, jusqu'à ce qu'elle ne soit plus que faiblement alcaline. (Le liquide ne doit pas être acide, sans quoi les acides chromique et vanadique seraient réduits par l'acide azoteux mis en liberté). On filtre le précipité produit (silice, hydrate d'alumine), on précipite avec le chlorure de baryum après addition d'ammoniaque, on sépare par filtration le précipité formé de chromate et de vanadate de baryte, et après lavage on le fait bouillir avec un grand excès d'acide sulfurique étendu. On sature avec de l'ammoniaque la liqueur jaune rouge séparée par filtration d'avec le sulfate de baryte, on concentre fortement par évaporation et on met un morceau de chlorhydrate d'ammoniaque dans le liquide. A mesure que le liquide dissout le sel ammoniac, il se précipite du vanadate d'ammoniaque, sous forme de poudre cristalline blanche ou jaune. Quand le dépôt est achevé, on filtre, on lave le dépôt sur le filtre avec une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, on sèche, on chauffe peu à peu en laissant arriver largement l'air et l'on obtient ainsi l'acide vanadique rouge foncé, fondant à une haute température en un liquide rouge, qui par refroidissement se prend en masse cristalline (*F. Wöhler**). Dans le liquide séparé par filtration du vanadate d'ammoniaque, on ajoute de l'acide sulfureux qui précipite le chrome en sesquioxyde hydraté. — Voir *A. Terceil* pour un autre moyen de découvrir des traces de chrome dans un minerai de fer (*Bulletin de la Société chimique*, 1865, XXX).

c. Limonite (minerai des prairies).

Ce minerai consiste essentiellement en sédiments d'hydrate de peroxyde de fer, qui se sont formés dans des eaux contenant en dissolution des combinaisons de protoxyde de fer, peroxydé par l'action de l'oxygène, favorisée par l'action de matières organiques. Il est caractérisé par de l'acide phosphorique, qu'on y rencontre toujours parfois dans une proportion qui dépasse 4 pour 100, et par une certaine quantité des acides de l'humus. Il renferme en outre toujours de la silice (combinée et en sable quartzeux), parfois de l'acide sulfurique et de l'acide arsénique, toujours des oxydes de manganèse, et souvent du protoxyde de fer, de l'alumine, de la chaux et de la magnésie.

Après avoir pulvérisé et séché le minerai, on en chauffe au rouge une portion dans un creuset de platine ouvert; on chauffe d'abord lentement pour brûler les acides organiques, peu à peu plus fortement et pendant longtemps en inclinant le creuset.

La perte de poids donne l'eau et la matière organique.

Avec une seconde portion, qu'on n'aura chauffée au rouge que faiblement rien que pour décomposer la matière organique, on opère comme avec l'hématite brune b.

S'il fallait reconnaître et doser les acides organiques, on ferait bouillir une assez grande quantité du minerai en poudre avec une lessive de

potasse pure, jusqu'à ce qu'il soit changé en une masse floconneuse. On filtre et l'on opère avec le liquide filtré suivant le § 209 de 10. à 12.

d. Oxyde de fer magnétique.

Le minerai magnétique renferme le fer à l'état d'oxyde salin Fe^2O^4 . Dans l'analyse il faut rechercher l'acide titanique, la magnésie, tenir compte de la nature de la gangue : les variétés terreuses renferment souvent une forte proportion de protoxyde de manganèse et parfois de petites quantités d'oxyde de cuivre. L'oxyde de fer magnétique ne contient que rarement de l'acide phosphorique et alors seulement en minime proportion.

On l'analyse comme l'hématite rouge, et dans une portion spéciale dissoute par l'acide chlorhydrique dans une atmosphère d'acide carbonique, on dose volumétriquement soit le protoxyde de fer avec une solution de chromate de potasse (page 237. b), soit le peroxyde de fer avec le protochlorure d'étain (page 242.).

e. Fer spathique.

Le fer spathique renferme du carbonate de protoxyde de fer, presque toujours avec du carbonate de protoxyde de manganèse, des carbonates alcalino-terreux et souvent il est mélangé avec de l'argile et de la gangue. Parfois une partie du carbonate de protoxyde de fer est déjà changée en peroxyde hydraté.

On emploie le minerai desséché simplement à l'air ou bien à 100°.

a. On dose l'eau suivant le § 36.

b. On mesure l'acide carbonique comme il est dit à la page 578.

c. On dissout dans l'acide chlorhydrique un troisième échantillon de 8 à 10 gr., on y ajoute un peu de chlorate de potasse pour changer tout le fer en perchlorure, on fait bouillir jusqu'à ce que l'on ne sente plus le chlore et l'on achève comme il est dit pour l'hématite brune (b).

d. Dans une 4^e portion, dissoute dans l'acide chlorhydrique dans une atmosphère d'acide carbonique, on dose soit le peroxyde de fer avec le protochlorure d'étain (page 242.), soit le protoxyde avec le chromate de potasse (page 237. b.).

II. Dosage du fer dans les minerais de fer.

§ 254.

1. Méthodes par les liqueurs titrées.

On a proposé beaucoup de procédés volumétriques pour doser le fer dans les minerais, et bon nombre d'abord préconisés ont été ensuite abandonnés. C'est ainsi que la méthode par le permanganate de potasse, longtemps regardée comme la plus commode et la meilleure, a perdu de sa valeur, depuis que *Læwenenthal* et *Lessen* ont montré que dans une dissolution chlorhydrique elle ne fournit de résultats exacts qu'autant que pour la fixation du titre du caméléon et pour son emploi dans l'analyse, on se

place dans les mêmes conditions de dilution, de température et de quantité d'acide chlorhydrique en excès (voir page 236 et la note 5 à la fin du volume).

Parmi toutes les méthodes que nous allons exposer, la première se recommande surtout par sa simplicité et sa rigueur.

Première méthode.

On chauffe au rouge environ 5 gr. du minerai en poudre *très fine*, séché d'abord à l'air ou à 100° suivant les circonstances : on chauffe au rouge faible, de façon à décomposer toute la matière organique, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique à la substance placée dans un ballon et l'on chauffe sans cependant porter à l'ébullition. Pour les hématites rouges ou brunes, il faut prendre de l'acide fumant. La réaction et la dissolution accomplies, on ajoute, — *si le minerai renferme du protoxyde de fer*, — un peu de chlorate de potasse, on chauffe assez longtemps, on verse le contenu du ballon dans une capsule en porcelaine, on lave le ballon et l'on évapore au bain-marie presque à siccité. On est certain alors que le chlorate de potasse ajouté est complètement décomposé et que tout le chlore libre est chassé. On ajoute au résidu un peu d'acide chlorhydrique, puis de l'eau, on filtre dans un ballon jaugé de 500 C.C. et on lave le résidu.

Si le minerai ne *renferme pas de protoxyde de fer*, on étend d'eau le contenu du petit ballon, on filtre dans un ballon jaugé de 500 C.C. et on lave le résidu. Dans un cas comme dans l'autre on remplit le ballon jaugé jusqu'au trait, on mélange et pour plus de certitude on essaie un peu du liquide avec le prussiate rouge de potasse, pour être bien certain qu'il n'y a pas de protochlorure. Alors avec chaque fois 100 C.C. de la dissolution on fait deux dosages de fer au moyen du protochlorure d'étain (page 242). Pour conserver le réactif, on peut, au lieu de l'appareil figuré à la page 244, adopter la disposition de la figure 208, surtout si l'on ne fait usage du chlorure d'étain qu'à des intervalles de temps éloignés. Au moyen du siphon *e* on fait couler la dissolution. L'air qui vient remplacer ce liquide traverse d'abord les tubes en U *b* et *c*, puis le flacon *d*, qui tous renferment de la pierre ponce imbibée d'une dissolution de pyrogallate de potasse. Celle-ci est préparée en versant dans les tubes et dans le flacon, un peu avant de monter l'appareil, une solution concentrée de potasse et une d'acide pyrogallique : comme le pyrogallate de potasse absorbe très rapidement l'oxygène, l'appareil ne renferme bientôt plus que de l'azote pur.

Tout étant préparé, on fixe un tube en verre dans le bout du tube en caoutchouc *f*, on aspire jusqu'à ce que le siphon soit plein et l'on ferme la pince. S'il faut remplir une burette ou une pipette, on en introduit la pointe dans le tube en caoutchouc *f*, on ouvre la pince et le liquide monte dans la burette. On ferme ensuite d'abord la pince *f*, puis celle de la burette, que l'on retire du tube en caoutchouc.

On dose alors le fer du minerai d'après la méthode indiquée. Parfois le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique garde encore un peu de fer. C'est surtout le cas lorsque ce résidu tel quel ou après calcination paraît rougeâtre. Pour mesurer alors ce peu de fer qui reste, on désagrège le

résidu par fusion avec le carbonate de soude, on sépare la silice et dans la dissolution chlorhydrique on dose le fer avec le sel d'étain. Si l'on réunit

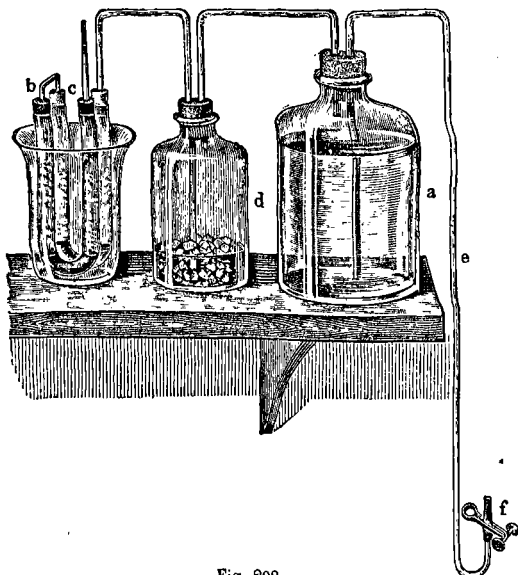


Fig. 208.

cette seconde dissolution à la première avant de remplir d'eau jusqu'à la marque du ballon jaugé, on s'évite le second dosage.

Deuxième méthode.

Comme dans la première méthode, on prépare d'abord une dissolution chlorhydrique du minéral, renfermant tout le fer à l'état de perchlorure et exempté d'acide azotique, puis dans une portion aliquote de la solution on dose le fer avec l'iodure de potassium, ainsi que cela est indiqué à la page 245. β.

Si le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique contenait encore du fer, on le traiterait comme dans la première méthode, et l'on doserait encore perchlore de fer par l'iodure de potassium.

Suivant mes propres recherches, la première méthode donne des résultats plus satisfaisants que la deuxième, celle-ci convenant mieux au dosage de petites quantités de fer.

Troisième méthode.

On prépare une dissolution chlorhydrique comme dans le premier procédé, on étend d'eau, on réduit par le zinc (*) dans un courant d'acide carbo-

(*) Le zinc broyé dans un mortier chauffé à 210° et amené par le tamisage à la forme de grains grossiers et réguliers, vaut mieux que le zinc granulé ou en feuilles (*T. M. Brown, Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 98).

nique (page 241, 5. a.) et l'on dose le protochlorure de fer soit par la méthode de *Penny* (page 257), soit avec la solution titrée de permanganate de potasse, en tenant bien compte des recommandations faites à la page 236, γ ., à propos des solutions de protoxyde de fer contenant de l'acide chlorhydrique. — Si le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique contient encore du fer, il faudra le désagréger comme dans la première méthode.

Quatrième méthode.

On fond environ 0,5 gr. du minerai réduit en poudre très fine avec 3 ou 4 gr. de bisulfate de potasse ou de bisulfate de soude, en chauffant d'abord doucement, puis en élevant graduellement et lentement la température, mais pas assez longtemps pour chasser complètement le second équivalent d'acide sulfurique : on dissout le produit dans l'acide sulfurique étendu, on réduit en faisant bouillir avec du zinc (*) dans un courant d'acide carbonique (page 241, 3. a.), et enfin on dose le protoxyde de fer avec une dissolution titrée de permanganate de potasse (page 231, 2. a.). — La difficulté qu'offre ce mode d'opérer, c'est que la décoloration de la liqueur ne prouve pas d'une manière certaine que la réduction soit complète. Il faut donc, lorsque l'on croit que celle-ci est achevée, mettre en contact sur une assiette en porcelaine une goutte de la dissolution avec une goutte de sulfocyanure de potassium. S'il se fait encore une coloration rouge sensible, c'est que la réduction n'est pas achevée. La réaction du sulfocyanure sur le peroxyde de fer est tellement sensible, qu'il ne faut pas faire attention à une très légère coloration rose pâle. — On ne peut ici regarder les résultats comme exacts que si l'on a opéré une désagrégation et une dissolution complètes du minerai.

2. Méthodes d'analyses en poids.

Je ne donnerai ici que le procédé de *Fuchs* (**), parce que les deux travaux faits en 1857 par *Læwe* (***) et *R. Kænig* (****) ont fait tomber les objections que plusieurs chimistes avaient faites à ce mode d'opérer. Remarquons toutefois que les méthodes volumétriques sont plus généralement adoptées.

a. Procédé ordinaire (tel qu'il est indiqué par *Læwe*).

Dans un ballon en verre de 500 C.C. environ, à long col placé obliquement, on chauffe avec de l'acide chlorhydrique concentré 1 à 1,5 gr. de bon minerai, 2 à 3 gr. de minerai médiocre, à l'état de poudre très fine; lorsque tout l'oxyde de fer est dissous on ajoute du chlorate de potasse par petites portions et le mieux sous forme de sel fondu, jusqu'à ce que

(*) Voir la note (*) page 921..

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, XVII, 160.

(***) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXII, 28.

(****) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXII, 36.

le liquide répande nettement l'odeur du chlore, et l'on continue à chauffer jusqu'à ce que cette odeur ait complètement disparu. On étend d'eau de façon à remplir le ballon à moitié, on ferme le goulot avec un bon bouchon à travers lequel passe un tube pas trop étroit de 25 centimètres ouvert aux deux bouts : on chauffe alors le ballon incliné, en le maintenant *au moins* un quart d'heure à une ébullition modérée, pour être certain que toute trace de chlore ou d'air dissous dans l'eau et dans la partie vide du ballon a été chassée.

En maintenant l'ébullition sans interruption, on enlève le bouchon et l'on introduit lentement dans la solution une lame bien décapée de cuivre pur fixée à un fil fin de platine. On a soin au moyen du bouchon de soutenir un instant, en serrant le fil contre le goulot, la lame au milieu de la vapeur pour qu'elle s'échauffe avant de plonger dans le liquide, pour éviter les projections. On soulève donc de nouveau le bouchon, et on laisse la lame descendre horizontalement au fond du ballon, de façon qu'elle soit complètement couverte par le liquide : on serre le bouchon, on replace le ballon incliné et l'on a bien soin pendant toute cette manipulation que la dissolution de perchlorure de fer qui recouvre le cuivre ne cesse pas de bouillir. L'ébullition doit être lente, non tumultueuse; on la continue jusqu'à ce que la dissolution de fer soit complètement réduite et dès lors tout à fait incolore ou au moins si faiblement verdâtre, qu'on ne puisse en reconnaître la teinte. En général ce but est complètement atteint au bout de deux heures, mais on peut sans inconvénient prolonger l'ébullition pendant trois ou quatre heures pour être plus certain du résultat. Pendant l'ébullition le cuivre doit toujours être recouvert par le liquide. Il ne faut absolument pas ajouter de nouvelle eau, il faut donc avoir soin d'en mettre au début une quantité suffisante.

La lame de cuivre pèsera environ 6 gr. On la fabrique avec du cuivre obtenu par le procédé galvanique et on lui donne une longueur et une largeur telles qu'on puisse la faire entrer dans le goulot du ballon et qu'elle puisse se placer horizontalement sur son fond. On la frotte avec du papier à l'émeri, on la pèse ensuite et on la fixe au fil de platine.

La réduction du perchlorure de fer achevée, on ouvre le ballon, à l'aide du fil de platine on enlève rapidement la lame de cuivre de la dissolution toujours bouillante, on la plonge dans un vase en verre plein d'eau distillée, on la lave bien avec la fiole à jet, on la sèche complètement entre des feuilles de papier à filtre, on la sépare du fil de platine, on la pèse et l'on calcule 1 équivalent de fer pour chaque équivalent de cuivre dissous, d'après la réaction : $\text{Fe}^{\text{e}}\text{Cl}^{\text{s}} + 2\text{Cu} = 2.\text{FeCl} + \text{Cu}^{\text{e}}\text{Cl}$. L'éclat primitif de la lame de cuivre disparaît pendant l'opération : à la fin elle a une surface matte mais non pas noirâtre, comme cela arrive presque toujours lorsqu'on fait usage de cuivre ordinaire. — Avec du peroxyde de fer chimiquement pur, *Læwe* a trouvé dans quatre essais : 99,7 — 99,6 — 99,6 — 99,6 pour 100 de peroxyde.

Kœnig opère tout à fait de la même façon. Il recommande de traiter la lame de cuivre enlevée de la solution en la laissant d'abord longtemps dans l'eau chaude, pour enlever par lavage ce qui aurait pu pénétrer dans les pores ; puis on la plonge dans l'alcool absolu pour enlever l'eau et

ensuite dans l'éther pour éliminer l'alcool. Pour éviter que pendant l'ébullition les soubresauts ne fassent détacher quelques parcelles de la lame, *Kœnig* l'enveloppe avec le fil de platine. Celui-ci fait l'office d'un ressort, il amortit ou empêche le choc du cuivre contre les parois et en outre il accélère la réduction. — Dans plusieurs essais il a obtenu des résultats compris entre 99,5 et 100,5 pour 100.

La faible solubilité du cuivre dans l'acide chlorhydrique étendu bouillant ne pourrait altérer les résultats que dans les limites des erreurs de l'expérience (*J. Læwe* *).

b. Procédé modifié.

Si le minerai renferme de l'acide titanique en quantité notable, le procédé a. ne peut pas, suivant *Fuchs*, être appliqué tel quel, il faut le modifier. Comme ce cas est très rare, je renvoie au travail original (**).

S'il y a de l'acide arsénique, on ne peut pas non plus employer la méthode, parce que le cuivre se couvre de houppes noirâtres d'arséniure de cuivre. On peut éliminer l'arsenic en fondant le minerai en poudre avec du carbonate de soude, et en épuisant par l'eau : on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique et l'on achève comme en a.

B. DIFFÉRENTES SORTES DE FER.

I. Fontes.

§ 255.

La fonte, un des produits les plus importants de la métallurgie, renferme un assez grand nombre d'éléments, qui sont mélangés ou combinés avec le fer en plus ou moins grande proportion. Bien que l'on ne sache pas encore parfaitement l'influence qu'ont ces mélanges sur les propriétés de la fonte, il est cependant hors de doute qu'ils en ont une importante.

L'analyse des fontes est une des opérations de chimie analytique les plus difficiles. Voici la liste des corps dont il faut tenir compte : *fer*, *carbone combiné au fer* et carbone à l'état de *graphite*, *azote*, *silicium*, *phosphore*, *soufre*, potassium, sodium, lithium, calcium, magnésium, aluminium, chrome, titane, zinc, *manganèse*, cobalt, nickel, vanadium, *cuivre*, étain, arsenic, antimoine, tungstène.

En général on dose quantitativement les éléments écrits en italiques.

1. Dosage du carbone

a. Tout le carbone.

De toutes les méthodes préconisées autrefois et aujourd'hui pour doser la quantité totale du carbone dans la fonte, on n'a de bons résultats

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 361.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, XVIII, 495. — *Kœnig, Journ. f. prakt. Chem.*, LXXII, 53.

qu'avec celles qui transforment le carbone en acide carbonique, que l'on pèse. On doit au contraire regarder tout d'abord comme défectueuses celles qui consistent en général à peser le résidu charbonneux obtenu par un moyen ou par un autre, à y déterminer la partie incombustible et à en conclure le carbone par différence : et la raison c'est que généralement la partie combustible n'est pas du carbone pur. Dans ce qui suit nous n'indiquerons que des méthodes de la première espèce. Elles diffèrent les unes des autres, soit parce que la combustion du carbone se fait dans un résidu qui le renferme tout et obtenu par la dissolution du fer, ou bien directement avec le fer mécaniquement divisé, soit parce que l'oxydation du carbone a lieu par voie sèche ou par voie humide. En α . nous donnons le moyen d'obtenir un résidu renfermant tout le carbone de la fonte, en β . nous disons comment on dose le carbone dans ce résidu et en γ . comment on le trouve par la combustion directe de la fonte.

α . Méthodes pour avoir un résidu renfermant tout le carbone de la fonte.

aa. Méthode de Berzélius () et ses modifications.*

Comme dans la dissolution de la fonte par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique le carbone combiné part sous forme de carbure d'hydrogène, Berzélius la dissolvait avec des sels métalliques neutres, surtout avec la solution de bichlorure de cuivre (**), ne renfermant pas d'acide chlorhydrique en excès, ou bien aussi avec le sulfate de cuivre et le chlorure de sodium dissous dans l'eau à équivalents égaux. Il recommande de faire agir le dissolvant à froid, jusqu'à ce que la couleur indique que le cuivre est presque complètement précipité, alors on renouvelle la solution de chlorure de cuivre, ou l'on ajoute du chlorure de cuivre cristallisé. Si, ni à froid ni à chaud, il ne se précipite plus de cuivre, on abandonne encore vingt-quatre heures pour plus de certitude. Alors on verse de l'acide chlorhydrique et, si c'est nécessaire, encore du bichlorure de cuivre jusqu'à complète redissolution du cuivre précipité, on ramasse le dépôt charbonneux dans un tube filtrant contenant de la mousse de platine, on lave d'abord avec de l'eau, puis avec de l'acide chlorhydrique et enfin encore avec de l'eau.

Cette méthode a été modifiée et l'on a montré surtout qu'il était très avantageux de remplacer le bichlorure de cuivre par le chlorure double de cuivre et d'ammonium (Pearse ***) (Creath ****), ce qui active beaucoup la

(*) *Traité de Chimie.*

(**) Suivant H. Hahn (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 210), dans la dissolution du fer par le bichlorure de cuivre il se forme un courant, au contact du fer et du cuivre déposé, par suite duquel il se dégage un peu d'hydrogène, renfermant du carbure d'hydrogène, et de là une perte de carbone. Mais, d'après Max Buchner, si l'on a soin de prendre du bichlorure bien exempt d'acide libre, ce mélange gazeux est en si faible quantité, que le carbone qu'il emporte n'est pas sensible à la balance.

(***) *Eng. and Min. Journ.*, New-York, XXI, 151. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, 540.

(****) *Eng. and Min. Journ.*, New-York, XXIII, 168. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, 504.

dissolution du fer. On emploie aussi pour filtrer le charbon un filtre à amiante (*).

On prépare la dissolution du chlorure double de cuivre et d'ammoniaque en mettant dans 1850 C. C. d'eau 340 gr. de bichlorure de cuivre cristallisé et 214 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque.

On emploie la fonte divisée en forme de copeaux obtenus sur le tour ou au foret ou bien en tout petits morceaux. Si le métal est sali par de l'huile provenant des outils, on le lave avec de l'éther. Si le fer divisé renfermait des matières organiques mélangées, on le purifierait en l'enlevant avec un aimant. Enfin on prend 4 à 5 gr. de cette fonte divisée et purifiée sur lesquels on verse de la solution des chlorures, à raison de 20 à 25 C. C. pour 1 gr. de fonte. Une fois tout le fer dissous, on traite le résidu d'après l'une des méthodes suivantes, selon que l'on veut doser le charbon avec l'acide chromique ou par la combustion directe.

αα. On sépare le charbon avec le cuivre précipité sur un entonnoir ordinaire fermé par un tampon perméable d'asbeste, en faisant usage de la trompe aspirante : pour enlever le protochlorure de cuivre déposé, on lave d'abord avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau ou de l'alcool (***) jusqu'à ce que toute trace d'acide chlorhydrique soit éliminée. S'il reste dans le résidu un composé chloré, il pourra se faire, lors du traitement par l'acide chromique et l'acide sulfurique, de l'acide chlorochromique et les résultats seront trop élevés. — On dessèche complètement le contenu de l'entonnoir, si l'on a fait usage d'alcool.

ββ. Au contenu du vase on ajoute de l'acide chlorhydrique et si cela est nécessaire encore du mélange des deux chlorures jusqu'à dissolution complète du cuivre : alors on jette le carbone sur le filtre à asbeste : on lave d'abord avec un peu d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau ou de l'alcool jusqu'à ce qu'il n'y ait plus trace d'acide chlorhydrique. Dans l'entonnoir même on sèche son contenu de 100 à 110°.

b. Méthode de C. Ullgren (**).

Ullgren traite la fonte très divisée à une douce chaleur par une dissolution de 1 p. de sulfate de cuivre dans 5 p. d'eau : c'est le même moyen qu'emploie Eliot (****). Ce dissolvant est facile à préparer, mais il agit bien plus lentement que le mélange de chlorure de cuivre et de chlorure d'ammonium. S'il faut redissoudre le cuivre, on chauffera aussi dans ce procédé le résidu avec de l'acide chlorhydrique et du bichlorure de cuivre.

(*) On les prépare facilement en mettant dans un entonnoir ordinaire d'abord un peu de coton de verre, puis en versant dessus de l'amiante en suspension dans de l'eau et en lavant jusqu'à ce qu'il ne se détache plus de fibres d'amiante. Il se forme ainsi sur ce verre en fils une couche bien filtrante d'asbeste. Voir aussi Sauer (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIV, 512). Il faudra calciner l'amiante dans un courant d'air humide pour le débarrasser du fluor. Voir Kraut (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 34).

(**) L. Klein (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 76) donne la préférence à l'alcool parce qu'on peut plus facilement détacher le charbon des parois de l'entonnoir et l'enlever plus commodément après la dessiccation.

(***) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXXIV, 59. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 450.

(****) *Journ. of the Chem. Soc.*, VII, 182.

cc. *Méthode de Boussingault* (*).

Dans un mortier en agate ou en verre on remue la fonte aussi finement pulvérisée que possible avec 15 fois son poids de bichlorure de mercure et d'eau pour en faire une bouillie claire et on broie pendant une demi-heure. On ajoute encore de l'eau et l'on verse le tout dans un vase de Bohême pour chauffer pendant une heure entre 80 et 100°. On filtre sur un petit filtre à amiante, on lave avec de l'eau chaude, on dessèche complètement au bain d'air, et pour chasser tout à fait le protochlorure de mercure mélangé au charbon, on chauffe peu à peu jusqu'au rouge dans un courant d'hydrogène sec la substance placée dans une petite nacelle en platine. Pour avoir de l'hydrogène bien exempt d'oxygène, on le fait passer sur une longue couche de mousse de platine, puis dans de l'acide sulfurique. Pour le traitement ultérieur, voir plus loin en β.

dd. *Méthode de W. Weyl* (**).

Un grand avantage de ce procédé, c'est qu'on n'a pas besoin de pulvériser la fonte, opération qui, on le sait, y mêle souvent des impuretés. La dissolution se fait à l'aide d'un *faible* courant électrique fourni par un élément *Bunsen* et en plongeant dans de l'acide chlorhydrique étendu le morceau de fonte à analyser fonctionnant comme électrode positive. Le fer se dissout à l'état de protochlorure en laissant le charbon, tandis que de l'hydrogène se dégage à l'électrode négative. En prenant un courant *fort* on n'atteindrait pas le but, parce que le fer dans ce cas devient facilement passif : alors il se dégage de sa masse du chlore, qui oxyde du carbone déjà déposé et forme même avec lui une combinaison directe qui, décomposée à son tour par le courant comme l'est l'acide chlorhydrique, dépose du carbone au pôle négatif, comme l'acide chlorhydrique y abandonne de l'hydrogène. On reconnaît que dans les deux cas il y a du carbone perdu sous forme d'oxyde de carbone ou d'acide carbonique dans le premier et à l'état de carbure d'hydrogène dans le second, carbure qui se forme par la rencontre du carbone et de l'hydrogène au pôle négatif.

On choisit un morceau de fonte de 15 à 20 gr., on le fixe à une pointe en platine à l'aide d'une petite pince : on le plonge dans de l'acide chlorhydrique étendu sans toutefois faire mouiller par l'acide les points de contact entre la pince et le fer (sans quoi le charbon qui ne tarderait pas à apparaître entre le fer et la pointe en platine entraverait la dissolution) : on attache la pince au pôle positif, on plonge également dans l'acide la lame de platine formant le pôle négatif et l'on règle l'intensité du courant en éloignant plus ou moins les électrodes, de façon à ce qu'il ne se forme que du protochlorure et pas de perchlorure. On reconnaît la formation de ce dernier à la couleur jaune des stries liquides qui descendent du morceau de fer. Ce dernier change peu d'aspect, parce que le carbone garde la forme de la fonte. Quand la partie plongée est dissoute (environ

(*) *Comptes rendus*, LXVI, 875.(**) *Pogg. Ann.*, CXIV, 507. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 112 et 250.

au bout de 12 heures), on arrête l'opération, on sépare la partie compacte non dissoute d'avec le charbon qui y est suspendu, on la pèse après dessiccation, et l'on obtient facilement la proportion de fer dissous. On rassemble le charbon sur un filtre à asbeste.

Si l'on opère sur des fontes dont le carbone ne reste pas, comme avec la fonte spéculaire, sous forme de masse compacte cohérente, mais à l'état

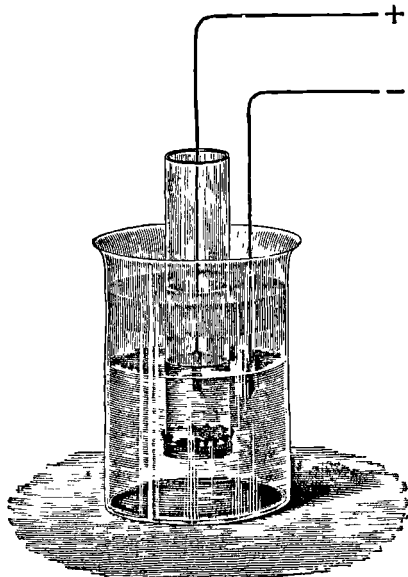


Fig. 209.

de grande division, alors la lame de platine de l'électrode négative est toute noircie par le dépôt de charbon. C'est *Rinmann* (*) qui a fait le premier cette remarque en appliquant le procédé de *Weyl* à de l'acier *Bessemer*. Pour ces espèces de fer, il faut modifier un peu la méthode et faire comme l'a indiqué *Weyl* (**) lui-même, usage de l'appareil représenté dans la figure 209. C'est un vase de Bohême à moitié rempli d'acide chlorhydrique étendu. Dans ce vase plonge un cylindre en verre soutenu par un disque convenable en liège : ce cylindre est fermé en bas par une vessie (ou du papier parcheminé) et contient du même liquide que celui qui est à l'extérieur et jusqu'à la même hauteur. Dans le cylindre plonge l'électrode positive, par conséquent le morceau de fer, et au dehors, entre les deux vases,

la lame de platine servant d'électrode négative. L'opération marche comme il est dit plus haut. Dans cette disposition la lame de platine noircit aussi au bout de quelques heures, mais le dépôt noir, qui n'est plus du charbon mais du fer, se dissout dans l'acide chlorhydrique.

ee. Méthode de *Wæhler* (***).

La méthode de *Wæhler* repose sur ce fait que, si l'on chauffe de la fonte dans un courant de chlore, tout le fer part en chlorure volatil et le carbone reste. Elle est rapide et donne de bons résultats, aussi beaucoup de chimistes la préfèrent-ils à toutes les autres (****). On pèse la fonte (1 à 2 gr.) dans

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 536.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 157.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 401.

(****) Voir *Max Buchner, Berg u. Hüttenmänn. Zeitung. Jahrg.*, XXIV, 84. *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 211 ; — *B. Kerl. Idem.* ; — *E.-G. Tosh. Chem. News*, 1867, n° 401, p. 67 et n° 403, p. 94. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 498 et VIII, 401.

une petite nacelle en porcelaine, on introduit celle-ci dans un tube en verre difficilement fusible et l'on fait agir au rouge faible le chlore, que l'on a desséché en le faisant circuler sur de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré. On continue l'action jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de perchlorure de fer. Tout le carbone reste dans la nacelle. Il faut mettre le plus grand soin à dessécher le gaz, car s'il y restait un peu d'humidité, il se formerait des carbures d'hydrogène et on aurait une perte de carbone.

ff. *Autres méthodes.*

On a encore proposé d'autres méthodes, entre autres l'emploi du brome (*) et l'acide chromique étendu (*Weyl* **). Elles sont ou d'une application peu commode ou ne sont pas suffisamment étudiées.

β. *Dosage du carbone dans les résidus obtenus en α.*

Ce dosage se fait généralement en transformant le carbone en acide carbonique que l'on pèse. L'oxydation du carbone s'opère soit par combustion dans un courant d'oxygène (première méthode), soit par l'action de l'acide chromique (deuxième méthode). Enfin *Boussingault* brûle le charbon et mesure la perte de poids (troisième méthode).

aa. Première méthode (combustion du carbone et pesée de l'acide carbonique).

Si l'on a préparé suivant cc. ou ee. le résidu renfermant tout le carbone et exempt de cuivre, il se trouve déjà dans une nacelle : mais il est sur un filtre à amiante si l'on a opéré suivant aa. ββ. — dd. ou aussi bb. Dans ce dernier cas on le met avec l'amiante dans une nacelle en porcelaine ou en platine, avec un petit pinceau en amiante humide on rassemble les parcelles de carbone adhérentes à l'entonnoir, on met le tout dans la nacelle et on dessèche bien le contenu. On introduit la nacelle dans un tube, dont la portion antérieure est remplie d'oxyde de cuivre en grains (page 602) et l'on opère exactement comme il est expliqué de la page 600 à la page 603. On donnera de préférence à l'appareil à absorption la disposition suivante : immédiatement à la suite du tube à combustion on fixera un tube, comme celui représenté dans la figure 121, ou 122, ou 123, page 584, par son extrémité *b*. Les deux branches sont remplies de chlorure de calcium, mais dans la courbure il y a de l'oxyde puce de plomb entre deux tampons de coton. Cette disposition a pour but non seulement d'arrêter la vapeur d'eau, mais aussi l'acide sulfureux qui pourrait se produire pendant la combustion, dans le cas où le résidu contiendrait des sulfures métalliques. Avant de se servir du tube on y fait passer d'abord de l'acide carbonique sec, puis un courant d'air sec jusqu'à ce qu'on ait chassé toute trace d'acide carbonique. L'extrémité de sortie *g* est reliée avec deux tubes en U

(*) Voir *Werther* (*Journ. f. prakt. Chem.*, XCI, 250). — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 211.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 158.

pesés pleins de chaux sodée et un peu de chlorure de calcium (page 611) : le dernier de ces tubes en U communique avec un tube de sûreté semblable non pesé, contenant dans la branche d'arrivée du chlorure de calcium et dans celle de sortie de la chaux sodée, et enfin le tout se termine par un tube recourbé dont l'extrémité plonge de quelques centimètres dans de l'eau, et qui sert à suivre la marche de l'opération. Quant au chauffage en lui-même, il faut se rappeler que le charbon combiné chimiquement au fer brûle facilement, tandis que la combustion du graphite exige une action prolongée de l'oxygène et une haute température. Et encore comme la combustion n'est pas toujours complète, il faut examiner avec soin le résidu de la nacelle pour s'assurer qu'il n'y reste pas de graphite. Aussi avec les résidus riches en graphite il vaut mieux oxyder avec l'acide chromique.

Si l'on applique cette méthode de combustion à la matière obtenue en dissolvant le fer par le sulfate de cuivre et consistant en résidu de charbon mélangé avec du cuivre métallique, on mélangera avec de l'oxyde de cuivre (50 gr. d'oxyde pour le résidu provenant de 1 gr. de fer) et l'on conduira la combustion comme à la page 603 b. Je ne recommande pas cependant ce procédé pour les résidus riches en graphite, parce qu'on ne peut pas s'assurer si la combustion est complète. *Parry* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 225) a donné un moyen volumétrique de doser l'acide carbonique, en employant cette méthode.

bb. Deuxième méthode (oxydation par l'acide chromique).

Les frères *Rogers* et plus tard *Brunner* (*) employèrent la voie humide pour changer le carbone en acide carbonique par l'action d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique : *Ullgren*, en modifiant le procédé par l'emploi de l'acide chromique au lieu du bichromate, l'appliqua le premier au dosage du carbone dans les résidus de la dissolution du fer. On obtient ainsi, même avec des substances riches en graphite, une oxydation complète du carbone, ce qui est un avantage précieux surtout avec des produits comme la fonte grise.

Je décrirai d'abord la méthode employée par *Ullgren* (**) en redonnant pour plus de facilité la manière de dissoudre le fer, puis j'indiquerai les modifications.

On traite environ 2 gr. de fonte, en copeaux si elle est grise ou en poudre grossière si elle est blanche, dans un petit vase de Bohême à une douce chaleur et en remuant souvent, par 10 gr. de sulfate de cuivre dans 50 C.C. d'eau. Quand le fer est dissous, on laisse déposer, on décante le liquide limpide : puis le reste, aussi bien la partie liquide que la partie solide, est versé dans le ballon *a* (fig. 210) : ce qui reste adhérent aux parois du vase est poussé dans le ballon à l'aide de la fiole à jet, avec le moins d'eau possible cependant, de façon à n'avoir guère que 25 C. C. de liquide. Dans le ballon on verse 40 C. C. d'acide sulfurique concentré (ou proportionnellement davantage, si l'on a employé plus d'eau de lavage). Au mélange re-

(*) *Pogg. Ann.*, XCV, 379.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXXIV, 59. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 430.

froidi on ajoute 8 gr. d'acide chromique (*) et l'on réunit le ballon à l'appareil destiné à absorber l'acide carbonique : celui-ci, provenant de l'oxydation du carbone par l'acide chromique, donnera la quantité totale de charbon. Le petit ballon *a*, d'une capacité de 150 C. C., est placé dans une corbeille *b* en

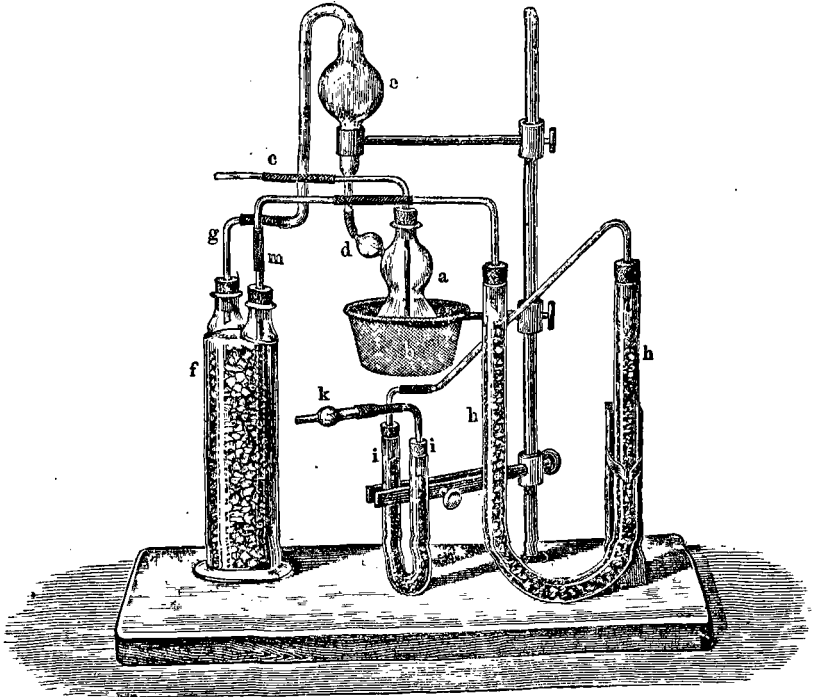


Fig 210.

toile métallique. Pendant la réaction le tube *c* est fermé par un morceau de baguette en verre, que l'on remplace par un tube à potasse lorsqu'on aspire l'air dans l'appareil. Sur le côté du ballon est soudé un petit tube *d* renflé en boule en son milieu et qui communique avec un tube recourbé en U renflé en *e* en boule de 70 à 80 C. C. Celle-ci a pour but de condenser la majeure partie de la vapeur d'eau. L'éprouvette *f*, à deux tubulures et de $\frac{1}{4}$ de litre de capacité, est remplie avec de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique. On a soin de chauffer cette pierre ponce avec de l'acide sulfurique,

(*) *Ullgren* a préféré l'acide chromique, l'acide sulfurique et l'eau au mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique des frères *Rogers* et de *Brunner*, parce qu'avec ces derniers réactifs il se forme du sulfate double de potasse et de chrome anhydre qui se dépose sous forme de poudre verte boueuse, presque insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis, qui gêne l'oxydation et empêche de voir la fin de l'opération.

pour chasser tout l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique qui proviendraient des chlorures et fluorures mélangés au silicate. Le tube *g* qui amène le gaz dans le vase cylindrique s'arrête au-dessous du bouchon, tandis que le tube *m* qui emporte le gaz plonge jusqu'au fond. Le tube en *U* *h* est rempli de chlorure de calcium et a 0^m,6 de longueur : *i* est un tube pesé en grande partie rempli de pierre ponce imbibée de potasse (*), dont l'extrémité de sortie contient du chlorure de calcium; pendant l'opération il est réuni à un petit tube de sûreté *k* plein de potasse.

L'appareil étant monté, on chauffe le ballon lentement jusqu'à ce que le dégagement gazeux soulève la masse, et l'on maintient cette température tant que le gaz se dégage assez vivement. Si l'effervescence diminue, on élève de nouveau la température de façon à faire apparaître des vapeurs blanches dans la boule *e*, et l'on règle le feu à ce degré de façon à continuer la dissolution jusqu'à ce que le dégagement gazeux ne soit plus que faible. Alors on réunit le tube *k* avec un aspirateur, dont on ouvre un peu le robinet avant d'avoir réuni au tube à potasse le tube *c* (que l'on a enfoncé dans le bouchon de façon à le faire plonger dans le liquide du ballon). On ouvre un peu plus le robinet de l'aspirateur, de façon à faire passer deux bulles d'air par seconde dans le liquide en *a*. Lorsqu'on a fait couler 5 à 6 litres d'eau, tout l'acide carbonique a passé dans le tube à absorption. On le pèse après refroidissement : comme contrôle on le remet en place, on fait passer de nouveau un courant d'air et l'on constate s'il y a eu un nouvel accroissement de poids.

Au lieu de mettre dans le ballon *a* le résidu obtenu par le mode de dissolution de *Ullgren*, on peut tout aussi bien traiter de la même façon les résidus préparés par les procédés indiqués en *a*. depuis *aa*. jusqu'à *ee*. Lorsqu'il n'y a pas de cuivre, on peut diminuer la quantité d'acide chromique; 3 gr. suffisent pour le résidu de 1 gr. de fer. On prend comme dissolvant un mélange de 2 p. d'acide sulfurique pur concentré avec 1 p. d'eau. Bien entendu qu'on peut aussi prendre une autre disposition d'appareil que celle d'*Ullgren*. *Glassen* (**) recommande celle qu'il a adoptée pour le dosage de l'acide carbonique et avec laquelle *Klein* (***) a obtenu de très bons résultats.

La figure 211 représente cet appareil. Ce qui le caractérise, c'est le réfrigérant qui remplit parfaitement le but. C'est un tube large *b* de 2,7 à 3 centimètres de diamètre, soudé à la partie supérieure à un tube de 1,5 centim. de large et à la partie inférieure à un tube de 6 à 7 millim. de diamètre. On l'enveloppe d'un tube plus large *a* dans lequel on fait circuler de l'eau froide (on peut parfaitement prendre pour cela le cylindre en verre d'un brûleur à gaz d'Argand de 23 centim. de haut et 4,5 centim. de diamètre);

(*) Pour préparer cette ponce potassique, on dissout 1 p. d'hydrate de potasse dans 5 ou 4 p. d'eau, on chauffe dans un vase en fer et en chauffant toujours (un peu au-dessus de 100°) on ajoute peu à peu de la pierre ponce en petits grains jusqu'à ce que le mélange forme presque une masse sèche. On la met encore chaude dans un flacon à l'émeri, dans lequel on agite pour refroidir au point où les grains ne collent plus ensemble. Cette ponce absorbe complètement et rapidement l'acide carbonique (suivant *Ulgren*, plus rapidement que la chaux sodée).

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XV, 288.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XXIII, 76.

le réfrigérant condense si bien la vapeur d'eau sortant du ballon *f* de 200 C.C. que le tube en U *c* suffit à lui seul pour dessécher l'acide carbonique. Il est plein de perles en verre que l'on mouille avec de l'acide sulfurique pur concentré, versé de façon qu'il en reste pour fermer la courbure et per-

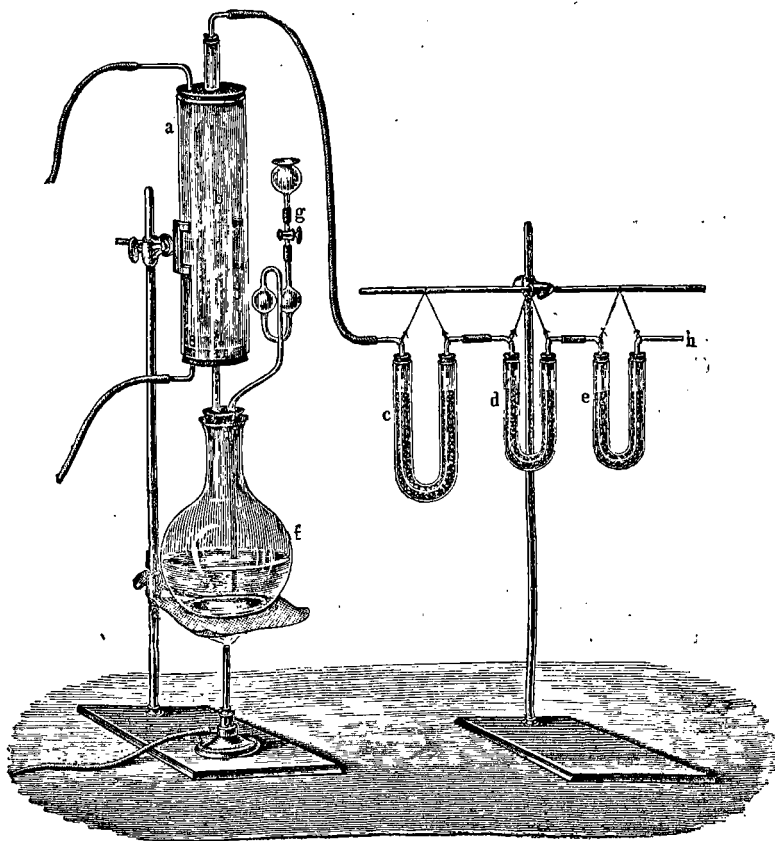


Fig. 211.

mettre par là de suivre la marche de l'opération ; *d* et *e* sont des tubes à chaux sodée que l'on pèsera. L'acide sulfurique en *c* doit être renouvelé après une série d'analyses.

Après avoir mis dans le ballon *f* le résidu renfermant le carbone avec la quantité convenable d'acide chromique et environ 50 C. C. du mélange d'acide sulfurique et d'eau indiqué plus haut, on met *g* en communication avec un tube à chaux sodée et *h* avec un aspirateur et l'on fait passer dans

tout l'appareil un courant d'air lent et bien régulier (c'est pour empêcher l'obstruction du tube à entonnoir) : on commence ensuite à chauffer, on élève peu à peu la température, à la fin on fait bouillir le contenu du ballon pendant environ un quart d'heure et enfin, quand les tubes *d* et *e* sont froids, on les pèse.

Au lieu de l'appareil de *Classen* il vaudra mieux encore employer celui figuré à la page 853, en laissant de côté bien entendus les tubes *i* et *k*. Il est construit d'une façon plus logique que ceux de *Classen* et d'*Ullgren*, parce que l'air desséché sur du chlorure de calcium arrive et sort par des tubes à chaux sodée, tandis que dans les premiers appareils l'air desséché par de l'acide sulfurique traverse en sortant des tubes à chlorure de calcium.

cc. Troisième méthode (combustion et dosage du carbone d'après la perte de poids).

Boussingault emploie cette méthode pour doser le carbone dans le résidu qu'il obtient suivant *a. cc.* (page 927). On pèse la petite nacelle débarrassée du protochlorure de mercure et refroidie dans le courant d'hydrogène, on brûle le charbon, on pèse le résidu après avoir chauffé au rouge, puis laissé refroidir dans un courant d'hydrogène et l'on prend la différence des poids pour poids de carbone. Si le charbon provient de la fonte blanche (du fer ou de l'acier), il est noir, volumineux, très inflammable et brûle comme de l'amadou : mais s'il est fourni par de la fonte grise, il renferme alors du graphite, il faut chauffer longtemps dans le courant d'oxygène et encore examiner avec soin si le résidu ne garde pas encore un peu de graphite. Comme dans le résidu le carbone n'est pas la seule partie combustible, mais qu'il y a encore un peu d'hydrogène, il en résulte que dans ce procédé on est exposé à évaluer la proportion de carbone un peu plus forte qu'elle ne l'est réellement. Suivant les expériences de *Boussingault* l'erreur est faible.

γ. Dosage du carbone par la combustion directe du fer suivant *V. Regnault*.

Si l'on veut brûler le carbone directement dans la fonte, etc., il faut que celle-ci soit préalablement divisée aussi finement que possible. Avec les fontes dures on brise sur l'enclume, on broie dans le mortier en acier (fig. 25. Page 38) et l'on passe dans un tamis de tôle à trous très fins ; avec les fontes douces, on fait de la limaille avec un lime fortement trempée. Si un fer ne se laisse pas parfaitement diviser par l'un ou l'autre de ces moyens, on ne pourra pas appliquer la méthode *γ*.

Regnault, qui a employé le premier la combustion directe du fer carburé, et *Bromeis* font usage d'un mélange de chromate de plomb et de chlorate de potasse : — *Kudernatsch* (*), qui dans ce mode d'opérer a reconnu un dégagement de traces de chlore, préfère l'oxyde de cuivre. — *H. Rose* mélange avec l'oxyde de cuivre et chauffe au rouge dans un courant d'oxygène. —

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, XL, 499.

Whæler emploie la méthode indiquée page 600 a. (combustion dans un courant d'oxygène) — *Mayer* fait usage d'un mélange de bichromate de potasse et de chromate de plomb (§ 176). Bien qu'il n'y ait pas d'eau à doser, on fera bien de mettre un petit tube à chlorure de calcium entre le tube à combustion et l'appareil à potasse.

Cette méthode du reste est peu en usage: elle donne facilement des résultats trop faibles. Voir *Tosh* (*) et *Parry* (**).

b. Dosage du graphite.

α. On traite une nouvelle portion de fonte à une douce chaleur par de l'acide chlorhydrique, moyennement concentré. Lorsqu'on ne remarque plus de dégagement de gaz, on filtre la dissolution sur de l'amiante chauffée au rouge dans un courant d'air humide, on lave la partie insoluble d'abord avec de l'eau bouillante, puis avec de la lessive de potasse, de l'alcool et enfin de l'éther (*Max Buchner* ***), on sèche et l'on transforme le graphite en acide carbonique, de préférence en oxydant avec l'acide chromique (page 950). Nous n'indiquons pas de peser tout simplement, parce que le graphite n'est pas toujours pur.

β. *Boussingault* (****), pour doser le carbone combiné chimiquement, chauffe le résidu, obtenu après le traitement du fer par le bichlorure de mercure, d'abord à l'air à une température ne dépassant pas le rouge faible. Le carbone combiné brûle dans ces conditions, tandis que le graphite n'est pas altéré. On brûle ensuite ce dernier dans un courant d'oxygène. Comme *Boussingault* détermine la quantité de carbone combiné, aussi bien que celle de graphite par une perte de poids, il faut après chaque combustion chauffer dans de l'hydrogène pur le résidu formé en grande partie de silice, pour ramener le peu de fer qu'il pourrait contenir au même état que celui où il était dans le mélange carbonneux pesé d'abord. Le dosage du graphite peut, dans ce mode d'opérer, fournir facilement des résultats trop faibles, tandis que pour le carbone combiné ils seront trop élevés, et cela parce que le graphite très divisé n'est pas tout à fait incombustible quand on le chauffe au rouge au contact de l'air.

c. Dosage du carbone chimiquement combiné.

α. En retranchant le graphite trouvé en b. α. de la quantité totale de carbone obtenue en a., on aura le carbone combiné.

β. La méthode de *Boussingault* le donne en b. β.

γ. Si les fontes renferment si peu de carbone combiné, que sa mesure par la différence (α.) ne donne pas assez de certitude d'exactitude, il faut le doser directement. J'ai donné (*****) pour atteindre ce but une méthode qui consiste à dissoudre à chaud le fer dans l'acide sulfurique étendu, à faire

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 498.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 225.

(***) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXII, 364.

(****) *Ann. de chim. et de phys.* (IV), XIX, 78, XX, 243.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 73.

passer sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge le mélange d'hydrogène et de carbures d'hydrogène additionné d'air, à arrêter dans un tube à chaux sodée et après dessiccation l'acide carbonique formé et à en déduire le carbone.

Dans le petit ballon *a* de l'appareil représenté à la page 833, on met le fer (environ 1 à 1,5 gr.) qui doit être dissous. Le tube de verre partant du petit réfrigérant *b* est relié avec un tube recourbé à angle droit à l'aide d'un tube en caoutchouc, les deux sections des tubes étant bien planes pour que la jonction soit aussi parfaite que possible. La partie horizontale du tube est reliée à l'aide d'un bouchon en caoutchouc ou en liège avec un tube à combustion placé dans un fourneau convenable. Ce tube aura 50 centimètres de longueur. Dans la partie par laquelle arrivent les gaz, sur une longueur d'environ 15 centimètres, il est rempli par de l'amianté, calciné d'abord dans de l'air humide, puis dans de l'air sec et assez tassé pour qu'on n'aperçoive pas d'espaces vides: à la suite on met de l'oxyde de cuivre en gros grains et enfin un tampon d'amianté. A cette extrémité est relié un assez gros tube à chlorure de calcium, puis un petit tube en U léger, exactement pesé, plein presque complètement de chaux sodée en grains et renfermant un peu de chlorure de calcium dans le haut de la branche de sortie du gaz. A la suite de celle-ci on mettra un tube de sûreté en U, dont la branche tournée vers l'appareil sera remplie de chlorure de calcium et l'autre de chaux sodée, puis enfin viendra l'aspirateur. On commence par porter au rouge le tube à combustion en y faisant passer un courant d'air bien débarrassé de son acide carbonique et on s'assure que l'appareil ne fuit pas et que le poids du tube à chaux sodée n'a pas changé. On remplace *v* (fig. 833 de la page 205), qui était d'abord réuni à *s* par un tube en caoutchouc, par un petit entonnoir, et en produisant avec l'aspirateur une aspiration convenable, on fait arriver peu à peu dans le petit ballon *a* la quantité suffisante du mélange acide qui doit produire la dissolution (1 partie H_2O , SO_2 plus 5 p. d'eau). On remplace l'entonnoir par *v* et en ouvrant plus ou moins le robinet de l'aspirateur on règle le courant d'air qui devra traverser l'appareil pendant toute la durée de l'opération. On porte au rouge faible la moitié du tube à combustion remplie d'oxyde de cuivre et on l'y maintient pendant tout le temps que dure l'expérience. Alors on chauffe sur une plaque de fer le ballon à dégagement, de façon que la dissolution marche régulièrement et elle est terminée au bout d'une heure et demie à deux heures. Vers la fin on porte le contenu du ballon à l'ébullition. Avec les fers pauvres en graphite on ajoute un peu de mousse de platine pour activer la dissolution. Lorsqu'il ne se dégage plus d'hydrogène, on chauffe la partie du tube remplie d'amianté, pour chasser le peu de carbure d'hydrogène qui aurait pu s'y condenser et échapper à la combustion. Enfin on laisse refroidir dans un lent courant d'air, on mesure l'augmentation de poids du tube à chaux sodée, et l'on en conclut le poids de carbone qui s'est dégagé sous forme de carbure d'hydrogène.

Bien entendu que cette façon d'opérer suppose que tout le carbone combiné est éliminé sous forme de carbures d'hydrogène volatils. C'est bien le cas pour un grand nombre de fontes, mais dans d'autres ces carbures

restent plus ou moins avec le graphite (*). On reconnaît facilement qu'il en est ainsi, en lavant d'abord complètement à l'eau bouillante le résidu insoluble resté dans le ballon et en examinant s'il abandonne quelque chose à la potasse, à l'alcool ou à l'éther, c'est-à-dire s'il colore ces dissolvants, et si, après avoir bien lavé avec de l'eau pour enlever la potasse, l'alcool et l'éther laissent ou ne laissent pas par évaporation un résidu de matières organiques.

δ. Très souvent dans la pratique il n'est pas besoin d'avoir un dosage exact du carbone combiné : on se contente alors d'une appréciation colorimétrique. Cette méthode, indiquée par *Eggertz* (**), repose sur ce fait que la fonte se dissout dans l'acide azotique en un liquide d'un brun d'autant plus foncé qu'il y a plus de carbone combiné. Voir à ce sujet : *Gruner* (***), *Britton* (****), *Hermann* (*****), *Creath* (******) et *Morrel* (*****).

2. Dosage du soufre.

a. Méthode dans laquelle la majeure partie du soufre est changée en acide sulfhydrique.

Cette méthode que j'ai indiquée, fut publiée pour la première fois par *Lippert* (*****); plus tard elle fut perfectionnée par moi (******) et simplifiée par un de mes préparateurs *I. Moffat Johnston*. Elle marche fort bien avec l'appareil représenté dans la figure 212.

a est un ballon de 300 à 400 C. C. dans lequel se fera la dissolution du fer, *b* un ballon plus petit qui contient l'acide chlorhydrique pur nécessaire pour la dissolution, *c* un tube qui conduit à un appareil à refroidissement redressé, dont le tube réfrigérant n'est pas trop étroit : celui-ci communique ensuite avec un tube en U à boucle, relié lui-même à un tube en U ordinaire (voir fig. 96, page 400). Ce tube enfin se termine par un tube en caoutchouc le reliant à un tube de verre libre ou qui plonge dans un flacon contenant une lessive de soude. Le tube *d* est en communication avec un appareil à hydrogène. Pour purifier ce gaz on le fait passer à travers une lessive de potasse, puis à travers une dissolution de permanganate de potasse et enfin dans une dissolution d'oxyde de plomb dans une lessive de potasse. Dans la partie inférieure des tubes en U on verse une solution de brome dans l'acide chlorhydrique.

Après avoir mis dans le ballon *a* la fonte (environ 10 gr.) bien divisée et ajouté un peu d'eau, on fait arriver de l'hydrogène dans l'appareil de façon à le remplir de ce gaz. Jusque-là le tube *e* graissé, traversant un bouchon

(*) *Max Buchner. Journ. f. prakt. Chem., LXXII, 365.*

(**) *Chem. News, 1863, n° 182, p. 254. — Zeitschr. f. analyt. Chem., II, 454.*

(***) *Berg. und Hüttenmänn. Zeits. 1869, 52. — Zeitschr. f. analyt. Chem., X, 245.*

(****) *Chem. News, XXII, 101. — Zeitschr. f. analyt. Chem., X, 245.*

(*****) *Journ. of the Chem. Soc., [II], VIII, 375. — Zeitschr. f. analyt. Chem., X, 246.*

(******) *Eng. and Min. Journ. New-York, XXIII, 168. — Zeitschr. f. analyt. Chem., XVI, 504.*

(******) *Amer. Chemist., V, 365. — Zeitschr. f. analyt. Chem., XVI, 505.*

(******) *Zeitschr. f. analyt. Chem., II, 46.*

(******) *Zeitschr. f. analyt. Chem., XIII, 57.*

en caoutchouc, ne plongeait pas dans le liquide du petit ballon *b*, maintenant on l'y fait descendre, en le tournant dans le bouchon : la pression produite par l'hydrogène fait monter l'acide chlorhydrique et le fait arriver

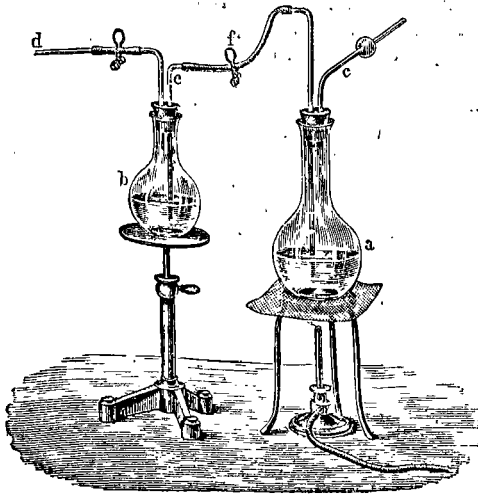


Fig. 212.

dans le ballon *a*; alors on ferme la pince *f*, et l'on active l'action de l'acide sur la fonte en chauffant un peu. Quand le dégagement gazeux s'affaiblit, on fait passer, comme plus haut, une nouvelle quantité d'acide de *b* en *a*, etc. La dissolution achevée, on relève le tube *e* et en portant le liquide presque à l'ébullition, on fait passer dans l'appareil un courant d'hydrogène pour balayer tout l'hydrogène sulfuré.

Si l'on a eu soin de mettre du brome en quantité suffisante, il

ne se dépose pas de soufre dans les tubes en U et l'oxydation du soufre est complète. L'opération terminée, on évapore au bain-marie la solution chlorhydrique bromée jusqu'à ce qu'on ait chassé presque tout l'acide chlorhydrique, on étend d'eau le résidu et l'on précipite l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum.

Comme il pourrait y avoir encore des combinaisons sulfurées dans le résidu insoluble laissé par le fer, on sépare ce résidu par filtration, on le lave, on le sèche, on le fond sur la lampe à alcool avec du carbonate de soude et du salpêtre, on reprend par l'eau, on filtre, on acidifie la dissolution avec de l'acide chlorhydrique, on évapore au bain-marie, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique et de l'eau, on filtre et au liquide filtré on ajoute du chlorure de baryum. S'il y a un précipité, on le réunit sur le même filtre à celui obtenu plus haut, on sèche, on calcine et on pèse.

La première condition à remplir dans un dosage, c'est que les réactifs employés, acide chlorhydrique bromé, carbonate de soude, salpêtre, et acide chlorhydrique ne renferment pas d'acide sulfurique. Si l'on n'en est pas bien certain, il faut opérer avec des volumes et des poids connus des réactifs et retrancher des résultats la petite quantité d'acide sulfurique qu'ils ont pu y introduire.

Au lieu de faire arriver l'hydrogène entraînant l'acide sulfhydrique dans de l'acide chlorhydrique bromé, on peut le conduire dans une dissolution d'oxyde de plomb dans une lessive de potasse. On sépare par filtration le

sulfure de plomb, on le sèche, on l'oxyde avec de l'acide azotique fumant dont on chasse l'excès par évaporation : on fond le résidu, auquel on ajoute le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique, avec du carbonate de soude et du salpêtre, on ajoute un peu d'eau, on fait passer un courant d'acide carbonique pour éliminer les traces de plomb dissous, on filtre, on acidule avec de l'acide chlorhydrique, on évapore au bain-marie, on reprend le résidu par quelques gouttes d'acide chlorhydrique et de l'eau, on filtre et enfin on précipite par le chlorure de baryum.

Il est bien certain qu'il y a d'autres moyens de transformer l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique. Ainsi *Hamilton* (*) emploie le chlore avec une lessive de potasse, *Drown* (**) une dissolution de permanganate de potasse. Tous deux en somme précipitent le soufre à l'état de sulfate de baryte. *Elliot* (***) reçoit le gaz dans une solution de soude et dose volumétriquement avec l'iode le sulfure de sodium formé (§ 148). *Koppmayer* (****) préfère une dissolution d'iode dans l'iodeure de potassium et dose l'iode restant. *Hibsch* (*****) a montré que dans cette dernière manière d'opérer on obtenait des résultats faux, parce que les carbures d'hydrogène agissent aussi sur l'iode, et l'on peut faire le même reproche à la méthode d'*Elliot*.

b. Méthodes dans lesquelles le fer est dissous de façon à laisser tout le soufre dans le résidu insoluble.

α. Suivant *Gintl* (*****) : Dans un ballon assez grand on met 5 à 10 gr. de fonte assez finement divisée avec environ vingt fois son poids d'une dissolution concentrée de perchlore de fer exempté autant que possible de tout excès d'acide ; on laisse digérer en inclinant le ballon, pendant 8 à 10 heures, à une douce chaleur (25 à 30°).

La plus grande partie du fer se dissout en protochlorure en même temps qu'il se dégage un peu d'hydrogène. On étend d'eau et l'on sépare par filtration le résidu qui renferme, avec une petite quantité de fer non dissous, du carbone, du graphite, tout le soufre, le phosphore, presque tout le silicium : on lave rapidement, on sèche, on met avec le filtre dans un creuset de porcelaine, au fond duquel est une couche d'un mélange de 3 parties de salpêtre et 1 p. de potasse caustique (qui bien entendu ne doivent pas contenir de sulfate) et l'on recouvre avec le même mélange. On chauffe le creuset sur la lampe à alcool, d'abord modérément, puis peu à peu plus fortement. L'oxydation achevée, on reprend la masse fondue par un peu d'eau, on acidule avec l'acide chlorhydrique et l'on précipite avec le chlorure de baryum, etc. Les exemples d'analyses cités par *Gintl* s'écartent peu dans leurs résultats de ceux obtenus par la méthode a. *E. Richters* (*****) et *J. E. Hibsch* (*****) ont aussi eu des résultats assez concordants en appliquant les deux méthodes.

(*) *Chem. News*, XXI, 147. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 508.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 343.

(***) *Chem. News*, XXIII, 61. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 105.

(****) *Dingler's polyt. Journ.*, CCX, 184.

(*****) *Dingler's polyt. Journ.*, CCXXV, 611. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 625.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 428.

(*****) *Dingl. polyt. Journ.*, CXCVII, 168. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 370.

(*****) *Dingl. polyt. Journ.*, CCXXV, 61. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 623.

β. *Meincke* (*) opère à peu près comme *Gintl* : seulement pour éviter le dépôt embarrassant des sels de fer basiques, il remplace la solution de perchlorure de fer par celle de perchlorure de cuivre, et active la réaction en chauffant un peu. Ensuite on dissout le dépôt de cuivre en ajoutant du chlorure de sodium au perchlorure de cuivre, on filtre et l'on dose le soufre dans le résidu lavé d'abord avec une solution chaude de chlorure de sodium, puis avec de l'eau. *Meincke* oxyde le résidu par la voie humide avec l'acide azotique et le chlorate de potasse (page 432); il est bien clair qu'on peut aussi le fondre avec le salpêtre et le carbonate de soude (page 426).

c. Méthodes dans lesquelles on dissout le soufre et le fer avec des dissolvants oxydants et l'on dose dans la solution l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum.

Il ne faut pas employer toutes ces méthodes dans lesquelles on dissout le fer soit dans l'eau régale, soit à l'aide du brome, ou bien on le transforme par la voie sèche en perchlorure de fer (*Hibsch*, loc. cit.), parce que lorsqu'on précipite l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum, dans ces dissolutions contenant du perchlorure ou du perbromure de fer, un peu de sulfate de baryte reste dissous et, d'autre part, le sulfate de baryte garde toujours du fer (**).

3. Dosage de l'azote.

Abstraction faite de l'azote mécaniquement emprisonné à l'état gazeux (*Fr. C. G. Müller****), cet élément se trouve dans la fonte (le fer ou l'acier) sous deux états différents, comme cela résulte des recherches de *Bouis*, de *Boussingault*, de *Fremy* et d'*Ullgren* (****). Lorsqu'on dissout le fer dans l'acide chlorhydrique, une partie de l'azote, sous l'influence de l'hydrogène naissant, forme de l'ammoniaque et l'autre reste dans le résidu carboné insoluble dans l'acide. Les méthodes qui sont indiquées ici pour doser l'azote sous l'une ou l'autre de ces formes sont empruntées aux travaux récents de *Ullgren* (*****) sur ce sujet, travaux dans lesquels le savant chimiste a attiré l'attention sur des points importants passés inaperçus jusqu'ici.

a. Dosage de l'azote, qui passe à l'état d'ammoniaque pendant la dissolution du fer dans l'acide chlorhydrique.

α. On dissout le fer dans un ballon ou une cornue tubulée à l'aide de l'acide chlorhydrique, en ayant soin de faire passer l'hydrogène, qui entraîne un peu d'ammoniaque, dans un tube en U contenant un peu d'acide chlorhydrique étendu : la dissolution achevée, on réunit le liquide

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 280.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 46 et 459. — VII, 429. — XIX, 55.

(***) *Beri. d. deutsch. Chem. Gesellsch.*, XIV, 6.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 435.

(*****) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXXIV, 70. — CXXV, 40. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 455.

du tube en U à celui du ballon, on distille avec un excès d'hydraté de chaux jusqu'à ce qu'on ait recueilli la moitié du liquide, et l'on dose l'ammoniaque éliminée suivant le § 99. 3. a.

β. On traite environ 2 gr. de fonte pulvérisée dans une cornue tubulée par une dissolution de 15 gr. de sulfate de cuivre cristallisé et 6 gr. de chlorure de sodium fondu. Après la dissolution du fer on ajoute le lait de chaux et l'on opère comme en α.

Ullgren donne la préférence au dernier procédé. Si l'on néglige dans la méthode α., comme on le faisait autrefois, l'ammoniaque qui part avec l'hydrogène, on en perd environ 1/5 à 1/6 de la totalité.

b. Dosage de l'azote qui reste dans le résidu charbonneux.

Si l'on calcine avec la chaux sodée suivant le § 186, comme l'a fait *Boussingault*, le résidu charbonneux insoluble dans l'acide chlorhydrique, on obtient, suivant *Ullgren*, des résultats erronés, parce que le charbon graphitique exige une trop haute température pour s'oxyder aux dépens

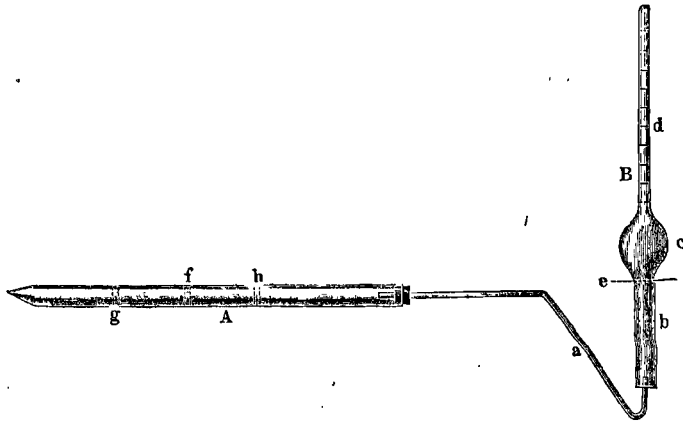


Fig. 215.

de l'eau de l'hydraté de soude, température qui dépasse de beaucoup celle à laquelle l'ammoniaque se décompose. On est forcé dès lors de séparer l'azote à l'état de gaz. *Ullgren* emploie le sulfate de bioxyde de mercure pour opérer la combustion et se sert pour cela de l'appareil de la figure 215. A est un tube à combustion ordinaire de 50 centimètres de longueur; il est rempli jusqu'en *g* avec environ 12 gr. de magnésite ou de bicarbonate de soude (*); en *g* il y a un tampon d'amiante; de *g* en *f* on introduit le mélange d'environ 0,1 gr. du résidu charbonneux des-

(*) Comme depuis la préparation de la soude par le bicarbonate d'ammoniaque, le bicarbonate de soude du commerce renferme souvent de l'ammoniaque, il faudra essayer avec soin sous ce rapport le bicarbonate de soude qu'on emploiera.

séché à 130° avec 3,5 à 4 gr. de sulfate de bioxyde de mercure débarrassé le plus qu'il est possible de sel de protoxyde et on ajoute en outre la petite quantité du sel de bioxyde qui a servi à nettoyer le petit mortier en agate dans lequel on aura fait le mélange : on enfonce alors un nouveau tampon d'amiante, puis une couche de 6 centimètres de ponce en poudre grossière (de *f* à *h*), imprégnée avec une solution de sulfate de bioxyde de mercure, puis desséchée. On arrête avec un tampon d'amiante, on remplit la partie antérieure du tube avec des morceaux de pierre ponce, qu'on a fait bouillir et qu'on a laissé refroidir dans une dissolution concentrée, de bichromate de potasse. Quand les morceaux sont bien égouttés, on les introduit encore humides dans le tube. Ils sont destinés à arrêter l'acide sulfureux, ce qu'ils font facilement et rapidement. Le tube à combustion est relié au tube à dégagement *a*, qui plonge dans une cuve à mercure (que l'on n'a pas dessinée) et dans laquelle est maintenu le tube B servant à recueillir et à mesurer le volume du gaz. La partie étroite *d* est divisée en 20 C.C. et permet d'apprécier le 1/10 de C.C. La boule *c* a une capacité d'environ 40 C.C. et la partie inférieure *b* de 20 à 30 C.C. Dans le tube d'abord rempli complètement de mercure, on fait monter une lessive de potasse formée de 1 p. d'hydrate de potasse plus 2 p. d'eau, de façon que la boule *c* soit remplie à peu près aux trois quarts, puis on ajoute 15 C.C. d'une solution saturée et limpide d'acide tannique. Le niveau du mercure est alors à peu près en *e*. L'appareil étant monté et la partie du tube à combustion qui doit être chauffée étant enveloppée d'une mince feuille de tôle, on chasse l'air de l'appareil en chauffant la moitié du carbonate qui est au bout fermé du tube. Alors on introduit le bout recourbé du tube *a* sous l'éprouvette B, on chauffe la partie *gf* du tube légèrement pour chasser l'humidité, puis la pierre ponce (*) entre *f* et *h* et qui est imprégnée de sulfate de mercure; quand elle est rouge, on porte rapidement le mélange au rouge vif. On continue à chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz et que le liquide dans le tube mesureur cesse de descendre. On chauffe alors le reste du carbonate. Lorsque l'appareil est de nouveau rempli d'acide carbonique pur, la colonne liquide dans B reste à la même hauteur. On transporte B sur une cuve à eau, le mercure et la lessive coulent au fond, on mesure le volume du gaz en tenant compte de la température et de la pression et l'on calcule le poids.

4. Dosage du phosphore ou de l'arsenic et du cuivre.

Pour doser le phosphore il ne faut pas dissoudre le fer dans l'eau régale comme on faisait souvent autrefois, parce que, comme l'a montré *G. Stockmann* (**), il se dégage une combinaison phosphorée (***) et parce que la précipitation de l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate d'ammo-

(*) Cette couche de pierre ponce a pour effet d'empêcher la formation, sans cela possible, de gaz oxyde de carbone.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, 174.

(***) D'après les expériences faites dans mon laboratoire, cette perte de phosphore est excessivement faible.

niaque n'est pas complète dans une dissolution renfermant des matières organiques. Les résultats sont donc trop faibles. Ces remarques rendent donc nécessaire un changement capital dans la méthode de dosage du phosphore indiquée dans l'édition précédente. Parmi les procédés indiqués ici, je donne de beaucoup la préférence au premier.

Première méthode. (Suivant *C. Stockmann* (loc. cit.), un peu modifiée.) Elle permet aussi de doser le *cuivre* et l'*arsenic*.

Dans un ballon d'environ un litre, dans le col duquel on introduit un entonnoir, on traite environ 5 gr. de fonte divisée par 60 C.C. d'acide azotique pur de densité 1,20. On ajoute celui-ci peu à peu, et quand il n'y a plus d'effervescence on chauffe à une douce ébullition jusqu'à ce que tout le fer soit dissous. On évapore maintenant dans une capsule en porcelaine de 160 à 200 C.C. le contenu du ballon avec l'eau de lavage des parois, on ajoute vers la fin à peu près 5 gr. d'azotate d'ammoniaque, on évapore à siccité au bain de sable en remuant et ensuite on chauffe directement sur la flamme de façon à être certain de la décomposition complète des nitrates et de la matière organique. Ce dernier but est atteint et facilité par l'addition de l'azotate d'ammoniaque. On fait digérer le résidu à chaud avec de l'acide chlorhydrique fumant jusqu'à ce que tout le peroxyde de fer soit dissous, on étend d'eau, on filtre et l'on évapore de nouveau avec de l'acide azotique jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique soit chassé (*). On ajoute alors la dissolution molybdique et l'on achève, suivant la page 340. §.

Mais comme il pourrait se précipiter de l'arséniate ammoniaco-magnésien avec le phosphate, on dissout dans un peu d'acide chlorhydrique le précipité bien lavé avec de l'eau ammoniacale, on précipite à la température de 70° avec l'hydrogène sulfuré, on sépare sur un filtre le précipité formé par du sulfure d'arsenic et peut-être un peu de sulfure de molybdène, on concentre le liquide filtré avec les eaux de lavage, on précipite avec l'ammoniaque et l'on transforme en pyrophosphate de magnésie le phosphate ammoniaco-magnésien maintenant pur (page 339).

Si l'on veut aussi doser l'arsenic et le cuivre, ou si la quantité de phosphore est très petite, il faut modifier la marche de l'opération. On étend fortement d'eau la dissolution filtrée, obtenue par digestion dans de l'acide chlorhydrique du résidu de l'évaporation chauffée au rouge (à laquelle il faudrait éventuellement ajouter la dissolution chlorhydrique du résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique et fondu avec le carbonate de soude), on y fait passer à 70° un courant d'acide sulfhydrique, on filtre, on chauffe le liquide pour chasser l'hydrogène sulfuré : on précipite alors tout le phosphore avec un peu de peroxyde de fer (suivant la méthode de la page 351, γ., de préférence en employant le carbonate de chaux), on redis-

(*) Si le résidu n'était pas blanc, il faudrait par précaution le désagrèger avec le carbonate de soude, dissoudre la masse fondue dans l'acide azotique, séparer la silice et dans le liquide filtré chercher avec la solution molybdique s'il n'y a pas encore un peu d'acide phosphorique.

sout le précipité dans l'acide azotique, on chauffe à l'ébullition et l'on précipite la dissolution avec l'acide molybdique (page 340, γ.).

Dans le précipité, formé par l'hydrogène sulfuré, dont la majeure partie est du soufre que l'on enlève presque complètement avec le sulfure de carbone, on dose le cuivre et l'arsenic suivant le § 164.

Deuxième méthode. (Suivant *Andrew A. Blair**.)

On traite environ 5 gr. de fer par l'acide azotique comme dans la première méthode, on évapore à siccité, on ajoute 35 C.C. d'acide chlorhydrique, on couvre, on chauffe jusqu'à ce que le fer soit dissous, on évapore de nouveau à siccité et l'on chauffe vers 120° à 150° jusqu'à ce qu'on ne sente plus l'odeur de l'acide chlorhydrique. Après refroidissement on dissout dans 35 C.C. d'acide chlorhydrique, on ajoute 50 C.C. d'eau et l'on fait bouillir pendant 1/2 heure pour transformer en orthophosphate le peu de pyrophosphate qui aurait pu se former : on chasse l'excès d'acide par évaporation, on filtre pour séparer la silice, on lave avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis avec de l'eau chaude.

Après avoir étendu d'eau le liquide filtré pour en faire environ 400 C.C., on y ajoute du bisulfite d'ammoniaque en quantité suffisante pour transformer le perchlorure de fer en protochlorure, on chauffe à l'ébullition et l'on neutralise presque avec de l'ammoniaque (parce que la réduction n'est jamais complète dans une liqueur trop acide). On verse alors dans le liquide devenu incolore 50 C.C. d'acide chlorhydrique concentré, on fait bouillir pour chasser tout l'acide sulfureux, on refroidit rapidement et l'on ajoute au liquide complètement froid de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'en agitant il se forme un faible précipité verdâtre permanent. On le redissout dans quelques gouttes d'acide acétique, on verse 1 à 2 C.C. d'une solution concentrée d'acétate d'ammoniaque et 3 à 5 C.C. d'acide acétique étendu. Après avoir étendu à 750 C.C. avec de l'eau chaude, on ajoute, autant que le précipité formé est blanc, goutte à goutte une dissolution très étendue de perchlorure de fer (environ 7 gr. de fer dans 1000 C.C.) jusqu'à ce que le précipité soit d'un rouge mat, on chauffe à l'ébullition, on filtre rapidement le liquide maintenu chaud : on lave le précipité avec de l'eau bouillante, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on évapore presque à siccité, on ajoute de l'acide citrique en suffisante quantité pour maintenir tout le fer en dissolution (2 à 3 gr.), puis de l'ammoniaque juste ce qu'il faut pour avoir la réaction alcaline, une dissolution de chlorure de magnésium et de chlorhydrate d'ammoniaque et enfin encore de l'ammoniaque. Le volume du liquide ne doit pas dépasser 20 à 30 C.C. Au bout de 12 heures on filtre, on lave avec de l'eau ammoniacale, on sèche, on chauffe au rouge, on dissout dans un creuset de platine avec parties égales d'acide chlorhydrique et d'eau et l'on fait bouillir 30 minutes pour transformer le pyrophosphate en orthophosphate (*). On

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 122. — Cette méthode est employée pour analyser le fer, l'acier, etc., dans le laboratoire d'essai que les États-Unis de l'Amérique du Nord ont installé.

(**) Ce qui ne réussit pas toujours, voir § 74. c.

filtre, on concentre le liquide pour le ramener à 20 ou 30 C.C., on ajoute 2 ou 3 gouttes de mixture magnésienne, un peu d'acide citrique, puis de l'ammoniaque, et enfin on pèse sous forme de pyrophosphate le phosphate ammoniac-magnésien maintenant pur. Si le premier précipité de phosphate ammoniac-magnésien est en petite quantité, Blair conseille de le peser après l'avoir chauffé au rouge, d'y doser l'acide silicique et de le retrancher du poids total (*).

Troisième méthode. (De F. Kessler **.)

Dans une capsule de porcelaine, qu'on couvrira, on fait dissoudre 5,6 gr. de fonte suffisamment divisée dans 60 C.C. d'acide azotique de densité 1,2; on évapore, à la fin, directement sur la flamme en remuant le contenu, on porte au rouge, on met autant que possible le tout dans un creuset de platine et l'on chauffe jusqu'à ce que tout le carbone soit brûlé. On reverse le contenu du creuset dans la capsule et l'on ajoute 55 C.C. d'acide chlorhydrique de densité 1,19; on dissout ainsi le peroxyde de fer, tandis que la silice reste. Si l'on ne doit pas doser celle-ci, il n'est pas nécessaire de filtrer; on met la solution de perchlorure de fer avec la silice dans un ballon, on ajoute 200 C.C. d'eau, on réduit complètement par un courant d'hydrogène sulfuré, on ajoute 200 C.C. d'une dissolution de prussiate jaune (210 gr. de sel cristallisé dans un litre), et avec le tout et de l'eau on fait un volume de 518 C.C. (Les 18 C.C. correspondent au volume du précipité abondant bleu clair de ferrocyanure double de potassium et de fer). Après avoir bien mélangé, on filtre sur un filtre à plis dans un entonnoir couvert. On reçoit à part les premières parties du liquide, qui sont ordinairement troubles, et quand le liquide passe clair on le recueille dans un ballon jaugé de 250 C.C. et l'on ajoute 20 C.C. de mixture magnésienne (page 539). On filtre au bout de 12 heures, on lave avec de l'eau ammoniacale, on dissout dans l'acide azotique de densité 1,055, on sépare par filtration un peu de la combinaison bleue ferrocyanurée restée non dissoute, on précipite de nouveau avec de l'ammoniaque en ajoutant un peu de mixture magnésienne et on achève comme à la page 539. Cette méthode essayée dans mon laboratoire donne, avec des fontes assez riches en phosphore, des résultats suffisamment concordants avec ceux fournis par la 1^{re} méthode: mais, suivant moi, elle ne conviendrait pas pour des fontes pauvres en phosphore.

Quatrième méthode. (Gintl ***)

Dans ce procédé le dosage du phosphore est lié à celui du soufre (page 939). Au liquide séparé par filtration du sulfate de baryte, on ajoute de l'acide sulfurique pour éliminer l'excès de baryte, on sursature avec de l'ammoniaque, on se débarrasse du manganèse avec du sulfhydrate d'am-

(*) D'après des expériences faites dans mon laboratoire, la méthode donne des résultats trop faibles.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 106.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 428.

moniaque, et dans le liquide filtré on précipite l'acide phosphorique par la mixture magnésienne (page 359).

En procédant ainsi, *E. Richters* (*) a obtenu des résultats dont l'accord avec ceux donnés par la première méthode n'est pas suffisant. Avant tout je conseille de bien s'assurer si la dissolution de perchlorure de fer ne contient pas déjà de l'acide phosphorique, et je recommande aussi de dissoudre dans l'acide azotique le résidu provenant du traitement par l'eau de la masse fondue et d'essayer le liquide avec la solution molybdique, parce que le peroxyde de fer peut retenir de l'acide phosphorique. Il est inutile de rappeler qu'on peut aussi précipiter l'acide phosphorique avec la dissolution molybdique dans le liquide séparé par filtration du sulfate de baryte (page 340).

5. *Dosage de la quantité totale de silicium, fer, manganèse, zinc, cobalt, nickel, chrome, aluminium, titane, ainsi que des métaux alcalino-terreux et alcalins* (**).

a. Méthode générale.

Avec de l'acide chlorhydrique modérément étendu, on dissout de 5 à 10 gr. de fonte dans un vase de Bohême couvert, on fait passer le tout dans une capsule en porcelaine (**), on évapore à siccité au bain-marie jusqu'à ce que la masse ne donne plus l'odeur de l'acide chlorhydrique, on humecte avec de l'acide chlorhydrique, on chauffe, on ajoute de l'eau, on sépare le précipité sur un filtre, on le lave et on le sèche. Nous le désignerons par la lettre *a*. On partage la dissolution dans deux grands ballons, on chauffe avec de l'acide azotique, on étend fortement d'eau, on précipite le peroxyde de fer par du carbonate d'ammoniaque ajouté presque à saturation, et une ébullition prolongée, suivant la page 489, 5. a., on filtre, on redissout dans l'acide chlorhydrique le précipité incomplètement lavé et on répète la précipitation de la même façon. Le précipité est lavé avec de l'eau, contenant de l'azotate d'ammoniaque, et séché. Nous l'appellerons *b*.

Après avoir évaporé le liquide séparé de *b* par filtration, on y verse de l'ammoniaque en léger excès, on filtre après avoir laissé déposer quelque temps, on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et l'on précipite de nouveau de la même façon, on sépare par filtration ce précipité qu'on lave et qu'on dessèche; nous le désignerons par *c*.

On acidule avec de l'acide acétique le liquide séparé de *c*, on le concentre, on le rend alcalin avec de l'ammoniaque, puis juste acide avec de l'acide acétique, on y ajoute de l'acétate d'ammoniaque et l'on y fait passer à 70° un courant d'acide sulfhydrique. Après dépôt, on filtre pour séparer le précipité *d*.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 570.

(**) Voir *Lippert*, analyse de la fonte. *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 39.

(***) S'il faut doser le silicium et l'aluminium avec toute l'exactitude possible, il faut dissoudre la fonte: évaporer dans une capsule en platine; mais dans ce cas la dissolution prend facilement un peu de platine, ce qui rend plus difficile la détermination et le dosage des autres métaux.

Le liquide séparé de *d* est versé dans un ballon qu'il devra presque remplir, on rend alcalin avec de l'ammoniaque, on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque, on ferme et l'on abandonne pendant 24 heures dans un lieu chaud. Ce précipité (sulfure de manganèse) sera le précipité *e*.

Enfin dans une capsule en platine on évapore à siccité le liquide séparé du précipité *e*, on chasse les sels ammoniacaux, on reprend par de l'acide chlorhydrique et de l'eau, on filtre, on précipite la chaux, s'il y en a, par l'oxalate d'ammoniaque, puis la magnésie par le phosphate d'ammoniaque, et enfin, après avoir éliminé l'acide phosphorique, on dose la potasse et la soude au cas où il y en aurait (voir § 154. 6. et § 153. 4. b. *).

On procède ensuite à l'examen des précipités de *a* jusqu'à *e*.

Le résidu *a* renferme la somme des corps insolubles ou difficilement solubles dans l'acide chlorhydrique. Outre le charbon, la silice et la leucone (hydroxyde de silicium), il peut y avoir du phosphure de fer, du fer chromé, du vanadiure, de l'arséniure, du carbure de fer, du silicium (**), du molybdène, etc., et enfin les composés plus ou moins modifiés formant les scories. Il peut y avoir aussi de l'acide titanique. On fond avec le carbonate sodico-potassique additionné d'un peu de salpêtre, on sépare la silice en évaporant comme on sait, on la pèse et on s'assure de sa pureté (voir page 386) en n'oubliant pas surtout l'acide titanique. Cette silice peut provenir partie du silicium, partie aussi des scories. — Du liquide séparé de la silice on sépare tout ce qui est précipitable par l'ammoniaque en faisant une double précipitation, on obtient le précipité *c'*; le liquide filtré correspondant, légèrement acidulé avec de l'acide acétique et additionné d'acétate d'ammoniaque, donnera à 70° avec l'hydrogène sulfuré le précipité *d'*, puis ensuite comme plus haut le précipité *e'* avec le sulfhydrate d'ammoniaque. Enfin dans le dernier liquide on cherchera s'il y a des terres alcalines, dont on ajoutera la petite quantité à celle plus grande déjà obtenue.

Les précipités *b*, *c* et *c'* renferment tout le peroxyde de fer, toute l'alumine et la portion de silice et d'acide titanique qui a passé dans la dissolution. Les précipités réunis, chauffés au rouge, sont distribués dans plusieurs nacelles en porcelaine que l'on introduit dans un tube en porcelaine. On chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène pur, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de vapeur d'eau. Pour dissoudre le fer, on traite par de l'acide azotique très étendu le contenu des nacelles, où se trouve le fer réduit (page 493 [91]); on donne à la dissolution un volume de 1000 C.C. et dans une portion mesurée on dose le fer en précipitant, après addition d'acide tartrique, par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque et en transformant le sulfure de fer en peroxyde (§ 113. 1. b. ***). On fond avec du sulfate acide de potasse le résidu insoluble dans l'acide

(*) Bien entendu que le dosage des alcalis ne peut avoir de valeur qu'autant que l'on est certain que l'ammoniaque et les sels ammoniacaux ne renferment pas d'alcalis et que toutes les opérations ont été faites dans des vases en platine. Voir mon travail dans le *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 69.

(**) Voir *Tosh*, *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 450.

(***) On ne conseillera de chercher le fer dans un échantillon particulier pris à part, que lorsque le métal soumis à l'analyse sera bien homogène.

azotique très étendu, on reprend par l'eau froide, on filtre pour prendre le peu de silice qui pourrait s'être séparée et que l'on ajoute à celle déjà obtenue, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré : on essaie de précipiter par l'ébullition et en faisant passer un courant d'acide carbonique, l'acide titanique qu'il pourrait y avoir (§ 107) : dans le liquide filtré ou dans celui resté limpide, après l'ébullition avec de l'acide azotique, on précipite l'alumine par l'ammoniaque et on la sépare d'avec le peroxyde de fer qui pourrait encore s'y trouver, par le moyen indiqué à la page 748. Il faut aussi tenir compte ici de l'acide phosphorique qui, contenu peut-être dans l'alumine, donnerait pour celle-ci un poids trop élevé. S'il y avait du chrome, ce serait encore dans ce précipité qu'il en faudrait chercher l'oxyde et le doser.

Les précipités *d* et *d'* contiennent ou peuvent contenir des sulfures de cuivre, de cobalt, de nickel et de zinc. On les dissout dans un peu d'acide chlorhydrique bromé, on chasse par la chaleur l'excès de brome, on précipite le cuivre par l'acide sulfhydrique et dans le liquide filtré on sépare et l'on dose le cobalt, le nickel et le zinc d'après le § 160.

Les précipités *e* et *e'* sont formés de sulfure de manganèse. On les traite d'après le § 109. 2. et enfin on s'assure que le sulfure de manganèse pesé est bien pur.

b. Méthodes particulières.

α. Dosage de tout le silicium.

aa. Si l'on dose le phosphore suivant 4 (première ou troisième méthode), le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique contient tout le silicium sous forme d'acide silicique. Pour doser celui-ci, on peut fondre avec le carbonate de soude additionné d'un peu de salpêtre et, du reste, opérer suivant la méthode générale.

bb. Pour doser tout le silicium, *Thomas M. Drown* et *Porter W. Shimer* (*) proposent de traiter la fonte par l'acide azotique, jusqu'à ce que l'on ait dissout tout ce qui est soluble, puis d'évaporer avec de l'acide sulfurique jusqu'à ce qu'on ait chassé tout ou presque tout l'acide azotique. On étend d'eau, on sépare par filtration le résidu formé de silice et de charbon, on le lave avec de l'eau, puis avec de l'acide chlorhydrique, enfin avec de l'eau chaude, on le sèche, on le chauffe au rouge dans un courant d'air et l'on pèse la silice. Ainsi obtenue elle ne renferme pas d'acide titanique.

Une autre méthode bien rapide a été aussi indiquée par les mêmes auteurs (**). (Dans un grand creuset en platine fondre la fonte avec 25 fois son poids de bisulfate de potasse, traiter la masse fondue par de l'eau et le résidu insoluble de silice par de l'eau et de l'acide chlorhydrique.) On obtient alors des résultats convenables avec certaines fontes, mais avec d'autres ils sont trop hauts ou trop bas : ce procédé ne convient du reste

(*) *Transactions of the American Institute of the Mining Engineers*, VII, 346.

(**) *Idem*, tome VIII.

que lorsqu'on peut se contenter d'un dosage approximatif, qui doit être fait rapidement.

β. Dosage du titane.

Pour doser le titane, *Th. M. Drown et Porter W. Shimer* (*) chauffent dans un courant de chlore sec et pur le fer contenu dans une nacelle en porcelaine, placée dans un tube de verre. Celui-ci doit être assez long pour arrêter tout le perchlorure de fer : à l'extrémité de sortie il communique avec trois tubes en U contenant de l'eau, destinée à arrêter le chlorure de silicium et le chlorure de titane. L'opération terminée, on verse le contenu des trois tubes dans une capsule en porcelaine, on acidifie fortement avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute 15 C.C. d'acide sulfurique de densité 1,23 et l'on évapore jusqu'à l'expulsion complète de l'acide chlorhydrique. On sépare l'acide silicique par filtration et par l'ébullition du liquide filtré étendu d'eau, on y précipite l'acide titanique (§ 107). Le dosage du silicium, qu'on aurait occasion de faire ici, fournit toujours des résultats un peu trop faibles.

γ. Dosage du fer.

Le dosage du fer dans la fonte peut se faire aussi par les procédés volumétriques : le mieux est de dissoudre environ 10 gr. de fonte comme il est indiqué page 943 (première méthode). La dissolution contient tout le fer à l'état de perchlorure. S'il y avait du chlore libre, on le chasserait par ébullition : on fait du tout un litre et dans 50 C.C. on dose le fer avec la solution de protochlorure d'étain (page 242). *Kessler* (**) a indiqué une manière d'opérer différente de celle indiquée à l'endroit que nous citons. On verse d'abord du protochlorure d'étain jusqu'à ce que tout le perchlorure de fer soit réduit en protochlorure, puis un excès de bichlorure de mercure pour faire passer à l'état de bichlorure l'excès de protochlorure d'étain : alors on ajoute une dissolution titrée de bichromate de potasse jusqu'à ce que par un essai à la touche avec du prussiate rouge il ne se forme plus de coloration bleue, et enfin on revient avec une dissolution de protochlorure de fer titrée jusqu'à ce que reparaisse juste la coloration bleue. En retranchant de la quantité totale de solution de chromate de potasse la quantité correspondant à la solution de protochlorure de fer ajoutée à la fin, on a la quantité qui a transformé en perchlorure le protochlorure de fer provenant de la fonte et on en peut conclure la quantité de fer (page 257. 6.).

Si la fonte renferme des quantités appréciables d'arsenic ou de cuivre, les résultats fournis par les liqueurs titrées ne sont pas tout à fait exacts. *Kessler* conseille alors d'opérer comme il suit.

On précipite à 70° la solution chlorhydrique avec de l'hydrogène sulfuré, on filtre, on fait bouillir en faisant passer un courant d'acide carbonique pour chasser la plus grande partie de l'acide sulfhydrique : on élimine le reste à l'état de sulfochlorure de mercure à l'aide d'une quantité suffisante de

(*) *Transactions of the American Institute of the Mining Engineers*, VIII.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 249.

bichlorure de mercure, et, sans enlever le précipité, on titre directement comme plus haut avec le chromate de potasse.

δ. Dosage du manganèse.

Comme il est très important au point de vue technique de pouvoir rapidement, dans les usines, doser le manganèse des différentes sortes de fontes, on a indiqué un grand nombre de procédés pour atteindre ce but par les liqueurs titrées. Nous indiquerons les principaux.

aa. Méthodes de F. Kessler (*).

Elle repose sur les faits suivants : 1° le fer peut être précipité à l'état de sulfate de peroxyde de fer basique et séparé ainsi du manganèse. — 2° Une dissolution de protochlorure de manganèse additionnée de chlorure de zinc, puis d'acétate de soude, laisse déposer tout son manganèse sous forme de peroxyde de manganèse contenant de l'oxyde de zinc, lorsqu'on la chauffe avec de l'eau bromée.

Pour opérer il faut : de l'eau bromée (solution saturée de brome dans l'eau), une dissolution de carbonate de soude (100 gr. de sel cristallisé dans un litre), une dissolution de sulfate de soude (100 gr. de sel cristallisé dans un litre), une dissolution d'acétate de soude (500 gr. d'acétate cristallisé dans un litre), une dissolution étendue d'acétate de soude (20 C.C. de la dissolution précédente étendue d'eau pour faire un litre), une dissolution de chlorure de zinc (renfermant 200 gr. de zinc dans un litre, mais pas d'acide chlorhydrique libre), une dissolution de chlorure d'antimoine (15 gr. d'oxyde d'antimoine avec 300 C.C. d'acide chlorhydrique de densité 1,19, plus de l'eau pour faire un litre), une dissolution de permanganate de potasse (3,3 gr. dans un litre).

On dissout la quantité voulue de fer, comme il est dit à la page 945 (troisième méthode). Le liquide ne renferme pas de matière organique et contient tout le fer à l'état de perchlorure et le manganèse sous forme de chlorure. Le liquide, étant étendu de façon à faire 100 C.C. environ, est mis dans un ballon jaugé, on lui imprime un rapide mouvement de rotation et à l'aide d'une burette à insufflation on y verse la solution de carbonate de soude jusqu'à ce que le précipité cesse de se dissoudre. Il faut que le jet du liquide ne tombe pas sur les parois du vase, mais sur la périphérie du liquide. On verse maintenant avec une autre burette avec précaution et goutte à goutte de l'acide chlorhydrique de densité 1,01 jusqu'à ce que, et *cela en très peu de temps*, le liquide souvent secoué soit *juste* et complètement devenu limpide. Alors on étend d'eau, pour chaque gramme de fer on ajoute 15 C.C. de la solution de sulfate de soude, on remplit jusqu'au trait de jauge, on mélange et l'on filtre à travers un filtre à plis, sec et couvert, en recueillant le liquide dans un vase sec.

On prend un volume du liquide filtré contenant au plus 0,11 gr. de manganèse, on concentre s'il le faut pour amener à 100 C. C. Dans un ballon on verse 100 C.C. d'eau bromée, 50 C. C. de chlorure de zinc, 20 C. C. d'a-

(* Zeitschr. f. analyt. Chem., XVIII, 1.

cétate de soude, et l'on y ajoute les 100 C.C. environ du liquide manganésifère. Cette opération se fait en cinq temps égaux avec intervalles de 15 minutes. Alors on ajoute encore 20 C. C. de la dissolution d'acétate de soude, on porte à l'ébullition jusqu'à ce que l'odeur du brome ait disparu, et que le liquide, au sein duquel le précipité est en suspension, soit devenu complètement incolore.

On filtre, on lave le précipité avec la solution étendue d'acétate de soude, et enfin on remet le filtre avec le précipité dans le vase où s'est faite la réaction. Sur le précipité on verse des pipettes de 5 C. C. pleines de chlorure d'antimoine jusqu'à ce qu'en remuant suffisamment et à froid le reste du précipité ne paraisse plus noir, mais brun et brun clair, on ajoute 25 C. C. d'acide chlorhydrique, après la dissolution complète on fait passer le liquide dans un vase de Bohême, et avec une burette graduée on verse du permanganate de potasse jusqu'à ce que la couleur rouge apparaisse et persiste au moins pendant 6 heures.

On titre maintenant une quantité égale de chlorure d'antimoine avec le permanganate, en se plaçant dans les mêmes conditions. La différence entre les deux volumes de caméléon donne la quantité de permanganate de potasse équivalente par son action oxydante au peroxyde de manganèse qui se trouvait dans le précipité (1 equiv. $\text{KO, Mn}^2\text{O}^7 = 5\text{MnO}^2$). On peut d'après cela calculer facilement la quantité de manganèse. Si l'on a fixé le titre de caméléon d'après le fer. (page 251, aa.), 10 équivalents de fer (280) équivalent à 1 équivalent de permanganate de potasse (158,13) ou à 5 équivalents de bioxyde de manganèse (217,5) renfermant 5 équivalents de manganèse (137,5).

Kessler préfère cependant prendre le titre de la solution de permanganate de potasse en opérant absolument comme plus haut avec une dissolution de manganèse de force connue, qu'il prépare en dissolvant dans l'acide chlorhydrique un poids connu de pyrophosphate de protoxyde de manganèse (*).

Les résultats cités par *Kessler* sont tout à fait satisfaisants.

bb. Méthode de Volhard (**).

Elle repose sur la séparation du peroxyde de fer d'avec le protoxyde de manganèse au moyen de l'oxyde de zinc et sur le dosage volumétrique, à l'aide du permanganate de potasse, du protoxyde de manganèse contenu dans le liquide filtré. Quant à cette dernière méthode de dosage (page 220, b.), *Volhard* a démontré que le précipité qu'une dissolution de permanganate

(*) Pour préparer le pyrophosphate de protoxyde de manganèse, on mélange les dissolutions de 40 gr. de sulfate de manganèse cristallisé et 60 gr. de phosphate de soude cristallisé, on ajoute de l'acide chlorhydrique pour redissoudre le précipité, puis de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline. On rend limpide de nouveau par l'acide chlorhydrique, on filtre si cela est nécessaire, on étend d'eau à peu près à 1 litre, on précipite par l'ammoniaque, on lave le précipité d'abord par décantation jusqu'à disparition de la réaction du chlore, on le dissout dans l'acide azotique étendu avec addition d'un peu d'acide sulfureux, on sursature avec de l'ammoniaque, on éclaircit de nouveau par l'acide azotique, on précipite enfin encore par l'ammoniaque, on lave souvent par décantation, on sèche et on calcine au rouge.

(**) *Ann. d. Chem.*, CXCVIII, 318 à 354.

de potasse produit dans une dissolution chaude et étendue de sulfate de peroxyde de manganèse ou de protochlorure n'est jamais de l'hydrate de peroxyde pur. Il contient toujours un peu de peroxyde de manganèse. Mais si l'on ajoute à la dissolution un sel de zinc, de chaux ou de magnésie, le précipité renferme tout le manganèse à l'état de peroxyde contenant de l'oxyde de zinc, de la chaux ou de la magnésie. L'équation suivante rend compte de la réaction : $3(\text{MnO},\text{SO}^2) + \text{Mn}^2\text{O}^7 + 8.\text{HO} = 5(\text{MnO}^2,\text{HO}) + 3.(\text{HO},\text{SO}^2)$.

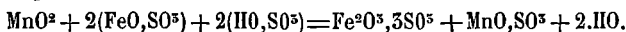
Dans un ballon on dissout à l'aide de l'acide azotique une quantité de fonte telle qu'il y ait environ de 0,3 à 0,5 gr. de manganèse, on évapore à siccité dans une capsule en porcelaine en ajoutant vers la fin un peu d'azotate d'ammoniaque, puis on chauffe directement sur la flamme pour décomposer les nitrates et brûler tout le charbon : on fait digérer le résidu avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute avec précaution une quantité suffisante d'acide sulfurique concentré et l'on évapore d'abord au bain-marie, puis sur le fourneau à gaz jusqu'à ce que l'on commence à apercevoir des vapeurs d'acide sulfurique. On introduit le tout dans un ballon jaugé d'un litre, on neutralise la majeure partie de l'acide libre avec du carbonate de soude ou de la soude caustique exempte de manganèse, et l'on ajoute alors de l'oxyde de zinc délayé dans l'eau (*) jusqu'à ce que tout le fer soit précipité, c'est-à-dire que la dissolution devenue peu à peu d'un brun plus foncé se sépare tout d'un coup en deux parties et que le liquide au-dessus du précipité paraisse blanc laiteux. On remplit alors jusqu'au trait de jauge avec de l'eau, on mélange, on laisse déposer et à travers un filtre à plis sec on filtre dans un flacon sec. Dans un ballon on met 200 C. C. du liquide, on acidule avec 2 à 4 gouttes d'acide azotique et l'on porte à l'ébullition. On retire du feu, on verse une dissolution de permanganate de potasse pur (environ 3,8 gr. dans un litre) jusqu'à coloration rouge persistante. On répète la même opération avec 200 nouveaux C.C.

Si l'on a fixé la valeur de la solution de permanganate de potasse par le fer (page 231), il faut remarquer que 1 équivalent de permanganate fait passer 10 équivalents de fer de l'état de peroxyde à celui de peroxyde, et seulement 5 équivalents de manganèse de peroxyde en bioxyde. Dès lors 280 gr. de fer en peroxyde équivalent à 82,5 gr. de manganèse aussi en peroxyde. On aura donc le titre en manganèse en multipliant le titre en fer par $\frac{82,5}{280} = 0,2946$. On peut aussi prendre le titre du permanganate avec une dissolution de manganèse de force connue ou, comme le préfère *Volhard*, par le procédé iodométrique. Les résultats cités par *Volhard* sont très satisfaisants.

(*) *Volhard* emploie simplement le blanc de zinc du commerce. On le chauffe longtemps et fortement au rouge dans un creuset de *Hesse* en remuant : on le délaye dans l'eau et on laisse reposer. Il faut s'assurer que la partie inférieure du dépôt ne renferme pas de zinc métallique. Pour cela on dissout dans de l'acide sulfurique étendu coloré avec une goutte de permanganate de potasse. La couleur ne doit pas disparaître, même en chauffant. L'oxyde de zinc délayé dans l'eau est conservé pour l'usage.

cc. Méthode de John Pattinson (*).

Elle repose sur le fait suivant : Si dans une dissolution de protochlorure de manganèse, renfermant une quantité suffisante de perchlorure de fer, on verse une dissolution de chlorure de chaux ou de l'eau bromée, que l'on chauffe à 60 ou 70° et qu'on ajoute un excès de carbonate de chaux, tout le manganèse se précipite à l'état de peroxyde. Il suffit que la solution renferme moitié moins de fer que de manganèse, mais quantité égale est préférable. Un excès de fer n'a pas d'influence fâcheuse. On dose le peroxyde de manganèse dans le précipité, en le traitant par un excès d'une dissolution acide de sulfate de protoxyde de fer et en dosant l'excès de ce dernier. Voici l'équation de la réaction :



Pour appliquer la méthode il faut :

Une *dissolution de chlorure de chaux* (15 gr. de bon chlorure dans un litre). On fait usage du liquide clarifié par dépôt; — du *carbonate de chaux* (préparé en précipitant à 80° une dissolution de chlorure de calcium par du carbonate de soude); — Une *dissolution acide de sulfate de protoxyde de fer*, renfermant environ 10 gr. de fer par litre. (On dissout 53 gr. de sulfate de fer dans un mélange de 1 p. d'acide sulfurique monohydraté et 3 p. d'eau, de façon à faire un litre). — Une *dissolution de bichromate de potasse* (voir page 237, b.) contenant exactement 14,761 gr. de sel par litre. 1000 C.C. de cette solution ont, par rapport à une dissolution de protoxyde de fer, la même action oxydante que 13,05 gr. de bioxyde de manganèse et correspondent dès lors à 8,25 gr. de manganèse.

On fait une dissolution chlorhydrique exempte de matières organiques avec une quantité de fonte qui contiendra de 0,1 à 0,15 gr. de manganèse (page 951, bb.). On y ajoute du carbonate de chaux jusqu'à ce que le liquide prenne une teinte rouge foncé, on acidifie alors de nouveau avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on ajoute environ 60 C. C. de la solution de chlorure de chaux, puis de l'eau chaude de façon à porter la température à 60 ou 70°, et enfin encore 1,5 gr. environ de carbonate de chaux. On remue jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique et on laisse déposer. Si le liquide, au fond duquel se dépose bientôt un précipité brun foncé, est coloré en rouge par l'acide permanganique, on ajoute quelques gouttes d'alcool jusqu'à décoloration complète. On rassemble le précipité sur un filtre, on le lave avec de l'eau chaude, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne renferme plus de chlore, ce que l'on reconnaît en essayant avec le papier amidonné et à iodure de potassium (page 844). Maintenant dans le vase de Bohême, dans lequel on a fait la précipitation et aux parois duquel ont pu rester attachées des parcelles du précipité, on verse un volume exactement mesuré (de 50 à 60 C. C.) de la dissolution acide de sulfate de protoxyde de fer, et l'on y met le filtre avec le précipité : celui-ci se dissout promptement. On étend, si c'est né-

(*) *Journ. of the Chem. Soc.* 1879, juin, 365. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIX, 346.

cessaire, avec de l'eau froide et l'on titre l'excès de sulfate de protoxyde de fer avec la dissolution de bichromate de potasse (page 237). Pour connaître la relation entre ces deux dissolutions, on titre directement avec le bichromate de potasse un volume de la solution acide de vitriol vert égal à celui qu'on a employé, en y mettant un filtre semblable à celui qui a servi (*). Il ne faut pas que dans la solution il y ait, à moins que ce ne soient que des traces, du plomb, du cuivre, du nickel ou du cobalt. Le calcul se fait très facilement : du nombre de centimètres cubes de bichromate de potasse correspondant au volume de la solution de sulfate de fer employé, on retranche les centimètres cubes de bichromate représentant l'excès de protoxyde de fer resté. La différence donne la quantité de bichromate dont l'action oxydante est équivalente à celle du manganèse à l'état de peroxyde, et dès lors la quantité de manganèse est donnée par l'égalité : $\frac{1000}{8,25} = \frac{\text{différence}}{x}$.

Les analyses de contrôle citées par *Pattinson* ne laissent rien à désirer (**).

c. Dosage du chrome et de l'aluminium.

a. Suivant *Andrew A. Blair* (***) (Très modifié.)

Dans un ballon d'un demi-litre on met 5 gr. de fer avec 20 C. C. d'acide chlorhydrique fort, étendu de 3 à 4 fois son volume d'eau, et l'on ferme le ballon avec un bouchon en caoutchouc, portant une soupape qui s'ouvre de dedans en dehors (****). Tout le fer étant dissous, on remplace le bouchon à soupape par un autre ordinaire, on laisse refroidir, on ajoute de l'eau pour remplir le ballon aux $\frac{3}{4}$ et ensuite, en ouvrant de temps en temps le bouchon, on fait tomber dans le ballon du carbonate de baryte pur jusqu'à excès. Au bout de 12 heures on filtre et on lave avec de l'eau froide le résidu qui renferme maintenant tout le chrome et toute l'alumine. On le fond avec du carbonate de soude et du salpêtre, on traite la masse fondue par l'eau et l'acide chlorhydrique, on sépare la silice, on précipite la solution chlorhydrique par l'ammoniaque, on sépare par filtration le précipité qui renferme du peroxyde de fer, l'alumine et l'oxyde de chrome, et l'on y dose le chrome et l'alumine comme il est dit page 487, 2.

b. Dosage du chrome suivant *Rud. Schoeffel* (****).

Si le fer (ou un alliage de fer et de chrome) ne contient pas plus de 8 pour cent de chrome, on le dissout dans le chlorure double d'ammonium

(*) *Pattinson* regarde cette précaution comme indispensable, car il a reconnu que bien des échantillons de papier ont une action faiblement réductrice, dont l'influence se trouve ainsi éliminée.

(**) Bien d'autres méthodes ont été données pour doser le manganèse dans les fontes, par *Thom. M. Chatard* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 508). — *Classen* (*Idem*, XVIII, 175). — *C. Røstler* (*Idem*, XIX, 75). — *F. Beilstein u. L. Jawein* (*Idem*, XIX, 77) et d'autres.

(***) *Amerïc. Journ. of Sciences and Arts*, CXIII, 421. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XX, 158.

(****) On peut, bien entendu, faire la dissolution dans un courant d'acide carbonique.

(*****) *Bericht. d. deutsch. Chem. Gesellschaft.*, XII, 1863.

et de bichlorure de cuivre (page 925, *a. aa.*); on filtre et l'on fond avec du salpêtre et du carbonate de soude le résidu insoluble qui renferme tout le chrome. On fait digérer la masse fondue avec de l'eau jusqu'à ce que le résidu soit pulvérulent; ce qui décompose le peu d'acide permanganique formé, et l'on filtre. Si la dissolution renferme très peu d'acide silicique, on peut la neutraliser avec précaution et complètement avec de l'acide azotique et précipiter l'acide chromique à l'état de chromate de protoxyde de mercure (page 520, *a. β.*). Si au contraire il y a beaucoup de silice, on évapore avec de l'acide chlorhydrique et un peu d'alcool, on sépare la silice et l'on précipite, dans le liquide filtré, le chrome à l'état d'oxyde hydraté (page 207, 1. *a.*). Après la pesée, on s'assure que l'oxyde de chrome est bien exempt d'alumine. Si cela n'était pas, on doserait cette dernière et on en retrancherait le poids du résultat.

Si l'alliage contient plus de 8 pour cent de chrome, en traitant par le chlorure double de cuivre et d'ammonium, le fer n'est pas suffisamment dissous. Dans ce cas il faut dissoudre dans l'acide chlorhydrique, filtrer, fondre le résidu insoluble avec le carbonate de soude et le salpêtre, reprendre la masse fondue par l'eau et l'acide chlorhydrique et réunir les deux dissolutions. On neutralise presque complètement et, au liquide encore nettement acide, on ajoute assez d'acétate de soude pour être certain qu'il n'y a plus que de l'acide acétique libre. Il ne doit pas pendant toutes ces opérations se former de précipité. Maintenant on verse du brome en excès, on abandonne quelques heures en secouant fréquemment le ballon bouché, on fait bouillir pour chasser tout l'excès de brome, on ajoute du carbonate de soude pour précipiter l'oxyde de fer et l'on filtre. Tout le chrome a passé à l'état de chromate dans le liquide filtré. On l'y dose comme plus haut.

6. Dosage des métaux du cinquième et du sixième groupe.

Comme on l'a vu dans ce qui précède, on peut lier le dosage du cuivre et de l'arsenic à celui du phosphore (page 942). Mais s'il y a d'autres métaux du cinquième et du sixième groupe, ou bien si la proportion d'arsenic ou de cuivre est tellement faible qu'on ne puisse pas bien l'apprécier dans 5 gr. de fer, il faut prendre un essai plus considérable, environ 20 gr. On dissout dans l'acide azotique, on évapore après addition de 52 C. C. d'acide sulfurique pur jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit chassé, on étend d'eau et l'on filtre. On fond le résidu insoluble avec un peu de carbonate de soude et de salpêtre, on reprend par l'eau, on ajoute de l'acide sulfurique, on évapore jusqu'à expulsion complète de l'acide azotique, on étend d'eau, on filtre, on réunit les deux dissolutions sulfuriques, on les fait bouillir avec du bisulfite d'ammoniaque pour réduire la majeure partie du peroxyde de fer, on précipite à 70° avec l'acide sulfhydrique, s'il le faut on débarrasse le précipité du soufre à l'aide du sulfure de carbone et suivant les procédés donnés aux §§ 164 et 165 on sépare et l'on dose dans le résidu insoluble le cuivre, l'arsenic et les métaux des groupes 5 et 6, qui pourraient s'y trouver.

7. Dosage du tungstène.

Comme dans le traitement du n° 6 le tungstène ne peut pas être dosé, on opère sur une nouvelle portion de fer; dans le cas où l'on voudrait le chercher, *Rud, Schæffel* (*) emploie une des méthodes suivantes.

a. On traite le fer très finement divisé, ou l'alliage de fer et de tungstène par le bichlorure de cuivre et le chlorure d'ammonium (page 925, a. aa.), on filtre : on fond le résidu avec le carbonate de soude, on dissout dans l'eau, on filtre, on neutralise presque avec de l'acide chlorhydrique, on précipite avec l'azotate de protoxyde de mercure, on filtre, on sèche, on chauffe au rouge, on pèse l'acide tungstique siliceux qui reste, on le fond avec du bisulfate de potasse, on traite la masse fondue par l'eau, on pèse la silice qui reste pour la retrancher du poids obtenu plus haut. — S'il y avait en même temps du chrome, l'acide tungstique renfermerait aussi de l'oxyde de chrome et il faudrait les séparer.

b. On traite le fer ou l'alliage très divisé par l'eau régale jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'action, on étend d'eau et on abandonne pendant un ou deux jours. Tout le tungstène, même celui qui s'était tout d'abord dissous, se trouve maintenant dans le résidu insoluble. On filtre, on sèche, on chauffe d'abord au rouge au contact de l'air, puis on fond avec le carbonate de soude et l'on achève comme en a.

8. Dosage du vanadium.

Si par exception le fer contenait du vanadium, on en traiterait une grande quantité par l'acide sulfurique étendu jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'action, on filtrerait, on dessécherait le résidu, on le fondrait avec 1 p. de carbonate de soude et 2 p. de salpêtre, on reprendrait par l'eau et on chercherait le vanadium suivant la page 917. 15.

9. Dosage du laitier contenu dans la fonte, et du silicium, de l'aluminium et des métaux alcalino-terreux et alcalins combinés tels quels avec le fer.

Il n'est pas rare que la fonte contienne un peu de laitier. Le dosage de ce dernier et la connaissance de ses éléments ne sont pas sans avoir une certaine importance, car on en peut conclure quelle proportion de silicium, d'aluminium, de calcium, de magnésium, de potassium, etc., est contenue dans la fonte sous forme métallique. Les procédés de dosage indiqués plus haut fournissent la quantité totale de ces éléments, l'analyse des scories mélangées à la fonte donne la quantité des éléments à l'état d'oxydation, la différence fera connaître ce qui est à l'état métallique. Pour doser les scories et connaître les corps qui les composent, on emploie les méthodes suivantes.

(*) *Bericht. d. deutsch. Chem. Gesellsch.*, XII, 1866.

a. *Chauffage du fer dans un courant de chlore*(*).

On chauffe un poids connu (environ 5 gr.) de fonte en petits morceaux dans un courant de chlore très sec, privé complètement d'air et d'acide chlorhydrique libre. La fonte est contenue dans une petite nacelle en porcelaine introduite dans un tube en verre. Avant de commencer l'expérience l'air a été chassé complètement de l'appareil par un courant d'acide carbonique, et le gaz chlore arrivant de l'appareil à dégagement traverse d'abord un tube en U rempli de fragments de bioxyde de manganèse, puis un appareil desséchant à acide sulfurique. On chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlorure de fer, de silicium, de soufre, de phosphore, etc. Pour éviter que l'appareil ne s'obstrue, on prend un tube assez long pour que tout le perchlorure de fer puisse s'y condenser, et pour ne pas être incommodé par l'excès du chlore, on en fait arriver l'excédent au moyen d'un tube dans un grand ballon rempli d'hydrate de chaux. Après refroidissement on débarrasse la nacelle de tout ce qui peut se dissoudre dans l'eau (chlorure de manganèse, de calcium, etc.), on sèche et l'on chauffe au rouge dans un courant d'oxygène pour brûler tout le graphite. Pour plus de certitude, on chauffe de nouveau au rouge d'abord dans un courant d'hydrogène, puis ensuite encore dans un courant de chlore, on reprend par l'eau, on chauffe encore, s'il le faut, dans un courant d'oxygène, on pèse le résidu formé par les scories et l'on détermine ensuite ses principes constituants. — Si l'on a à sa disposition le laitier coulé avec la fonte, il vaudra mieux analyser ce dernier, doser la silice dans le laitier trouvé dans la fonte et calculer les autres éléments, d'après ce poids de silice, dans l'analyse faite du laitier. La raison pour laquelle il faut donner la préférence à cette façon d'opérer, c'est que le laitier peut être un peu attaqué par le chlore sec et pur, de façon, par exemple, que l'eau peut lui enlever des quantités appréciables de chlorure de calcium, etc. Le résidu du laitier laissé par la fonte ne contient donc plus toute la chaux, etc., du laitier véritable tandis que la silice y est restée intacte.

b. *Traitement du fer par les dissolvants.*

On voit de suite qu'il faut choisir des dissolvants qui, tout en attaquant le fer, n'agissent pas ou aussi peu que possible sur le laitier. On peut faire usage : d'acide chlorhydrique très étendu aidé d'un courant électrique (**), ou d'iode ou de brome en présence de l'eau (***) ou d'une dissolution de bichlorure de mercure (****). Le résidu, après la dissolution complète du fer, contient ou peut contenir du carbone combiné, du graphite, de la silice, de la leucone (*****), des scories, etc. Il faudrait alors déterminer d'abord par la combustion le carbone combiné et le graphite : mais en procédant

(*) Voir *Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 72.

(**) *Lipper, Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 48.

(***) *V. Eggeritz, Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 500.

(****) *H. Rose, Traité d'analyse chimique*, 6^e édit., II, 757.

(*****) C'est le nom que *Wähler et Buff* ont donné à l'hydroxyde de silicium ; $\text{Si}^{\text{O}}\text{OH}$ (O = 16).

ainsi on pourrait introduire de la silice dans les scories. (*Eggertz*, loc. cit.). Il vaut mieux dès lors enlever d'abord la silice et la leucone en chauffant le résidu avec une dissolution saturée de carbonate de soude. Pour enlever maintenant les dernières traces de peroxyde de fer, il faut chauffer au rouge d'abord dans un courant d'hydrogène, puis dans un courant de chlore. On reprend le résidu par l'eau, on chauffe encore une fois avec une solution de carbonate de soude, on lave de nouveau avec de l'eau et l'on pèse. Si l'on avait fait usage du bichlorure de mercure comme dissolvant, il faudrait, après avoir lavé le résidu, enlever le protochlorure de mercure avec de l'eau chlorée exempte d'acide chlorhydrique ou avec de l'eau bromée. On voit que les méthodes indiquées en b. ne sont pas plus simples et sont moins exactes que celle décrite en a. et que par conséquent on pourra donner la préférence à cette dernière.

II. ACIER ET FER.

L'acier et le fer marchand renferment essentiellement les mêmes éléments que la fonte, mais en général ils y sont combinés en bien moindre proportion. Ainsi dans l'acier la quantité totale de charbon varie entre 2,0 et 0,65 pour cent, — dans le fer entre 0,60 et 0,016. — La proportion de silicium dans l'acier comme dans le fer ne dépasse pas 0,6 pour 100, etc. ; d'ordinaire on ne recherche quantitativement que les éléments suivants : carbone (chimiquement combiné et, s'il y en a, mélangé mécaniquement), silicium, soufre, phosphore, manganèse et cuivre. En opérant sur de grandes quantités de fer ou d'acier on pourrait aussi y doser d'autres éléments comme le nickel, le cobalt, l'arsenic, le tungstène, etc.

Bien que les méthodes à employer soient identiquement les mêmes que pour la fonte, il est cependant bon de compléter la question par quelques remarques.

1. Dosage du carbone.

a. Si l'on dissout de l'acier non trempé lentement et sans chauffer dans de l'acide chlorhydrique étendu ou de l'acide sulfurique étendu, on obtient un résidu charbonneux (*Caron* * — *Rinnmann* **), tandis que le même acier non trempé ne laisse pas ce résidu charbonneux si on le dissout à chaud dans de l'acide chlorhydrique de densité 1,12 et si l'on fait encore bouillir pendant une demi-heure après la dissolution. Le même acier trempé ne donne pas de résidu si on le traite dans les acides étendus et froids. Le carbone contenu dans ces résidus ne peut donc pas être du graphite. *Rinnmann* le nomme carbone de cémentation. *Debrunner* (***) est arrivé au même résultat (savoir que dans l'acier et en général dans les diverses sortes de fer, le carbone se trouve à un troisième état, qui diffère du graphite et du carbone combiné). Il a trouvé en effet qu'en dissolvant de l'acier fondu (acier au creuset ou acier Bessemer) dans de

(*) *Compt. rend.*, 1863.

(**) *Zeitsch. f. analyt. Chem.*, IV, 159. — VII, 499.

(***) *Iron*, XII, 775. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 624.

l'acide azotique de densité 1,2, il y avait dans le liquide un précipité brun, floconneux, que la chaleur faisait disparaître. En traitant de même de l'acier naturel ou de l'acier de cémentation, il se dépose au contraire une poudre noire veloutée, qui ressemble extérieurement au graphite, mais qui se dissout aussi complètement par la chaleur. *Debrunner* regarde ce dernier carbone comme à demi combiné et applique cette manière d'agir de l'acide azotique sur les diverses sortes d'acier pour établir entre eux une différence. Je devais appeler l'attention sur les résultats de ces nouvelles recherches, pour prévenir qu'il ne fallait pas de suite regarder comme du graphite le carbone, qui se sépare par la dissolution de l'acier ou du fer dans l'acide chlorhydrique (ou azotique) froid et étendu. On ne doit plutôt considérer comme tel que le carbone qui se dépose par la dissolution rapide du fer dans l'acide chlorhydrique chaud, et qui ne se redissout pas soit par l'ébullition prolongée du liquide, soit par un traitement ultérieur par l'alcool ou une lessive alcaline. Quant à savoir si l'on peut doser exactement ce carbone de cémentation (à demi combiné), résidu de la dissolution de l'acier ou du fer dans l'acide chlorhydrique étendu et froid et qui reste insoluble avec un peu de graphite, il faudrait faire à ce sujet des expériences nouvelles et plus concluantes.

b. Pour doser la quantité totale de carbone dans le fer ou l'acier, on traite le plus souvent par les sels de cuivre (pages 925 à 927) et l'on transforme le carbone en acide carbonique soit par combustion directe avec l'oxygène, soit par l'action de l'acide chromique (pages 929 à 934). Comme la proportion de carbone est bien plus faible que dans la fonte, on opère sur 5 à 10 gr. de matière.

c. Si pour dissoudre le fer ou l'acier on fait usage de la méthode de *Weyl* (page 927), il faut appliquer la modification décrite à la page 928 et prendre alors l'appareil représenté dans la figure 209 : sans cela on aurait des résultats trop faibles, pour les raisons données à la page 928. Voir *Rinnmann* (*), *Schnitzler* (**), *Weyl* (***) .

d. La méthode colorimétrique d'*Eggertz* (page 937), pour mesurer approximativement le carbone combiné, rend surtout de bons services dans les affineries, où l'on travaille presque toujours sur des matières premières semblables et où l'on obtient par conséquent des aciers qui ne diffèrent essentiellement que par la proportion de carbone. Elle a été souvent modifiée dans son application. Voir *Gruner* (****), *J. B. Britton* (*****) et *Morrell* (*****).

2. Dosage des autres éléments.

Nous n'avons rien à ajouter à ce qui est dit au § 255, si ce n'est qu'il faut opérer sur des quantités d'autant plus grandes que l'élément à doser est en moindre proportion.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 336.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 78.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 157.

(****) *Berg. u. Hüttenm. Zeit.*, 1869, 52.

(*****) *Chem. News*, XXII, 101. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 245.

(*****) *Amerik. Chem.*, V, 365. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, 305.

C. Pyrites de fer.

Les pyrites, que l'on emploie maintenant presque exclusivement à la fabrication de l'acide sulfurique, sont à cause de cela soumises très fréquemment à l'analyse. On cherche aussi s'il n'y aurait pas du cuivre et de petites quantités d'argent ou d'or que l'on pourrait avantageusement en extraire. Il faut dans ces recherches tenir compte surtout des éléments suivants : *soufre, sélénium, acide sulfurique, fer* à l'état de sulfure (le plus souvent FeS^2) parfois aussi en peroxyde ou en protoxyde, *cuivre, zinc, plomb, bismuth, thallium, cobalt, nickel, arsenic, antimoine, chaux, magnésie, acide carbonique*, résidu insoluble dans les acides (*gangué*) contenant parfois du *sulfate de baryte* et du charbon, et enfin de l'eau combinée. — Dans certaines pyrites, surtout celles d'Espagne, on trouve aussi des traces d'or et d'argent. En général, même dans les analyses complètes, on ne détermine quantitativement que les éléments écrits en italique.

I. Analyse complète.

On sèche à 100° le minéral réduit en poudre fine.

1. Dosage du soufre, de l'acide sulfurique et de l'arsenic et recherches de l'antimoine.

Dans un creuset de platine assez grand on mêle aussi parfaitement que possible environ 1 gr. de pyrite en poudre avec 10 parties d'un mélange intime de 2 p. de carbonate de potasse pur et 1 partie d'azotate de potasse pur, et l'on recouvre le tout d'une couche de ce dernier mélange : on chauffe peu à peu sur une lampe à alcool de *Berzelius* (*) jusqu'à fusion complète, que l'on maintient quelque temps : on laisse refroidir, on met le creuset avec son contenu dans un verre de Bohême, on ajoute de l'eau, on chauffe assez longtemps pour dissoudre tout ce qui est soluble : avec des pyrites plombifères on fait passer un courant d'acide carbonique pour précipiter le peu de plomb qui aurait pu passer en dissolution dans le liquide alcalin ; on jette le liquide sur un filtre et l'on reçoit dans un ballon jaugé de 500 C.C. : on fait bouillir le résidu avec une solution de carbonate de potasse pur, on filtre et on lave avec de l'eau bouillante à laquelle on a ajouté un peu de carbonate de potasse, jusqu'à ce que le liquide qui passe ne donne plus trace d'acide sulfurique. On laisse refroidir, on remplit jusqu'au trait de jauge et l'on mélange en agitant.

a. Dans un grand ballon on verse 250 C.C. du liquide alcalin avec 30 C.C. d'acide chlorhydrique pur de densité 1,15, on chauffe la dissolution fortement acide jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique : on évapore à siccité et l'on se débarrasse ainsi de tout l'acide azotique. On humecte le résidu avec deux gouttes d'acide chlorhydrique concentré, on

(*) En faisant usage de gaz de l'éclairage sulfuré, on peut commettre une erreur non négligeable en augmentant la quantité d'acide sulfurique dans le produit fondu. (*Price Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 483.)

verse de l'eau, on chauffe, on filtre et l'on précipite la dissolution chaude avec un excès modéré de solution chaude de chlorure de baryum. On filtre après dépôt, on lave très bien le précipité avec de l'eau bouillante, on sèche, on incinère le filtre, on ajoute le précipité, on chauffe au rouge et l'on pèse. Dans le creuset de platine on humecte le précipité avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'eau, on chauffe, on jette sur un petit filtre, on recommence cette opération trois fois, on évapore, au bain-marie presque à siccité, le liquide filtré additionné de quelques gouttes de dissolution de chlorure de baryum, on reprend par l'eau, on filtre à travers un petit filtre, on lave, on brûle le petit filtre à l'aide d'un fil de platine au-dessus du creuset dans lequel se trouve la plus grande partie du sulfate de baryte desséché, on chauffe au rouge et l'on pèse. Ce dernier poids, qu'il faut considérer comme le plus exact, diffère en général du premier seulement de quelques milligrammes.

Si le mélange de carbonate de potasse et de salpêtre, la dissolution de carbonate de potasse ou l'acide chlorhydrique ne sont pas tout à fait exempts d'acide sulfurique, on en dose la petite quantité dans ces réactifs et l'on opère avec des quantités mesurées de ces mêmes réactifs, pour retrancher du poids de sulfate de baryte fourni par l'analyse précédente, le poids contenu dans les réactifs, avant d'en déduire le soufre.

Cette manière d'opérer fournit la quantité totale de soufre que renferme la pyrite. Pour savoir maintenant la quantité combinée à l'état de *sulfures métalliques* il faut, dans le cas où la pyrite renfermerait des *sulfates*, retrancher le soufre de ces derniers de la quantité totale. S'il n'y avait que du sulfate de baryte, on pourrait en déduire la proportion d'après la baryte trouvée dans le résidu du traitement par l'eau de la masse fondue : pour cela on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on neutralise le trop grand excès de ce dernier avec de l'ammoniaque, et dans la dissolution, qui ne renferme plus maintenant un trop grand excès d'acide chlorhydrique libre, on précipite la baryte avec l'acide sulfurique (page 194). Le sulfate de baryte ainsi obtenu entraîne un peu de peroxyde de fer. S'il y en avait trop il faudrait, pour avoir un résultat exact, fondre avec du carbonate de soude et traiter le produit par l'eau bouillante. On a alors le choix de doser le peroxyde de fer dans le résidu ou l'acide sulfurique dans la dissolution.

S'il y a encore d'autres sulfates (sulfate de chaux, sulfate de protoxyde de fer, etc.) on en mesure l'acide sulfurique, en faisant bouillir à plusieurs reprises dans un courant d'acide carbonique avec de l'acide chlorhydrique étendu, un nouvel essai plus grand de pyrite et en précipitant par le chlorure de baryum après avoir neutralisé avec l'ammoniaque la majeure partie de l'acide en excès (page 329).

b. On évapore au bain-marie les 250 C.C. restant avec de l'acide sulfurique pur jusqu'à ce qu'on ait chassé tout l'acide azotique; on reprend le résidu par de l'eau acidifiée avec de l'acide chlorhydrique et en chauffant à 70° on fait passer un courant non interrompu d'acide sulfhydrique en excès notable. S'il se forme un précipité on le laisse déposer à une douce chaleur, on le recueille sur un petit filtre séché à 110° et pesé, on le lave, le mieux en faisant usage de la trompe, et cela en remplissant le petit

filtre huit fois avec de l'alcool, quatre fois avec du sulfure de carbone et, pour terminer, encore trois fois avec de l'alcool. Après dessiccation à 110°, on pèse et l'on regarde le précipité comme du pentasulfure d'arsenic (*Bunsen* *). Après l'avoir pesé on peut y rechercher l'*antimoine*, que d'ordinaire on n'y trouve pas ou qu'on n'y trouve qu'en quantité qu'on ne peut pas peser; s'il fallait cependant le doser on pourrait choisir la méthode de *Bunsen* (loc. cit.). On dissout sur le filtre dans un excès de dissolution d'hydrate de potasse pur (purifié par l'alcool) les sulfures encore humides et pas encore traités par l'alcool et le sulfure de carbone et dans la dissolution, à laquelle on a ajouté les eaux de lavage concentrées par évaporation, on fait passer un courant de chlore jusqu'à décomposition complète de tout l'alcali. On chauffe alors au bain-marie, on ajoute peu à peu un grand excès d'acide chlorhydrique concentré, en évitant les pertes par projection, on réduit à moitié du volume par évaporation, on remplace le liquide évaporé par un volume égal d'acide chlorhydrique concentré, on réduit encore par évaporation à la moitié ou au tiers pour chasser tout le chlore libre. On mélange maintenant avec de l'acide chlorhydrique très étendu, ajoute une solution saturée d'acide sulfhydrique, fraîchement préparée (100 C.C. environ pour chaque décigramme au moins d'acide antimonique prévu), on attend que le précipité de pentasulfure d'antimoine se soit bien déposé, avec la soufflerie, on fait passer dans le liquide, pour chasser l'acide sulfhydrique, un courant d'air violent filtré à travers du coton, tandis qu'on maintient le vase de Bohême couvert avec un verre de montre percé d'un trou. Après 15 à 20 minutes on rassemble le précipité sur un filtre pesé, on le lave avec de l'alcool et du sulfure de carbone, comme on a fait plus haut avec le sulfure d'arsenic, on le sèche à 110° et l'on pèse le pentasulfure d'*antimoine* ainsi obtenu. Au liquide filtré renfermant l'arsenic on ajoute quelques gouttes d'eau de chlore, on chauffe au bain-marie et l'on y dose l'arsenic comme plus haut. S'il faut faire une séparation absolue des deux métaux, on dissout encore dans la lessive de potasse le précipité de sulfure d'antimoine avant de le laver à l'alcool et au sulfure de carbone et l'on renouvelle la séparation comme on vient de l'indiquer.

S'il ne s'agit que de doser l'*arsenic* on peut, suivant *F. Muck* (**), traiter la solution alcaline de la masse fondue de la façon suivante. On la rend acide, on y ajoute assez d'une dissolution de perchlorure de fer pour que l'ammoniaque y produise un précipité brun-rouge, c'est-à-dire, renfermant un excès de peroxyde de fer, on évite d'ajouter un trop grand excès d'ammoniaque, on chauffe de façon que le précipité se rassemble bien, on le sépare par filtration, on le lave, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on réduit avec l'acide sulfureux, on chasse l'excès de ce dernier en faisant bouillir, on précipite avec l'acide sulfhydrique, on oxyde le sulfure d'arsenic avec l'acide azotique fumant, on concentre fortement et l'on précipite l'acide arsénique avec la mixture magnésienne (page 311).

(*) *Ann. d. Chem.* CXIII, 305. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 266.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 312.

2. Dosage du fer, du cuivre, du plomb, du zinc, etc., et du résidu insoluble dans les acides.

On fait digérer 2 ou 3 gr. de la pyrite en poudre aussi fine que possible avec de l'eau régale jusqu'à complète décomposition et jusqu'à ce que tout le soufre soit dissous, on évapore à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique pour chasser l'acide azotique, on ajoute de l'eau, on filtre à travers un filtre séché à 100° et pesé, on lave le résidu insoluble par décantation et sur le filtre, et, dans le cas où il contiendrait du sulfate de plomb, on le ferait bouillir plusieurs fois avec de l'acétate d'ammoniaque, puis on laverait enfin le résidu. On sèche à 100° le filtre contenant ce résidu, on le pèse, on brûle le filtre et l'on pèse de nouveau. La différence de poids du résidu simplement séché et du résidu chauffé au rouge donne le poids de l'eau combinée et, si le résidu est noirâtre, en même temps la proportion de carbone. Si en 1. on a trouvé du sulfate de baryte, on le retranche du poids du résidu chauffé au rouge et on regarde la différence comme représentant la *gangue* proprement dite, si l'on n'a pas de raison pour pousser son analyse plus loin. Si le résidu renfermait du sulfate de plomb, on précipiterait le plomb par l'hydrogène sulfuré dans la dissolution par l'acétate d'ammoniaque, on dissoudrait le sulfure de plomb dans l'acide azotique après avoir lavé et l'on doserait le plomb à l'état de sulfate (page 264). On traite la dissolution chlorhydrique chauffée à 70° par l'acide sulfhydrique, on filtre, on épuise le précipité à chaud avec une dissolution de sulfure de sodium, on le dissout dans l'acide azotique, on sépare un peu de plomb, qu'il peut y avoir, en évaporant avec de l'acide sulfurique, on ajoute de l'ammoniaque presque à neutralité, puis du carbonate d'ammoniaque en excès suffisant, on chauffe, on filtre si cela est nécessaire (ce précipité peut contenir du *bismuth*), on acidifie, on précipite par l'acide sulfhydrique et l'on dose le *cuivre* à l'état de sulfure (page 281).

On concentre le liquide séparé par filtration du précipité formé par l'acide sulfhydrique, on peroxyde en chauffant avec de l'acide azotique, et l'on sépare le fer comme il est dit à la page 905, On acidifie le liquide filtré avec de l'acide acétique, on ajoute de l'ammoniaque en léger excès. S'il se forme encore un faible précipité d'hydrate de peroxyde de fer, peut-être aussi d'hydrate d'alumine, on filtre, on redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, on précipite de nouveau par l'ammoniaque, on acidule le liquide filtré ammoniacal avec de l'acide acétique, on ajoute de l'acétate d'ammoniaque, et l'on précipite à 70° avec de l'hydrogène sulfuré. S'il se forme un précipité, c'est du sulfure de zinc, souvent avec un peu de sulfure de cobalt et de sulfure de nickel. On le pèse d'abord tel quel (page 243), et avec ce sulfure de zinc pesé, mais pas tout à fait pur, on peut, par un simple traitement par l'acide chlorhydrique étendu et la pesée du résidu insoluble, avoir avec une suffisante exactitude la petite quantité de sulfure de cobalt et de sulfure de nickel.

Dans le liquide séparé par filtration du sulfure de zinc, etc., on précipite le *manganèse* avec l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque. On

évapore enfin à siccité le liquide filtré, on chauffe au rouge, et, s'il y a un résidu, on y dose la *chaux* et la *maagné*sie.

On redissout dans l'acide chlorhydrique le précipité, ou les précipités réunis, renfermant le peroxyde de fer et peut-être aussi de l'alumine; on étend la dissolution pour en faire 500 C.C. : dans 100 C.C., on dose le *fer* et l'*alumine* en précipitant avec l'ammoniaque et dans 100 ou 200 autres C.C. ; on mesure le *fer* soit volumétriquement avec le protochlorure d'étain (page 242), ou par pesée suivant la page 487.

5. Dosage de l'acide carbonique.

On chauffe une quantité convenable de pyrite en poudre fine avec de l'acide chlorhydrique très étendu, et l'on fait passer le gaz qui se dégage d'abord à travers un tube à chlorure de calcium, puis sur de la pierre ponce imprégnée de sulfate de cuivre, et enfin à travers des tubes pesés pleins de chaux sodée. L'augmentation de poids de ces derniers donne l'acide carbonique (page 832, d).

4. Dosage des composés oxygénés du fer.

Si une pyrite cède à l'eau un peu de sulfate de protoxyde de fer, ou à l'acide chlorhydrique froid et étendu du peroxyde ou du protoxyde de fer, sans qu'il y ait en même temps dégagement d'acide sulfhydrique, on peut doser directement les composés oxydés du fer dans ces dissolutions (pages 230 et 238). Dans le cas contraire il faut renoncer au dosage *direct* des oxydes de fer et trouver leur présence par le calcul.

5. Recherche de l'or et de l'argent.

On grille une grande quantité (environ 500 gr.) de pyrite dans un moufle, et dans le cas où l'on n'en a pas à sa disposition, dans un creuset de Hesse ouvert et incliné : on continue jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux ; à la fin on chauffe fortement au rouge, on pulvérise le résidu, on l'épuise avec de l'eau chaude, et on essaye si dans le liquide filtré il n'y aurait pas de l'argent, en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Si après un long repos il s'est fait un précipité (n° 1) de chlorure d'argent on le sépare par filtration. Ensuite on fait digérer longtemps dans l'obscurité le résidu épuisé par l'eau avec de l'eau bromée (*) : on filtre à l'abri de la lumière, on évapore la dissolution après addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que tout le brome soit chassé et que le volume soit réduit à environ 200 C.C. On ajoute une dissolution limpide de sulfate de protoxyde de fer au liquide souvent coloré en vert par des sels de cuivre, puis on y fait passer en chauffant un cou-

(*) C'est *Skey* (*Chem. News*, XXII, 245. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 221) qui le premier a remplacé l'eau chlorée par l'eau bromée ou la teinture d'iode pour l'extraction de l'or.

rant d'hydrogène sulfuré et on laisse reposer au moins pendant 24 heures. On ramasse le précipité sur un filtre, on le lave et on le sèche (précipité II). Le résidu du traitement par l'eau bromée est chauffé longtemps au bain-marie avec une dissolution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, pour dissoudre le bromure d'argent qui aurait pu se produire. On filtre encore chaud dans un ballon, on lave avec une dissolution chaude de sel ammoniac, on ajoute quelques gouttes de bichlorure de mercure (*), puis un peu d'ammoniaque pour rendre la liqueur nettement alcaline, enfin du sulfhydrate d'ammoniaque en excès. On ferme le ballon, on l'abandonne dans un lieu chaud jusqu'à ce que le précipité soit rassemblé complètement, on le recueille sur un filtre, on le lave et on le sèche (précipité III).

Les précipités I, II et III sont grillés sous une bonne cheminée d'appel, jusqu'à ce que les filtres soient brûlés et que le sulfure de mercure soit volatilisé. On broie avec un peu de borax déshydraté le résidu, qui renferme tout l'or et l'argent de la pyrite grillée on met le tout dans une petite coupelle avec la quantité nécessaire de plomb pur, et l'on achève exactement comme il est dit à la page 977. Après avoir pesé le bouton d'or et d'argent on y dose l'or suivant la page 531 (169), et l'on trouve l'argent par différence.

6. Recherche du thallium.

On peut souvent reconnaître la présence du *thallium* en mettant dans la flamme du spectroscope un peu du minéral en poudre, collé à un fil de platine mouillé. On voit alors briller passagèrement la ligne verte, intense, coïncidant avec $Ba\delta$ et caractéristique du thallium. Si l'on chauffe la pyrite thallifère en poudre fine au rouge dans un tube et en empêchant autant que possible l'action de l'air, il se sublime avec du soufre du sulfure de thallium. Si l'on fait presque complètement brûler le sublimé à l'extrémité en anneau d'un fil de platine et qu'on essaye le résidu au spectroscope on voit bien nettement la ligne verte.

Suivant *Crookes* et *Böttger*, on peut aussi reconnaître avec netteté le thallium par la voie humide. On dissout la pyrite en poudre dans l'acide chlorhydrique, en ajoutant le moins possible d'acide azotique; on fait bouillir avec du sulfite de soude jusqu'à réduction du peroxyde de fer, et l'on ajoute au liquide filtré une ou deux gouttes d'une dissolution d'iodure de potassium. S'il y a du thallium, il se forme un précipité jaune clair d'iodure de thallium. Pour plus de certitude, je conseille toutefois de l'essayer au spectroscope.

(*) L'addition du bichlorure de mercure a pour effet de faciliter le dépôt du sulfure d'argent qui en général ne forme qu'un très faible précipité.

II. Dosage spécial du soufre.

I. Méthode par voie sèche, dans laquelle on pèse le soufre sous forme de sulfate de baryte.

Bien que cette méthode ait été déjà décrite exactement et complètement en A. 1., nous y reviendrons cependant ici, pour faire remarquer que, lorsqu'il s'agit de ne doser que le soufre, le mieux est de mélanger 0^{gr},5 de la pyrite séchée à 100 avec 10 p. d'un mélange formé de 2 p. de carbonate de soude (*) desséché et 1 p. d'azotate de potasse, de recouvrir le tout d'une couche du mélange et de prendre une dissolution de carbonate de soude pour y faire bouillir le résidu insoluble dans l'eau. Du reste la manipulation est en tous points la même que plus haut, et surtout il ne faut pas oublier d'essayer si les réactifs sont bien exempts d'acide sulfurique : il faut en outre de la quantité totale de soufre trouvée retrancher celle du soufre, qui se trouverait dans la pyrite sous forme de sulfate, s'il s'agit surtout de connaître la quantité de soufre uni directement aux métaux lourds.

Au lieu du mélange de salpêtre et de carbonate de soude, B. Deulecom (**) fait usage d'un mélange renfermant du chlorate de potasse. Il chauffe 1 gramme de pyrite avec parties égales de chlorate de potasse, carbonate de soude et chlorure de sodium, dans un grand creuset en porcelaine, d'abord lentement pour produire une dessiccation complète, puis fortement jusqu'à fusion bien homogène. Après refroidissement la masse est reprise par l'eau bouillante: on verse le tout dans un ballon jaugé, on laisse reposer, et dans une partie aliquote claire du liquide on dose l'acide sulfurique. — F. Böckmann (***) emploie des proportions un peu différentes: 0^{gr},5 de pyrite (éventuellement 2 gr. de déchets) et 25 gr. d'un mélange de 6 p. de carbonate de soude avec 1 p. de chlorate de potasse.

2. Méthodes par voie humide, dans lesquelles le soufre est pesé sous forme de sulfate de baryte.

Ces méthodes reposent sur ce fait, qu'en traitant la pyrite en poudre par de l'eau régale, par de l'acide chlorhydrique ou azotique, avec addition de chlorate de potasse, ou par tout autre dissolvant oxydant analogue, tout le soufre combiné aux métaux se change en acide sulfurique, que l'on précipite par le chlorure de baryum dans la liqueur qui renferme le fer à l'état de perchlorure ou d'autre sel de peroxyde. Dans la *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIX, 53, j'ai fait la critique de ces méthodes et j'ai démontré qu'elles offrent deux causes d'erreur: d'une part, le précipité de sulfate de baryte est toujours plus ou moins rouge, et renferme du peroxyde de fer; d'autre part, le sulfate de baryte n'est pas complètement précipité

(*) On peut ici faire usage de carbonate de soude, parce qu'on n'a pas à se préoccuper de l'antimoine.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIX, 313.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XXI, 2.

parce qu'il en reste un peu en dissolution dans le liquide acide contenant du perchlorure de fer. Ces deux erreurs possibles sont de sens contraires, mais elle ne se compensent pas complètement et agissent tantôt dans un sens, tantôt en sens contraire.

En général on peut dire que trop d'acide chlorhydrique libre et une filtration rapide favorisent la solubilité du sulfate de baryte et diminuent la proportion de fer qu'il conserve : tandis que s'il y a peu d'acide chlorhydrique libre, si l'on ne filtre qu'après avoir laissé longtemps reposer, on diminue la quantité de sulfate de baryte restant dissous, mais on augmente sa teneur en fer. Il faut donc étendre convenablement les liquides à précipiter ; mais en tous cas les résultats obtenus sont trop faibles.

Après mes observations sur ces méthodes, *Lunge* (*) a un peu modifié la marche qu'il suivait auparavant (**), et suivant lui voici la meilleure manière d'opérer le dosage du soufre par la voie humide.

- a. S'il s'agit d'opérer vite, plutôt que d'avoir une rigueur absolue.

On place le minéral (0^{re},5), en poudre extrêmement fine et tamisée dans un ballon d'*Erlenmeyer* ou dans un verre de Bohême assez grand, que l'on couvrira le premier avec un entonnoir, le second avec un verre de montre ; on y verse 50 p. 100 d'une eau régale faite avec 1 p. d'acide chlorhydrique fumant et 5 ou 4 p. d'acide azotique de densité 1,36 à 1,40. Si la réaction ne se produit pas de suite, on chauffe légèrement au bain-marie, sous une bonne cheminée d'appel, jusqu'à ce que la réaction commence à être assez vive, et on retire le vase du bain-marie. Si la réaction se ralentit, on replace dans le bain-marie. En général la désagrégation est complète au bout de 10 minutes. Si cependant cela n'arrivait pas après avoir longtemps chauffé, on ajouterait encore un peu d'eau régale et l'on chaufferait de nouveau. Si enfin le but n'est pas encore complètement atteint, ou s'il y a du soufre déposé, il faudra recommencer l'opération avec de la substance plus finement pulvérisée.

Maintenant on évapore le tout à siccité au bain-marie, avec un excès d'acide chlorhydrique, pour chasser l'acide azotique et rendre insoluble le peu de silice soluble qu'il pourrait y avoir : on couvre le résidu avec un peu d'acide chlorhydrique, on chauffe et l'on examine s'il se dégage encore des gaz provenant de l'eau régale. Si cela était on recommencerait l'évaporation à sec avec de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'on ait atteint le but, c'est-à-dire l'expulsion complète de l'acide azotique. Lorsque par évaporation on a chassé presque tout l'acide chlorhydrique libre, on ajoute 3 ou 4 gouttes du même acide concentré, on chauffe, on verse 100 C.C. d'eau, on filtre, on fait bouillir, on précipite avec une dissolution également bouillante de chlorure de baryum de force connue (1:10), ajoutée en léger excès ; on retire la lampe, on laisse le précipité déposer pendant 20 à 30 minutes, on décante à travers un filtre, et on lave quatre

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIX, 421.

(**) *Lunge, Traité de l'industrie soudière*, I, 92.

fois l'une après l'autre, par décantation, avec chaque fois 100 C.C. d'eau bouillante, en ayant soin chaque fois, avant d'ajouter l'eau dans le vase renfermant le précipité, d'humecter celui-ci avec 2 C.C. d'acide chlorhydrique normal (page 960). Même après cette purification le précipité reste toujours plus ou moins rougeâtre.

b. S'il s'agit moins d'épargner son temps que d'avoir une grande exactitude.

On fait la désagrégation et l'évaporation avec l'acide chlorhydrique comme en a., on traite le résidu par un peu d'acide chlorhydrique, on ajoute de l'eau, on ajoute au liquide un peu chaud de l'ammoniaque pas en trop grand excès, on filtre après environ 10 minutes, on lave à fond avec de l'eau bouillante le précipité d'hydrate de peroxyde de fer, jusqu'à ce qu'un essai du liquide filtré additionné de chlorure de baryum ne se trouble pas au bout d'un certain temps. Le liquide filtré et les eaux de lavage sont légèrement acidulés avec de l'acide chlorhydrique, puis portés à l'ébullition, et l'on y verse un léger excès d'une solution chaude de chlorure de baryum : le précipité est lavé plusieurs fois par décantation, puis lavé sur le filtre et chauffé au rouge. On n'a pas ici à se préoccuper de la purification du précipité par l'acide chlorhydrique, etc., puisqu'il n'y a pas de sels alcalins fixés. Dans les analyses de *Lunge* les résultats suivant la méthode b. sont plus élevés de 0,18 p. 100 en soufre que ceux obtenus suivant a.

Dans les méthodes par voie humide il faut aussi, bien entendu, que les réactifs, surtout les acides, soient exempts de toute trace d'acide sulfurique. L'essai ne sera rigoureux qu'en évaporant complètement les acides, à la fin au bain-marie, ajoutant un peu d'eau dans la capsule, et essayant ce liquide avec le chlorure de baryum.

Il faut encore faire attention dans ces procédés par voie humide que le soufre faisant partie du sulfate de baryte, que pourrait contenir le minéral, est tout d'abord complètement séparé; — au contraire le sulfate de chaux passe en partie en dissolution, et même complètement s'il n'y en a qu'un peu : quant au soufre de la galène, comme le sulfate de plomb formé reste en grande partie insoluble, on n'en dose qu'une minime partie.

3. Méthodes industrielles par voie humide, dans lesquelles le soufre est dosé indirectement (alcalimétriquement).

a. Méthode de *Pelouze* (*).

On mélange 1 gr. de pyrite *bien finement* réduite en poudre avec 5 gr. (exactement pesés) de carbonate de soude pur et anhydre (**); on ajoute

(*) *Compt. rend.*, LIII, 685.

(**) Si l'on n'en avait pas sous la main, on pourrait opérer aussi avec du carbonate de soude pas tout à fait pur, seulement il faudrait mesurer combien il faut d'acide normal pour en saturer 5 gr

7 gr. de chlorate de potasse (pesés à peu près) et 5 gr. (pesés aussi à peu près) de chlorure de sodium fondu ou tout au moins tout à fait privé d'eau : on mélange intimement et l'on chauffe dans une cuiller en fer pendant 8 à 10 minutes, peu à peu, jusqu'au rouge sombre. Après refroidissement on traite cinq à six fois par de l'eau *chaude*. A l'aide d'une pipette on verse la dissolution sur un filtre. A la fin on fait bouillir le résidu avec de l'eau et on le lave complètement sur le filtre avec de l'eau *bouillante*. On mesure alors suivant le § 219 ou le § 220 l'alcalinité du liquide filtré et des eaux de lavage.

On calcule la quantité de soufre contenue dans la pyrite d'après les considérations suivantes. Pour neutraliser la quantité totale de carbonate de soude ajoutée tout d'abord, il faudrait une quantité déterminée d'un acide titré; pour neutraliser la lessive fournie en lavant la masse fondue avec de l'eau chaude, il faut moins d'acide, et d'autant moins que la quantité de soufre transformée en acide sulfurique est plus grande. Dès lors la différence entre ces deux quantités d'acide normal correspond au soufre contenu dans la pyrite, dans la proportion de 1 équivalent de soufre pour l'équivalent d'acide. C'est ainsi que 1000 C.C. de l'acide préparé au § 219 correspondent à 30,49 gr. de soufre, et 1000 C.C. de celui du § 220 à 16 gr. de soufre.

A la fin pour plus de certitude, on essaye si le résidu insoluble dans l'eau ne renferme plus de soufre, en traitant une partie par l'acide chlorhydrique, etc.

L'expérience exige 30 à 40 minutes et donne des résultats qui, suivant *Pelouze*, ne diffèrent de l'exactitude que de 1 à 1,5 pour cent. Si l'on perd du carbonate de soude, la proportion de soufre trouvée est trop forte.

Il est inutile d'ajouter du sel marin si l'on opère sur de la pyrite grillée. On prend dans ce cas 5 gr. de pyrite grillée, 5 gr. de carbonate de soude pur anhydre, et 5 gr. de chlorate de potasse.

Dans ce procédé le soufre sous forme de sulfate se comporte comme celui combiné aux métaux.

Barreswill, Bottomley, Bocheroff, Lunge, et tout particulièrement *J. Kolb* (*) ont démontré que cette méthode appliquée encore dans bon nombre de fabriques, fournissait des résultats peu satisfaisants, et le dernier a surtout donné les causes des irrégularités du procédé. De ce que pendant l'opération il se dégage du chlore, de ce qu'il peut se dégager de l'acide sulfurique du sulfate de peroxyde de fer formé et pas encore de nouveau décomposé, et qu'il peut se produire aussi du chlorure de soufre, enfin que la masse fondue peut renfermer du sulfure de sodium, il résulte que le titrage alcalimétrique de la masse fondue doit être trop élevé, et alors la quantité de soufre calculée trop faible. Mais d'autre part l'arsenic, qui passe à l'état d'arséniate de soude, et la silice, qui à une température élevée peut donner naissance à des silicates doubles renfermant de la soude et insolubles, donnent lieu à des erreurs qui élèvent trop la proportion de soufre.

(*) On peut changer la proportion de sel marin suivant la composition de la pyrite et l'augmenter de façon que l'oxydation se fasse sans dégagement de lumière.

(**) *Journ. de Pharm. et de Chim.*, [1V], X, 401. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.* IX, 407.

Ces erreurs, d'autant plus sensibles que la pyrite ou les résidus de fabrique renferment moins de soufre, peuvent être évitées (au moins en grande partie) en opérant, suivant *Kolb*, de la façon suivante :

b. Méthode de *J. Kolb*. (Loc. cit.).

On mélange environ 1 gr. de pyrite ou de 5 à 10 gr. de résidus, réduits en poudre très fine, avec 50 gr. d'oxyde de cuivre pulvérulent et 5 gr. de carbonate de soude; puis l'on chauffe. La transformation du soufre en sulfate de soude se fait, suivant *Kolb*, sans qu'il y ait fusion, et à une température assez basse pour que l'on n'ait pas à craindre la décomposition des sulfates difficilement décomposables ou l'action de la silice sur le carbonate de soude.

Le calcul est le même que dans le procédé de *Pelouze*. Je ferai toutefois remarquer que dans ce procédé l'arsenic agit encore comme une quantité équivalente de soufre, et que les sulfates facilement décomposables, comme le gypse, produisent la même erreur que dans la méthode de *Pelouze*.

15. Composés d'urane.

§ 257.

Pour essayer rapidement le minerai d'urane, au point de vue de la teneur en métal, on peut employer la méthode de *Patera* (*). On dissout dans l'acide azotique un poids connu du minerai, en évitant autant que possible de mettre un excès d'acide. On étend d'eau la solution acide, on la sursature avec du carbonate de soude, on chauffe à l'ébullition, pour mettre en dissolution complète l'oxyde d'urane et décomposer le bicarbonate de chaux, ou de protoxyde de fer, qui pourrait se trouver là : on sépare par filtration le précipité, qu'on lave avec de l'eau chaude. Le liquide filtré, qui outre l'urane, ne renferme que des traces de métaux étrangers, est précipité avec la lessive de soude, et le précipité couleur orange d'uranate acide de soude est un peu lavé et séché. On le sépare alors du filtre, on le chauffe au rouge dans un creuset de platine, et l'on y ajoute les cendres du filtre brûlé à part. On met alors le contenu du creuset dans un petit filtre, on lave, on sèche et l'on calcine. Le produit est $\text{NaO}, 2\text{Ur}^2\text{O}^3$. 100 parties renferment, suivant *Patera*, 88,3 d'oxyde salin d'urane (Ur^5O^4). La méthode donne des résultats assez satisfaisants pour qu'on l'applique, dans l'usine de Joachimsthal, à la réception des minerais d'urane.

Cl. Winkler (**), qui a souvent l'occasion d'appliquer ce procédé, le regarde comme exact et dit que, comparé à des analyses faites autrement, il fournit des résultats assez concordants pour qu'on puisse le regarder comme suffisamment rigoureux, au moins pour les essais industriels. *Winkler* a eu des résultats un peu trop élevés avec des minerais renfermant de fortes proportions de cuivre. Dans ce cas il y a toujours un peu de cuivre qui

(*) *Dingler's polyt. Journ.*, CLXXX, 212. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, V, 228

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 387.

passé dans la dissolution alcaline et qui, par l'addition subséquente de la soude caustique, se précipite avec l'uranate de soude.

16. Composés d'argent.

§ 258.

Les composés d'argent qui sont le plus souvent soumis aux recherches de laboratoire sont ou des minerais argentifères ou des alliages.

A. MINÉRAIS D'ARGENT.

Les minerais d'argent sont analysés par la voie sèche et par la voie humide. S'il ne s'agit que de doser l'argent, surtout lorsqu'il est en petite quantité, les méthodes par la voie sèche conduisent le plus rapidement et aussi très exactement au but. Mais s'il faut doser tous les éléments du minerai, il faut alors dans tous les cas procéder par la voie humide. On commence d'abord par une analyse qualitative sérieuse et l'on procède ensuite à la séparation de chaque métal en suivant la marche indiquée dans le 5^e chapitre de la 1^{re} partie. Si par l'action de l'acide azotique le minerai donne une dissolution qui renferme tout l'argent, on commence tout d'abord par analyser cette dissolution. Mais s'il n'en est pas ainsi, surtout dans l'analyse des minerais antimoniés et arséniés (antimoniure d'argent, psathurose, argents rouges, myargyrite, polybasite, cuivre gris, etc.), il vaut mieux chauffer le minerai en poudre dans un courant de chlore, afin de séparer ainsi les chlorures métalliques non volatils de ceux qui le sont. Voir page 536. 8. (où se trouve décrit l'appareil à employer) et § 261.

Quant à l'analyse des minerais d'argent par la voie sèche, le mieux est de le soumettre avec du plomb pur à une fusion oxydante; les éléments accompagnant l'argent, ou bien se volatilisent sous forme d'oxydes ou d'acides, ou bien sont scorifiés en fondant avec l'oxyde de plomb. On arrête l'opération quand l'oxydation a été poussée assez loin, on sépare des scories le plomb non oxydé renfermant l'argent, et on le soumet à la coupellation. Pour les détails de l'expérience, voir au § 259 (Dosage de l'argent dans les galènes).

B. ALLIAGES D'ARGENT.

De tous les alliages d'argent, les plus nombreux (ceux qu'on a le plus souvent à examiner) sont ceux d'argent et de cuivre. On a vu à la page 254 et à la page 526. 41, qu'on peut les analyser par la voie sèche et par la voie humide, et on y indique aussi la marche à suivre dans l'une ou l'autre des méthodes.

Je profite cependant de cette circonstance pour ajouter à ce qui a été dit dans la méthode volumétrique (*) de Volhard, qui se recommande par

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, [N. F.], IV, 217. — *Ann. d. Chem.*, CXC, 1. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 471. — XVII, 482.

sa simplicité, sa rigueur et aussi parce qu'elle ne suppose pas, comme le fait la méthode de *Gay-Lussac*, la connaissance du titre approximatif de l'alliage.

La méthode repose sur la précipitation de l'argent sous forme de sulfocyanure dans une solution azotique et sur la réaction du sulfocyanure de fer pour reconnaître le moment précis où commence à dominer le sulfocyanure de potassium ou d'ammonium employé pour la précipitation.

Pour préparer le liquide titré, *Volhard* prend le sulfocyanhydrate d'ammoniaque ; d'autres, par exemple *B. Lindemann* (*), préfèrent le sulfocyanure de potassium. Les deux sels se conservent également bien en dissolution étendue. Très peu de chlore dans le sulfocyanure n'a pas d'influence, mais s'il y en a un peu trop, cela nuit à la réaction. Aussi la raison pour laquelle *Volhard* préfère le sulfocyanure d'ammonium, c'est qu'on peut l'avoir exempt de chlore plus facilement que le sel de potasse (**).

On dissout 7,5 à 8 gram. de sulfocyanhydrate d'ammoniaque (approximativement pesées) dans de l'eau de façon à faire un litre, et l'on mesure le titre en faisant agir sur une dissolution d'argent de force bien connue. A cet effet on pèse bien exactement 10 gram. d'argent chimiquement pur, on les dissout dans 160 à 200 C.C. d'acide azotique pur de densité 1,2 : après dissolution complète de l'argent on chasse complètement les composés nitreux en chauffant longtemps : on laisse refroidir et l'on étend d'eau pour faire juste un litre. Avec une pipette on prend 50 C.C. (contenant 0,5 gram. d'argent), on étend avec environ 150 C.C. d'eau et l'on ajoute 5 C.C. d'une dissolution saturée à froid d'alun ammoniacal de fer : si par là la couleur du sel de peroxyde de fer devient sensible, on ajoute encore un peu d'acide azotique pour la faire disparaître. On verse alors la dissolution de sulfocyanhydrate d'ammoniaque à l'aide d'une burette. Au commencement il ne se forme qu'un précipité blanc qui, restant en suspension dans le liquide, donne à celui-ci l'apparence laiteuse. A mesure qu'on ajoute du sulfocyanure, chaque goutte produit bientôt un nuage rouge de sang, qui disparaît promptement par l'agitation du liquide en le faisant tourner. Lorsqu'on approche de la précipitation complète de l'argent, le sulfocyanure d'argent se rassemble en flocons, et le liquide commence à s'éclaircir sans cependant devenir tout à fait limpide tant qu'il reste une trace d'argent en dissolution. Mais aussitôt que tout l'argent est précipité, le précipité floconneux se dépose. On continue donc à ajouter le sulfocyanure vers la fin goutte à goutte, jusqu'à ce que le liquide soit devenu limpide et ait pris une teinte brunâtre claire, aussi pâle que possible et qui ne disparaît plus par l'agitation. La coloration se reconnaît surtout avec netteté, non pas en exposant le liquide directement à la lumière, mais en le regardant en tournant le dos à la fenêtre et en plaçant le vase devant un mur blanc. On recommence l'expérience, et, si les

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, 352.

(**) Comme on prépare le sulfocyanure d'ammonium avec des matières premières tout à fait ou presque tout à fait exemptes de chlore, ce sel en général ne contient pas de chlorures ou des quantités très minimes, que l'on peut éliminer facilement et complètement par une nouvelle cristallisation à l'aide de l'eau bouillante. Le sulfocyanure de potassium du commerce renferme toujours plus de chlore que le sel d'ammoniaque.

résultats sont concordants, on étend la solution de sulfocyanure d'ammonium, d'après les nombres trouvés, de façon que 50 C.C. correspondent juste à 50 C.C. de la solution d'argent, soit 1 C.C. de sulfocyanure à 0,010 gram. d'argent.

Pour doser l'argent dans les alliages, on opère exactement comme pour fixer le titre de la solution de sulfocyanure. Si l'on pèse juste 1 gram. d'alliage, chaque dixième de C.C. correspond à 1 pour 1000 d'argent.

Dans l'application de la méthode, il faut tenir compte des remarques suivantes :

1. Il ne doit pas y avoir d'acide azoteux ni dans la dissolution, ni dans l'acide azotique, que l'on doit quelquefois ajouter. Si ce dernier en renferme, il faut l'en débarrasser en chauffant et conserver l'acide purifié à l'abri de la lumière.

2. Il faut faire agir le sulfocyanure à froid, car à chaud l'acide sulfocyanhydrique serait décomposé par l'acide azotique, ce qui ferait disparaître la couleur du sulfocyanure de fer.

3. La dissolution d'alun de fer doit toujours être en grand excès et toujours à peu près dans la même proportion par rapport à la quantité totale du liquide.

4. La quantité plus ou moins grande d'acide azotique libre n'a pas d'influence sur les résultats.

5. La présence du cuivre dans les alliages ne gêne pas, tant que la proportion de cuivre ne dépasse pas 70 pour 100. Avec les alliages plus riches en cuivre, on ajoute un poids connu d'argent pur de façon que, dans l'essai pesant 1 gram., il n'y ait pas plus de 0,7 gram. de cuivre.

6. Il ne faut pas qu'il y ait de mercure dans la dissolution. Aussi si l'alliage en renferme, on le chassera d'abord en chauffant au rouge.

7. Le palladium est une cause d'erreur; il compte comme argent.

8. En présence du nickel ou du cobalt, il y a quelque difficulté à saisir la réaction finale. On ajoute facilement quelques gouttes de sulfocyanure de trop. Si alors on revient avec précaution avec la solution d'argent, on voit apparaître la couleur pure de la solution de nickel ou de cobalt si subitement ou si nettement, que l'on peut alors inversement reconnaître facilement le point où la couleur de la dissolution passe au brun jaunâtre par le mélange avec la couleur du sulfocyanure de fer.

17. Composés du plomb.

§ 259.

A. GALÈNE

La galène, le plus important et le plus abondant des minerais de plomb, contient outre le plomb et le soufre, fréquemment ou seulement quelquefois, de plus ou moins grandes quantités de zinc, de cuivre d'antimoine, d'arsenic, de fer, d'argent, des traces d'or et ordinairement plus ou moins de gangue insoluble dans les acides.

Dans ce qui suit nous indiquerons au n° 1 le dosage de tous les éléments

d'une galène, au n° 2 le dosage seul du plomb, au n° 3 celui de l'argent par la voie sèche et au n° 4 le même par la voie humide.

1. Dosage de tous les éléments contenus dans une galène.

a. Avec de l'acide azotique rouge, fumant, bien exempt de chlore et d'acide sulfurique, on oxyde un poids connu (1 à 2 gram.) de la galène (voir page 431, a). Pour cela on se sert d'un ballon d'une assez grande capacité, fermé pendant l'opération avec un verre de montre, et l'on ne met pas dans le ballon le petit tube de verre dans lequel on a pesé la galène. Si l'acide est suffisamment concentré, tout le soufre s'oxyde. Après avoir chauffé doucement et assez longtemps, on fait passer le contenu du ballon dans une capsule en porcelaine, on ajoute 3 à 4 C.C. d'acide sulfurique concentré, pur et étendu préalablement d'un peu d'eau et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit chassé. On étend de 50 à 60 C.C. d'eau, on filtre, on lave le résidu avec de l'eau contenant de l'acide sulfurique, et l'on déplace celle-ci par de l'alcool. On recueille à part l'alcool qui passe.

α. Lorsque le résidu est sec, on le chauffe au rouge et on le pèse (page 451. a.). Il consiste en sulfate de plomb, gangue indécomposée par les acides, silice, etc. On le chauffe à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique soit tout entier, soit seulement une partie pesée; au bout de quelque temps on jette le liquide sur un filtre, en évitant toutefois d'y laisser arriver du précipité: on ajoute de nouveau de l'acide chlorhydrique au résidu, on fait bouillir et l'on continue ainsi jusqu'à ce que tout le sulfate de plomb soit dissous; à la fin on jette tout sur le filtre, on lave avec de l'eau bouillante jusqu'à ce qu'on ait enlevé toute trace de chlorure de plomb, on sèche, on chauffe au rouge et on pèse ce *nouveau résidu*. En retranchant son poids de celui du premier trouvé plus haut, on aura la quantité de sulfate de plomb que renfermait le premier. Au lieu d'enlever le sulfate de plomb avec l'acide chlorhydrique, on pourrait aussi chauffer avec une dissolution aqueuse de tartrate ou d'acétate d'ammoniaque additionnée d'ammoniaque, ou avec une dissolution d'acétate de soude. On pourrait aussi le transformer en carbonate de plomb en faisant digérer avec une dissolution de carbonate de soude, lavant et dissolvant dans l'acide azotique. Il faut nécessairement employer un de ces derniers moyens de séparer le sulfate de plomb, lorsque l'on a à craindre que la gangue soit attaquée par l'acide chlorhydrique.

β. Si l'on a bien opéré, la *dissolution sulfurique* ne doit plus contenir de trace appréciable de plomb: elle renferme les autres métaux. D'abord on ajoute un peu d'acide chlorhydrique pour essayer s'il y a de l'argent. S'il y a un trouble ou un précipité on abandonne longtemps le liquide au chaud jusqu'à ce que tout le chlorure d'argent se soit déposé. On le filtrera et on pourra le mesurer comme il est indiqué à la page 250.

Lorsqu'il n'y a que très peu d'argent, je préfère incinérer le petit filtre avec le chlorure d'argent dans un creuset en porcelaine, chauffer encore quelque peu le résidu au rouge dans un courant d'hydrogène, dissoudre dans l'acide azotique la petite quantité d'argent métallique, évaporer la dissolution à sec dans le creuset, reprendre le résidu par l'eau et dans le

liquide doser l'argent par la méthode de *Pisani* (page 260). — En général la galène renferme si peu d'argent, qu'une détermination exacte de ce dernier métal n'est pas possible avec 1 ou 2 gr. de minerai : aussi pour doser l'argent il faut en traiter une plus grande quantité suivant le § 259. 5 ou 4.

On précipite avec l'acide sulfhydrique le liquide resté clair après l'addition d'acide chlorhydrique ou celui qu'on a séparé du chlorure d'argent. Le précipité contient la plus part du temps un peu de *sulfure de cuivre* et de *sulfure d'antimoine* et parfois aussi d'autres *sulfures métalliques*. On les sépare, ainsi que les métaux précipités par le sulfhydrate d'ammoniaque dans le liquide filtré (fer, zinc, etc.) par les procédés donnés au cinquième chapitre de la première partie. Quant à la séparation de l'antimoine d'avec l'arsenic voir aussi pages 961 et 962.

b. Pour doser le *soufre* on prend une nouvelle portion de la galène pulvérisée et on la traite comme il est dit à la page 426. 1. a. — On ne négligera pas, comme c'est du reste indiqué, de traiter par l'acide carbonique, avant de filtrer, la solution de la masse fondue. Si l'on préfère opérer par voie humide, il faudra choisir la méthode donnée à la page 452. b.

2. Dosage du plomb seul dans la galène.

Le procédé indiqué par *F. Stolba* (*) pour analyser les sels de plomb, — précipitation du plomb par le zinc par voie humide — a été employé aussi par *Storer* (**) et *Mascazzini* (***) pour le dosage du plomb dans la galène. Tous deux pèsent le plomb précipité tel quel, le premier après l'avoir séché dans un courant de gaz de l'éclairage, le dernier après l'avoir fondu avec un fondant réducteur. *Storer* traite directement la galène en poudre par l'acide chlorhydrique et le zinc, tandis que *Mascazzini*, avant de faire agir le zinc avec l'acide chlorhydrique, transforme le sulfure de plomb en sulfate en chauffant avec du sulfate d'ammoniaque. Ces méthodes cependant ne semblent pas dignes de confiance, au moins d'après les essais qu'en firent *G. C. Wittstein* et *A. B. Clark* jeune (****), qui en appliquant la méthode de *Storer* n'obtinrent par de bons résultats. *Fr. Mohr* (*****) aussi, soit en séchant le plomb précipité, soit en le fondant avec un agent réducteur, n'eut que des résultats peu satisfaisants.

En se fondant sur la décomposition de la galène par le zinc, *Fr. Mohr* (loc. cit.) a donné un moyen d'y doser le plomb. On pèse environ 2 gr. des minerais en poudre fine, on le met dans une capsule ou une petite bassine en porcelaine, on y verse de l'acide chlorhydrique ordinaire (densité = 1,12), on couvre avec un verre de montre, on chauffe et à la fin on fait bouillir. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il se dépose du chlorure de plomb. Lorsque l'action de l'acide s'arrête, parce que le chlorure de plomb enveloppe la galène non encore décomposée et parce que l'acide est saturé de

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, Cl, 150. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 102.

(**) *Chem. News.*, XXI, 137. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 514.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 491.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 460.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 143.

chlorure de plomb, on ajoute une petite balle de zinc. Aussitôt il se produit un vif dégagement d'hydrogène et le plomb se dépose sur le zinc. En chauffant un peu il se dissout toujours une nouvelle quantité de chlorure de plomb, jusqu'à ce qu'enfin il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré et que le liquide paraît clair et incolore. On décante et on lave le plomb complètement avec de l'eau (*), ce qui se fait très facilement par simple décantation. On dissout le plomb séparé dans l'acide azotique étendu, on sépare par filtration de la gangue non dissoute, on évapore avec de l'acide sulfurique et on achève comme il est dit à la page 264 a. β.

3. Dosage de l'argent dans la galène et recherche de l'or (méthode par la voie sèche).

Pour trouver et doser les petites quantités d'argent (**) et les traces d'or que l'on rencontre fréquemment (suivant *Percy* et *Smith* (***) dans les galènes, la méthode du § 259, 1. ne suffit pas. Pour arriver au but il vaut mieux le plus souvent fondre un régule qui renferme en tout ou en partie le plomb de la galène, mais contient la totalité de l'argent et de l'or et traiter ensuite ce régule par la voie sèche.

Préparation du régule.

a. Méthodes applicables aux galènes pauvres.

α. On mélange intimement 20 gr. de galène en poudre, 60 gr. de carbonate de soude anhydre et 6 gr. de salpêtre : on place le mélange dans un creuset de Hesse, on le couvre avec une couche de 8^{mm} d'épaisseur environ de sel marin décrépité et on fond, en poussant à la fin au rouge blanc, afin que les scories soient en pleine fusion. On laisse refroidir très lentement, on casse le creuset, on aplatit sur une enclume le régule qui doit être pur et compact, et on le nettoie en le faisant bouillir dans de l'eau. Suivant *Berthier* (et nos propres expériences), on obtient ainsi avec de la galène pure environ 75 à 78 pour 100 de plomb, au lieu de 86,6 qu'elle renferme réellement, mais tout l'argent est dans le plomb. — Pour se rendre compte de cette opération, il faut se rappeler qu'en fondant le sulfure de plomb avec le carbonate de soude à l'abri du contact de l'air, il se forme du plomb et une scorie composée de sulfate de soude et de sulfure double de plomb et de sodium ($4. NaO, CO_2 + 7. PbS = 4. Pb + 3 (PbS, NaS) + NaO, SO_2 + 4. CO_2$). Par l'addition du salpêtre on décompose le sulfosel, le plomb est mis en liberté et le sodium et le soufre sont oxydés.

β. On mélange 20 gr. de galène en poudre, 50 gr. de flux noir (****) et 5 à 6 gr. de petits clous en fer : on fond le tout dans un creuset de Hesse

(*) Suivant *Stolba* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 103) l'eau distillée ne convient pas pour laver le plomb à l'état spongieux, parce qu'elle dissout toujours un peu de plomb, quand même elle aurait été préalablement bouillie et refroidie à l'abri du contact de l'air. Il faut employer de l'eau de fontaine.

(**) Les galènes argentifères renferment d'ordinaire de 0,03 à 0,18 pour 100 d'argent mais il y en a beaucoup qui restent encore au-dessous de ce minimum.

(***) *Philos. Mag.*, VII, 126. — *Journ. f. prakt. Chem.*, LXI, 435.

(****) Obtenu en faisant détoner 1 partie de salpêtre avec 2 1/2 de crème de tartre.

au rouge vif, avec de la gangue difficilement fusible on ajoute 2 à 3 gr. de borax. La galène est d'abord décomposée par le carbonate alcalin et le charbon, avec élimination de plomb et formation de sulfure double de plomb et de sodium : puis ce dernier est désulfuré à une haute température par le fer, et le plomb s'en sépare. Après le refroidissement on casse le creuset et on achève comme en α . On a soin qu'il n'y ait pas de clous emprisonnés dans le plomb. Suivant *Berthier*, on obtient ainsi de 72 à 79 pour 100 de plomb; toutefois, avec de la galène pure et à une température pas trop élevée, on peut obtenir jusqu'à 85,5 pour 100.

2. Méthode applicable aux galènes riches (*).

Il faut pour cela un petit têt en argile cuite (*fig. 214*) et un bon fourneau à moufle d'une construction particulière (**).

On mélange dans le têt 4 gr. de minerai en poudre fine avec 52 gr. de plomb bien exempt d'argent (**), de façon que la moitié à peu près du métal soit mêlée au minerai et que l'autre moitié recouvre le tout. Suivant la nature des gangues il faudra ajouter un fondant : du borax, du quartz ou du verre. On le fera quand le minerai contiendra beaucoup de chaux, de magnésie, de zinc, etc. La quantité de fondant dépend de la proportion des bases étrangères, et parfois elle pourra s'élever à 2,5 gr.. Si le minerai renferme du quartz ou des silicates, il ne faut pas ajouter de borax ou n'en mettre que très peu, au plus 0,5 gr. — S'il n'y a pas de silice ou s'il y en a peu, libre ou combinée, on ajoute une petite proportion de verre ou de quartz.

Le rapport que nous avons indiqué plus haut entre le minerai et le plomb peut être regardé comme normal, mais s'il y avait une quantité notable de blende ou de pyrite de fer, au lieu de 52 gr. de plomb il faudrait en prendre de 48 à 67, et même encore davantage en présence de composés de cuivre ou d'étain.

On introduit le têt dans un moufle (*fig. 218*) chauffé au rouge vif, et que l'on ferme en avant avec des charbons ardents pour déterminer la fusion rapide du plomb. Ce métal entre en fusion, le minerai, plus léger, flotte à sa surface et se grille. Les vapeurs qui se dégagent sont différentes suivant les produits du grillage : le soufre donne des vapeurs gris clair; avec le zinc elles sont blanches et épaisses; avec l'arsenic blanc grisâtre; blanc bleuâtre avec l'antimoine.



Fig. 214.

Au bout de 15 à 20 minutes, il s'est formé une scorie fluide qui entoure le métal fondu, duquel se dégagent des vapeurs de plomb. Avec les essais difficiles à fondre il faut au moins 35 minutes avant qu'on ait atteint le but et que la surface soit parfaitement unie.

On enlève les charbons qui sont devant l'ouverture du moufle, on ferme

(*) Voir le remarquable ouvrage de *Balling*, *Traité de l'art de l'essayeur*. Édition française, 1881. — En outre, les *Essais métallurgiques de Kerl* (1866).

(**) Je n'en donnerai pas ici la description, que l'on trouvera dans l'ouvrage de *Bodeman Kerl*.

(***) Dans les laboratoires, on le préparera facilement en précipitant par le zinc une solution d'acétate de plomb.

les ouvertures du fourneau et on laisse le plomb s'oxyder au contact de l'air, jusqu'à ce que la couche d'oxyde couvre complètement ou presque complètement la surface du métal : on donne alors pendant 3 minutes un nouveau coup de feu, pour rendre toutes les scories bien fluides. Il faut en général une demi-heure, au plus une heure, pour amener à bonne fin la scorification.

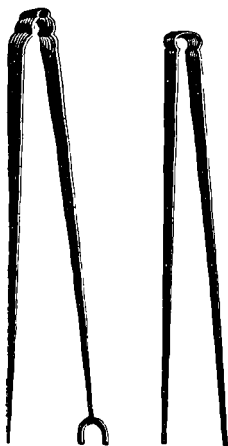


Fig. 215.

Fig. 216.

On retire le têt du moufle à l'aide d'une pince particulière (*fig. 215*) et on verse métal et scorie dans le goulot frotté d'ocre et de craie d'une lingotière en fer ou en cuivre qu'on aura chauffée d'avance (*).

L'alliage de plomb ainsi obtenu doit former un régule qu'on pourra séparer facilement des scories. On l'aplatit au marteau, de façon qu'on puisse le prendre sans difficulté avec une pince (*fig. 216*) pour le poser dans une coupelle sans qu'il en dépasse les bords.

Dans cette opération le minerai est d'abord grillé : la litharge qui se forme décompose les sulfures, le soufre brûle en acide sulfureux et les métaux sont mis en liberté ; en outre l'oxyde de plomb dissout les terres et les oxydes étrangers et les entraîne dans les scories.

Dosage de l'argent dans le régule de plomb argentifère.

Le dosage de l'argent peut se faire par la voie humide ou par la voie sèche. Dans les laboratoires de chimie, où l'on n'a pas toujours des fourneaux à moufle convenables, on préfère le plus souvent la voie humide (voir § 259. 4. a.), tandis que dans les ateliers métallurgiques on opère presque exclusivement par la voie sèche.

Il faut pour cette opération de petites coupelles (*fig. 217*) faites avec des cendres d'os et que l'on peut facilement se procurer dans le commerce.



Fig. 217.

Bien qu'une partie en poids de la coupelle puisse absorber l'oxyde provenant de deux parties de plomb, cependant on admet qu'elle ne prend l'oxyde que d'une seule partie de métal, par conséquent le régule ne doit pas être beaucoup plus lourd que la coupelle. Aussitôt que le moufle (*fig. 218*) est au rouge blanc sur la moitié de la sole, on y introduit les coupelles vides et on les pousse peu à peu vers le fond jusqu'à ce qu'elles soient au rouge vif, car il est nécessaire que l'alliage de plomb entre rapidement en fusion, sans quoi de petites parcelles de plomb pourraient rester après les bords supérieurs de la cou-

(* C'est une plaque métallique avec des cavités hémisphériques de 3 à 6 centimètres de diamètre.

pelle. Si le fourneau est très chaud, la surface du plomb fondu se met rapidement en mouvement : si cela n'arrivait pas, il faudrait placer devant l'ouverture du moufle des charbons rouges. Aussitôt que ce mouvement superficiel a commencé, on ferme les ouvertures du fourneau et on ne laisse qu'un petit charbon en avant du moufle. Il faut alors laisser le départ s'opérer à une température convenable et assez basse, car si l'essai était trop chaud, la coupelle absorberait un peu d'argent avec la litharge. Mais il ne faut pas cependant laisser la température s'abaisser trop, car le plomb cesserait d'être absorbé. Si l'on voulait soumettre plus tard à la coupellation un essai solidifié, les résultats ne seraient pas exacts.

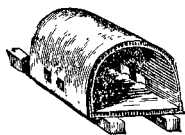


Fig. 218.

Quand l'opération marche bien, on voit sortir du milieu de l'essai des vapeurs de plomb, qui s'élèvent en serpentant jusqu'au milieu du moufle, et se former sur le bord de la coupelle chauffée au rouge brun un cercle de très petits cristaux d'oxyde de plomb. Si la fumée de plomb disparaît immédiatement au-dessus de la coupelle, si celle-ci est au rouge vif, et s'il ne se forme pas de ces petits cristaux de litharge, c'est que la température est trop élevée. Si la fumée de plomb s'élève jusqu'à la voûte du moufle et si les bords de la coupelle paraissent brun foncé, la température est trop basse et l'essai se solidifie facilement.

Vers la fin de l'opération il faut de nouveau élever la température, parce que le bouton métallique devient d'autant moins fusible que la proportion d'argent y est plus considérable, et aussi parce que les dernières traces de plomb ne se transforment complètement en litharge et ne sont absorbées par la coupelle qu'à une température un peu élevée. Mais il ne faut pas activer la chaleur trop tôt et il ne faut l'augmenter que peu à peu, sans toutefois faire fondre les petits cristaux de litharge qui sont sur le bord de la coupelle. Enfin les dernières traces d'oxyde de plomb disparaissent sur la surface du métal, en même temps les couleurs irisées cessent de se manifester, le bouton d'argent apparaît dans toute sa pureté, en projetant dans le moufle un vif éclat qui produit ce qu'on appelle l'*éclair*. On laisse refroidir lentement pour empêcher la projection de l'argent, qui aurait lieu par suite du dégagement trop rapide de l'oxygène absorbé par le métal fondu.

Le bouton d'argent doit avoir une surface parfaitement brillante, il doit être presque hémisphérique ou rond et d'un beau blanc d'argent. On doit pouvoir le détacher facilement de la coupelle avec une petite pince, et la partie qui touchait cette dernière, sans être brillante, doit cependant avoir la blancheur et la pureté du métal après qu'on l'a nettoyée avec une petite brosse. Les boutons qui offrent des aspérités renferment du plomb. Après avoir nettoyé le bouton on le pèse. — Si le plomb ajouté n'était pas absolument exempt d'argent, il faudrait déterminer la proportion de ce dernier et corriger le résultat obtenu.

Après avoir pesé le bouton d'argent on peut chercher s'il renferme de l'or, que l'on dosera, si c'est possible, voir page 531 (169).

Il y a toujours une légère perte d'argent dans la coupellation. D'après les

expériences de *Burbidge Hambly* (*) elle varie suivant la proportion du plomb par rapport à l'argent ; calculée sur 1000 parties d'argent, cette perte est de 5,5 pour 1 de plomb et 1 d'argent : de 16,2 pour 1 d'argent et 15 de plomb : de 18,8 pour 1 d'argent et 35 de plomb.

4. Dosage de l'argent dans la galène par la voie humide.

a. On prépare suivant le § 259. 3. a. α . ou β . un régule de plomb renfermant tout l'argent, on le nettoie le mieux possible, on le dissout dans de l'acide azotique exempt de chlore moyennement étendu, on étend fortement la dissolution, et l'on y ajoute alors un peu d'acide chlorhydrique très étendu, ou une dissolution de chlorure de plomb. On abandonne le liquide trouble en un lieu chaud jusqu'à ce que le chlorure d'argent se soit déposé, on le sépare par filtration, on le lave à fond avec de l'eau bouillante et enfin on transforme en argent métallique pour la pesée (p. 974. β). Pour des quantités d'argent pas trop petites j'ai obtenu ainsi de bons résultats ; mais l'on ne peut plus employer ce moyen s'il n'y a que de très petites proportions d'argent, parce que de petites quantités de chlorure d'argent restent en dissolution dans un liquide renfermant beaucoup d'azotate de plomb *Hampe* (**). Voir page 984, 14, à propos de la concentration de l'argent dans le plomb.

b. On peut traiter la dissolution azotique du régule d'après la méthode de *Pisani* (page 260). Il faut avoir bien soin que l'acide sulfurique qu'on emploiera pour précipiter le plomb, et le carbonate de chaux destiné à neutraliser les acides, soient tous deux bien exempts de chlore. Je n'ai pas fait d'expériences pour essayer ce procédé.

c. *C. A. M. Balling* (***) opère de la façon suivante sans préparer préalablement de régule. On mélange de 2 à 5 gr. de la galène en poudre fine avec trois à quatre fois son poids d'un mélange à parties égales de carbonate de soude et d'azotate de potasse ; on met le tout dans un creuset en porcelaine suffisamment grand, on le ferme, on chauffe pour amener à fusion, et l'on remue bien avec une baguette en verre préalablement chauffée. Après refroidissement on humecte la masse fondue avec de l'eau, on vide le contenu du creuset dans une capsule en porcelaine, on chauffe, on filtre, on lave, on remet dans la capsule, on dissout dans de l'acide azotique étendu pur l'oxyde de plomb renfermant l'argent, on évapore à siccité, on reprend le résidu par de l'eau additionnée d'un peu d'acide azotique, on chauffe, on filtre la dissolution dans un ballon, on lave avec de l'eau chaude, on laisse refroidir, on ajoute de la solution d'alun ammoniacal de fer et l'on titre l'argent avec le sulfocyanure d'ammonium par la méthode de *Volhard* (page 972). On prendra une dissolution de sulfocyanure étendue de façon que 1 C.C. corresponde à 1 C.C. d'une solution d'argent renfermant 1 gr. d'argent par litre, de sorte que chaque C.C. de sulfocyanure représente 1 milligramme d'argent. Je n'ai pas essayé la méthode.

(*) *Chem. Gazette*, 1856, 185. — *Chem. Centralblatt*, 1857, 109.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 221.

(***) *Chem. Centralbl.*, 1879, 490.

B. DIFFÉRENTES SORTES DE PLOMB.

Le plomb métallique offre des degrés de pureté très différents. Nous indiquerons dans ce qui suit l'analyse du plomb raffiné (plomb mou), du plomb d'œuvre et du plomb dur.

a. *Analyse du plomb raffiné (plomb mou).*

Ce plomb contient de 99,96 à 99,99 de plomb métallique et seulement alors des quantités excessivement faibles d'autres métaux, surtout argent, cuivre, bismuth, cadmium, antimoine, arsenic, fer, nickel, cobalt, zinc et manganèse.

Première méthode (*).

1. On coupe le plomb à analyser en gros morceaux, on racle la surface de chacun avec une lame de couteau bien polie jusqu'à ce qu'elle soit tout à fait nette et brillante, on chauffe les morceaux avec de l'acide chlorhydrique étendu, on les lave avec de l'eau chaude et on les sèche rapidement. Si l'on négligeait cette purification préalable, il y aurait à craindre que les impuretés adhérentes à la surface, troublaient l'exactitude des résultats.

2. On pèse exactement 200 gr. des morceaux ainsi nettoyés, et on les dissout dans un ballon de 1 à 1 litre 1/2 avec de l'acide azotique pur étendu, de densité 1,2 et dont il faut environ 500 C.C., en y ajoutant assez d'eau (à peu près 500 C.C.) pour qu'il ne se dépose pas d'azotate de plomb. On favorise la dissolution en chauffant convenablement : il faut éviter un excès inutile d'acide azotique. On abandonne pendant 12 à 24 heures.

Comme 200 gr. de plomb donnent 310 gr. d'azotate et que 1 p. du dernier exige 2 p. d'eau pour se dissoudre, en donnant un volume de 1 litre à la solution on n'a pas à craindre que le sel cristallise. Si cela arrivait cependant c'est qu'on aurait mis trop d'acide azotique, car on sait que l'azotate de plomb est bien moins soluble dans l'acide azotique étendu que dans l'eau.

3. En général (c'est-à-dire avec tous les plombs les plus purs) les dissolutions sont parfaitement limpides. Il n'y a qu'avec les plombs un peu plus riches en antimoine qu'il se forme de suite ou après repos un précipité blanc plus ou moins apparent. Je traiterai ce cas particulier, plus bas au n° 15; ici nous supposons que la dissolution reste bien claire.

4. On verse tout le liquide dans un ballon jaugé de 2 litres, on ajoute 115 gr. (environ 62 à 63 C.C.) d'acide sulfurique concentré parfaitement pur — qu'on pèse ou mesure approximativement; — on laisse refroidir, on remplit jusqu'au trait de jauge, on agite bien et on laisse déposer. L'acide sulfurique ajouté est calculé de façon qu'il en reste un excès de 10 à 12 gr. Lorsque le sulfate de plomb s'est déposé, on soutire avec un siphon le liquide clair ou à peu près, en amorçant le siphon avec le liquide lui-

(*) R. Frésenius, *Analyse du plomb raffiné. Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 148.

même. On peut, de cette façon, soutirer plus de 1750 C.C. On peut aussi filtrer à travers un filtre sec. On mesure exactement 1750 C.C. de ce liquide, que l'on évapore sous une cheminée avec un bon tirage et sans le couvrir avec du papier, jusqu'à ce qu'apparaissent d'abondantes vapeurs blanches d'acide sulfurique, indice que l'acide azotique est bien éliminé. On laisse refroidir, on ajoute environ 60 C.C. d'eau, on jette la petite quantité de sulfate de plomb précipité sur un petit filtre parfaitement lavé avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique et on lave le précipité avec de l'eau.

5. Le faible précipité de sulfate de plomb ainsi obtenu contient fréquemment un peu des acides de l'antimoine. On le dissout dans l'acide chlorhydrique, on ajoute au moins dix fois autant de dissolution d'acide sulfhydrique qu'on a employé d'acide chlorhydrique pour opérer la dissolution, on chauffe et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré.

Après dépôt on sépare le précipité par filtration, on le lave, on étale le filtre dans une capsule, et en chauffant presque à l'ébullition on traite pendant peu de temps le précipité par une dissolution de sulfure de potassium ou d'ammonium pur, en ajoutant un peu de soufre pur. On filtre, on lave, on acidule le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique et on laisse déposer à une douce chaleur le précipité formé.

6. Dans la dissolution sulfurique obtenue en 4, étendue d'eau, s'il le faut, de façon à faire 200 C.C. et chauffée à 70°, on fait passer un courant de gaz hydrogène sulfuré jusqu'à ce que le précipité se rassemble; on laisse reposer 12 heures à une douce chaleur, on filtre sur un petit filtre et on lave. On opère suivant le n° 9 avec le liquide filtré et les eaux de lavage; quant au léger précipité on le chauffe comme au n° 5 avec une dissolution de sulfure de potassium additionnée d'une trace de soufre. On acidule avec de l'acide chlorhydrique le liquide filtré contenant du sulfure de potassium, et on laisse déposer le précipité dans un lieu chaud.

7. Le précipité, insoluble dans le sulfure de potassium et renfermant les métaux du 5^e groupe, est traité, à la température voisine de l'ébullition, par de l'acide azotique étendu (environ 1 p. d'acide de densité 1,2 avec 2 p. d'eau), et cela en opérant dans une petite capsule sur laquelle on aura étalé le filtre. Lorsque le précipité est dissous on filtre, on lave le petit filtre, on le dessèche, on l'incinère, on met les cendres dans la dissolution azotique, que l'on évapore, en ajoutant 2 C.C. d'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce que, l'acide azotique soit éliminé; on ajoute un peu d'eau, on sépare par filtration les traces de sulfate de plomb qui ont pu se déposer; on neutralise presque avec une lessive de potasse pure; on ajoute du carbonate de soude et un peu de cyanure de potassium exempt de sulfure de potassium, et l'on chauffe un peu. S'il se forme un précipité, on le sépare par filtration, on le lave, on le dissout dans l'acide azotique étendu et dans la dissolution; on dose le bismuth en le précipitant par le carbonate d'ammoniaque et en le pesant à l'état d'oxyde. Dans la dissolution, contenant du cyanure de potassium, séparée par filtration du bismuth, ou qui est restée limpide, on ajoute un peu plus de cyanure de potassium, puis quelques gouttes de sulfure de potassium. S'il se forme un précipité, il peut contenir du sulfure de cadmium et du sulfure d'argent. On le sépare

par filtration, on le dissout dans l'acide azotique chaud et étendu : par quelques gouttes d'acide chlorhydrique on précipite l'argent s'il y en a ; on évapore presque à siccité le liquide filtré, et l'on cherche, avec le carbonate de soude, s'il y a du cadmium à précipiter. S'il y en a, on le dose sous forme d'oxyde. Le mieux, c'est de redissoudre le précipité très bien lavé dans l'acide azotique, d'évaporer à siccité, de chauffer au rouge et de peser le résidu. Le liquide séparé par filtration du sulfure de cadmium et du sulfure d'argent, ou celui qui est resté limpide sous l'action du sulfure de potassium, est évaporé après addition d'un peu d'acide sulfurique et d'acide azotique, et aussi quelques gouttes d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que toute odeur d'acide prussique ait disparu : on précipite le liquide clair ou filtré, si c'est nécessaire, par l'acide sulfhydrique, et l'on dose le cuivre à l'état de sulfure (p. 281). On contrôle le résultat ; si la proportion de cuivre est faible, par une analyse volumétrique, en redissolvant le sulfure de cuivre dans l'acide azotique, évaporant à siccité avec de l'acide sulfurique, et décomposant le sulfate de cuivre par l'iodure de potassium (p. 282 a).

S'il n'y a pas de cadmium, la séparation du bismuth d'avec le cuivre par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque est bien plus simple ; mais s'il y a du cadmium, ce qu'en général on ne peut pas savoir, l'analyse est rendue par là plus difficile, parce que l'on peut avoir le cadmium, partie dans le précipité avec le bismuth, partie dans la dissolution avec le cuivre. Il ne faudra pas oublier non plus, avant la dernière précipitation avec l'acide sulfhydrique, d'essayer avec l'acide chlorhydrique la solution acide de cuivre pour voir s'il n'y a pas d'argent : on pourrait, sans cette précaution, avoir facilement du sulfure d'argent dans le sulfure de cuivre.

8. Sur un petit filtre on rassemble les précipités obtenus en 5. et en 6. en acidifiant par l'acide chlorhydrique les dissolutions dans le sulfure de potassium ; on les dissout encore humides, dans un excès de lessive de potasse, on traite par le chlore gazeux et l'on dose l'antimoine et l'arsenic d'après le procédé de *Bunsen* (p. 961 et 962). On fera bien de rassembler le sulfure d'antimoine dans un petit tube à amiante, de le traiter suivant qu'il est dit à la page 299, et de le peser sous forme de trisulfure noir.

9. Le liquide filtré obtenu en 6. et réuni aux eaux de lavage, est versé dans un ballon, rendu juste alcalin avec de l'ammoniaque, puis additionné de sulfhydrate d'ammoniaque. Si son volume dépassait 500 C.C., il faudrait le concentrer par évaporation. On ferme le ballon rempli jusqu'au col, et on l'abandonne pendant 24 heures au moins. Du reste on ne filtre que lorsque le faible précipité s'est complètement déposé. On acidule le liquide filtré avec de l'acide acétique, on ajoute de l'acétate d'ammoniaque et on fait évaporer à une douce chaleur, afin que, s'il y avait encore quelques traces de sulfure de nickel dissoutes dans le sulfhydrate d'ammoniaque, elles se déposassent avec le soufre précipité. Après dépôt on filtre.

10. Le précipité obtenu en 9. par le sulfure d'ammonium est traité immédiatement après la filtration et sur le petit filtre, par un mélange d'environ 6 p. de dissolution aqueuse d'hydrogène sulfuré avec 1 p. d'acide chlorhydrique de densité 1,12 et en versant dans le filtre le liquide qui passe. On arrive ainsi à redissoudre le sulfure de fer et celui de zinc, tandis que les sulfures de nickel et de cobalt restent non dissous. On

incinéré ensemble ce petit filtre et celui du n° 9, qui peut renfermer du soufre avec du nickel, on traite par un peu d'eau régale, on évapore pas tout à fait à siccité, on rend juste alcalin avec de l'ammoniaque, on ajoute un peu de carbonate d'ammoniaque, on filtre et l'on chauffe le liquide filtré ammoniacal avec léger excès de lessive de potasse pure dans une capsule en platine, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque. S'il se sépare des flocons que l'on puisse peser, on les sépare par filtration, on lave, on sèche, on incinère, on chauffe au rouge, on pèse et on cherche au chalumeau s'il n'y a pas de protoxyde de cobalt mélangé avec celui de nickel.

11. On concentre par évaporation, en ajoutant à la fin un peu d'acide azotique, le liquide séparé par filtration après le traitement au n° 10 par l'acide chlorhydrique très étendu du précipité fourni par le sulfhydrate d'ammoniaque; on précipite par l'ammoniaque, après avoir chauffé on sépare par filtration les flocons d'hydrate de peroxyde de fer, on les redissout dans l'acide chlorhydrique, on reprécipite par l'ammoniaque, on lave, on sèche, on incinère, et l'on pèse le peroxyde de fer. Comme contrôle, on peut le fondre avec un peu de bisulfate de potasse, réduire avec le zinc, et doser volumétriquement le protoxyde de fer avec le permanganate de potasse.

12. Au liquide filtré, séparé d'avec le peroxyde de fer hydraté, on ajoute un peu de sulfhydrate d'ammoniaque et l'on abandonne pendant au moins 24 heures à une douce chaleur. S'il se sépare des flocons que l'on puisse peser, on filtre, on lave, et on les traite de suite sur le petit filtre avec de l'acide acétique étendu, pour enlever le sulfure de manganèse qui pourrait s'y trouver mélangé. S'il reste alors des traces de sulfure de zinc sur le filtre, pour pouvoir les peser on transforme le sulfure en oxyde par la méthode de *Volhard* (p. 880). Quant à la solution acétique, on l'évapore pour concentrer, et l'on cherche à y précipiter par un peu de lessive de potasse le peu de manganèse qui pourrait s'y trouver.

13. Dans le calcul des éléments trouvés jusqu'ici, il ne faut pas oublier que les quantités trouvées se rapportent à 179 gr. et non pas à 200. Car dans le flacon de 2 litres rempli jusqu'au trait de jauge, on a 45 C.C. de sulfate de plomb et il n'y a que 1955 C.C. de dissolution, dont on n'a employé que 1750 C.C. Or $\frac{1950 \text{ C.C.}}{200 \text{ gr.}} = \frac{1750 \text{ C.C.}}{179,03}$ ou, en nombre rond, 179 gr.

14. Le dosage de l'argent (*) se fait le mieux par la coupellation (p. 978 et 979), parce que dans la dissolution azotique du plomb l'acide chlorhydrique ne peut plus précipiter les traces d'argent (p. 980, 4. a). Comme certains plombs pauvres, par exemple les plombs raffinés de l'Oberharz (*Hampe*), ne renferment que 0,0005 pour 100 d'argent, il faut coupler 200 gr. de plomb pour obtenir 1 milligr. d'argent. Si l'on n'est pas installé pour pouvoir coupler une aussi grande quantité de plomb, on

(*) Les différences que l'on trouve dans le dosage de l'argent dans les saumons de plomb sont dues à l'inégale distribution de l'argent dans ces saumons. Ce dernier métal se concentre davantage dans les parties qui se solidifient les premières, et c'est pourquoi les couches extérieures et la couche supérieure sont plus riches. *Schweitzer (Zeitschr. f.*

peut, suivant *Merrick* (*), réduire la proportion de plomb en fondant le plomb dans un assez grand creuset de Hesse, et en y ajoutant la moitié de son poids d'azotate de potasse. On élève ensuite la température jusqu'à ce que le creuset soit chauffé au blanc jusqu'aux bords, on remue le contenu avec une baguette pointue en fer, on retire du feu avant que le creuset soit rongé par l'oxyde de plomb, on laisse refroidir et on le casse. De cette façon l'argent se concentre assez dans le plomb, pour qu'on puisse le doser par la voie humide.

15. Enfin, les plombs peuvent contenir un peu plus d'antimoine. Dans ce cas, pendant la dissolution ou en abandonnant cette dissolution, il se forme déjà un précipité blanc d'oxyde d'antimoine et d'antimoniate d'antimoine, qui peut aussi contenir de l'arsenic et des traces d'autres métaux. On sépare par filtration, on lave, on dissout dans l'acide chlorhydrique, on étend pour faire juste 100 C.C. avec de l'eau contenant de l'acide tartrique, on prend de ce liquide 89,5 C.C. (dans le rapport de 1955 à 1750. Voir plus haut, 13.). On précipite avec l'acide sulfhydrique, et l'on traite ce précipité avec celui obtenu par l'hydrogène sulfuré au n° 6.

16. Si le plomb, outre les métaux dont nous nous sommes occupés, en renfermait encore d'autres, il faudrait naturellement modifier la marche de l'analyse.

17. On déduit par différence la quantité de plomb. Un dosage direct du plomb n'offre aucun avantage, car il ne peut servir en rien comme contrôle de l'analyse des métaux étrangers.

Deuxième méthode de *W. Hampe* (**).

1. Le métal, nettoyé avec soin, est étendu en lame mince avec un marteau d'acier poli, sur une enclume également en acier poli; puis avec des ciseaux on le coupe en petits morceaux. Il faut en prendre 400 gr. pour pouvoir doser les métaux étrangers, sauf l'argent. On dissout deux portions de 200 gr. chacune dans un grand vase de Bohême couvert, dans un mélange de 1/2 litre d'acide azotique de densité 1,2 et 1/2 litre d'eau, et dans chacune des dissolutions encore chaudes, pour précipiter le plomb, on verse 70 C.C. d'acide sulfurique pur concentré, étendu auparavant avec un peu d'eau. On laisse refroidir, on décante les deux liquides clairs dans une même capsule en porcelaine, on lave les précipités réunis, avec de l'eau additionnée d'acide sulfurique, et cela par 8 ou 10 décantations successives ou dans un entonnoir à succion dont le petit cône en platine est recouvert d'un tout petit filtre. On concentre les eaux de lavage par ébullition, on les ajoute au liquide décanté, et enfin on évapore le tout et l'on chauffe jusqu'à ce que la plus grande partie de l'acide sulfurique soit chassée.

2. La masse obtenue en 1. étant refroidie, on y ajoute de l'eau, ce qui occasionne encore la précipitation d'un peu de sulfate de plomb; on

analyt. Chem., XVI, 504) a trouvé dans 1 tonne de plomb des différences allant de 79.83 onces (partie moyenne) à 104,54 onces (sens de la longueur dans la partie supérieure).

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 496.

(**) *Zeitschr. f. das Berg., Hütten, — und Salinenwesen in dem preussischen Staate*, XVIII, 495. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 215.

fait bouillir quelque temps le liquide fortement acide, afin qu'il ne reste pas de sulfate basique de bismuth dans le sulfate de plomb, on ajoute une goutte d'acide chlorhydrique pour précipiter l'argent; on filtre et on lave avec de l'acide sulfurique étendu.

3. On fait bouillir avec du sulfure de potassium le précipité obtenu en 2., qui contient un peu d'antimoniate de plomb, et l'on filtre. Désignons la dissolution par A.

4. La dissolution obtenue en 2., séparée du sulfate de plomb et du chlorure d'argent, est traitée comme dans la première méthode 6. et 7.) pour précipiter les métaux du cinquième et ceux du sixième groupe. On obtient ainsi un précipité et un liquide filtré contenant les métaux du quatrième groupe. En traitant le premier par la dissolution de sulfure de potassium, on a un résidu insoluble et une dissolution sulfo-alkaline (B) contenant le reste de l'antimoine et de l'arsenic.

5. Dans les deux dissolutions (A) et (B) obtenues en 3. et en 4. on précipite les sulfures métalliques par l'acide sulfurique étendu, on élimine l'hydrogène sulfuré en évaporant, on filtre et on lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu d'azotate d'ammoniaque et quelques gouttes d'acide azotique (parce que sans cela, en lavant avec de l'eau pure, le sulfure d'antimoine rend trouble le liquide qui passe). Avec du sulfure de carbone, si cela est nécessaire, on enlève au précipité du soufre en excès qu'il pourrait contenir; on le dissout dans une solution concentrée et récemment préparée de sulfure d'ammonium, on évapore la solution au bain-marie; on traite le résidu à une douce chaleur par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, et l'on sépare l'arsenic d'avec l'antimoine suivant la page 544 (204). Dans le liquide séparé par filtration de l'arséniate ammoniacomagnésien, on précipite le sulfure d'antimoine par l'acide sulfhydrique, on le dissout après lavage dans du sulfure d'ammonium chaud et fraîchement préparé; on évapore la dissolution dans un creuset en porcelaine pesé, d'abord à une très douce chaleur au bain-marie; on oxyde le résidu de l'évaporation par l'acide azotique fumant, on chauffe au rouge et l'on pèse l'antimoniate d'oxyde d'antimoine ainsi obtenu.

6. La séparation des métaux du cinquième groupe, dont les sulfures forment le résidu insoluble dans le sulfure de potassium, se fait comme dans la première méthode (7.). Cependant *Hampe* préfère dissoudre dans l'acide azotique chaud les carbonates de bismuth et de cadmium, évaporer les dissolutions dans un petit creuset en porcelaine pesé, chauffer au rouge les résidus et peser les oxydes ainsi obtenus.

7. Dans le liquide filtré obtenu en 4., après évaporation et addition d'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, on précipite les métaux du quatrième groupe par le sulphydrate d'ammoniaque; on fait bouillir si le liquide paraît brun par la présence du sulfure de nickel dissous jusqu'à ce que la couleur brune ait disparu; on filtre, on lave d'abord avec de l'eau, puis avec de l'alcool, on enlève le soufre mélangé par le sulfure de carbone, et l'on sépare le nickel, le cobalt, le fer, le manganèse et le zinc comme dans la première méthode (9. à 12.). S'il le faut, on séparera le cobalt d'avec le nickel par l'azotate de potasse.

8. On dose l'argent par coupellation.

b. *Analyse du plomb d'œuvre et du plomb dur.*

Le plomb d'œuvre renferme de 95 à 99 pour 100 de plomb plus 0,01 à 0,18 d'argent, et une proportion un peu plus grande des métaux étrangers que nous avons rencontrés dans le plomb mou. Le plomb dur diffère surtout des autres plombs par une proportion relativement plus considérable d'antimoine et qui varie entre 2 et 6 pour 100. Pour analyser le plomb d'œuvre on en prend, suivant le degré de pureté, de 50 à 200 gr. ; avec le plomb dur 3 à 10 gr. suffisent. On traite les deux sortes de plomb à chaud, par un mélange à parties égales d'acide azotique de densité 1,2 et d'eau, jusqu'à ce que tout ce qui est soluble soit dissous. On étend d'eau, on laisse déposer, on filtre pour séparer le précipité, toujours blanc, formé en majeure partie de composés oxygénés d'antimoine et d'antimoniate de plomb. Après lavage, on sépare le précipité du filtre, sans détruire celui-ci, en faisant usage de la fiole à jet avec précaution, ou en séchant et en détachant le précipité par friction. Dans le premier cas, on évapore dans un creuset en porcelaine l'eau qui a entraîné le précipité, puis on le fond en creuset couvert, avec 3 ou 4 parties de foie de soufre. On dissout la matière fondue dans l'eau chaude, on filtre à travers le premier filtre employé, et l'on traite ensemble le précipité formé par l'acide sulfurique étendu dans la dissolution des sulfosels, ainsi que le résidu insoluble dans le foie de soufre, consistant, suivant *Hampe*, en sulfure de plomb, sulfure d'argent et sulfure de bismuth, ainsi que les précipités analogues que l'on obtiendra des dissolutions sulfuriques.

Dans la dissolution azotique on précipite le plomb par un léger excès d'acide sulfurique, on laisse le précipité déposer, on décante, on lave le précipité par décantation ou sur un filtre à succion (voir a., deuxième méthode 1), et l'on évapore jusqu'à ce que l'on ait chassé la majeure partie de l'acide sulfurique. On traite alors, suivant *Hampe*, le résidu de la capsule de la façon suivante : on ajoute un peu d'eau et d'acide chlorhydrique, on fait bouillir, on laisse refroidir, on ajoute de l'alcool, on filtre après 12 heures, et on lave avec de l'alcool additionné d'acide chlorhydrique. On a de cette façon en dissolution tout l'arsenic, l'antimoine, le cuivre, le bismuth, le cadmium, le fer, etc., avec de petites quantités de plomb. On laisse évaporer l'alcool, on précipite avec l'hydrogène sulfuré, on sépare les métaux du cinquième et du sixième groupe en fondant avec le sulfure de potassium, et l'on dose chaque métal comme nous l'avons dit pour le plomb mou. — Si l'on choisit la méthode de *Bunsen* pour séparer l'antimoine de l'arsenic, comme la proportion d'antimoine est relativement grande, il faudra redissoudre encore une fois dans la lessive de potasse le sulfure d'antimoine, précipité le premier, et recommencer la séparation, pour être certain d'avoir le sulfure d'antimoine bien exempt d'arsenic. Le dosage du fer, du zinc et de l'argent se fait comme en a.

C. OXYDES ET SELS DE PLOMB.

Les sels et les oxydes de plomb que l'on trouve dans le commerce, massicot, litharges, blanc de plomb, sulfate de plomb, n'offrent pas de diffi-

cultés à l'analyse. Nous dirons seulement deux mots à propos des miniums et différentes espèces de sucres de plomb (sucre de Saturne, acétate neutre).

a. Miniums.

Les miniums sont fréquemment l'objet d'analyses dans les laboratoires industriels, non seulement pour y rechercher, mais surtout aussi pour y déterminer la proportion dans laquelle s'y trouvent l'oxyde pur et l'oxyde basique. — Les impuretés insolubles dans les acides forment un résidu lorsque l'on dissout le minium dans l'acide azotique étendu avec addition d'un peu d'alcool, de sucre ou d'acide oxalique. En donnant à la dissolution un volume connu, on en prendra une portion pour faire une analyse qualitative, et l'autre partie pour doser quantitativement le plomb dissous, suivant la page 264,3. S'il y a de l'acide carbonique, on pourra le doser en opérant sur une quantité suffisamment grande de minium et en employant l'acide azotique pour chasser l'acide carbonique (page 378). Quant à la quantité de peroxyde de plomb, on peut, comme pour le dosage du bioxyde de manganèse dans la pyrolusite, soit prendre l'acide oxalique avec l'acide sulfurique (page 896 et 899) ou bien iodométriquement page 900, b).

Enfin, *Fr. Lux* (*) a indiqué le moyen suivant, qui est assez rapide et suffit, dans la pratique, pour donner une analyse suffisamment exacte du minium. Il repose également sur l'action de l'acide oxalique sur le peroxyde de plomb, d'après l'équation : $PbO^2 + 2(C^2O^5,HO) = PbO, C^2O^5 + 2.CO^2$, dans laquelle l'acide oxalique est regardé comme monobasique. Connaissant la quantité primitive d'acide oxalique employée, et déterminant, après la réaction achevée, ce qui reste d'acide oxalique non décomposé, on aura par différence l'acide oxydé par le bioxyde de plomb, et par conséquent la quantité de ce dernier, puisque 1 équivalent de C^2O^5 décomposé correspond à 1 équivalent de PbO^2 . Pour savoir ce qui reste d'acide oxalique non décomposé, c'est facile en dissolvant l'oxalate de plomb dans l'acide azotique et en traitant la solution par le permanganate de potasse.

Il est très commode de prendre une dissolution d'acide oxalique normale au $1/5$ ($\frac{N}{5}$), renfermant par conséquent dans un litre $\frac{63}{5} = 12,6$ gr. d'acide oxalique cristallisé, et une dissolution équivalente de permanganate de potasse, dont par conséquent 1 C.C. correspond à 1 C.C. de la solution oxalique (p. 235 et 234). Dans une capsule en porcelaine d'environ 300 C.C. on met 2,07 gr. du minium à essayer (la cinquantième partie de l'équivalent du plomb, évalué en grammes) avec 20 à 30 C.C. d'acide azotique (de densité 1,2) étendu, et l'on chauffe doucement en remuant. Au bout de quelques minutes le minium s'est transformé en oxyde basique dissous et en bioxyde insoluble. On ajoute alors 50 C.C. d'acide oxalique et l'on fait bouillir. L'oxyde pur est aussitôt décomposé et dissous, tandis que les éléments insolubles ajoutés (spath pesant, sulfate de plomb, argile, sable, peroxyde de fer, grande quantité de gypse) restent non dissous. On main-

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIX, 13.

tient le liquide en ébullition, sans en séparer le résidu insoluble, et l'on verse de 5 à 10 C.C. de permanganate de potasse. Lorsque la décoloration est produite, on ajoute une nouvelle quantité de caméléon, jusqu'à la décomposition complète de l'acide oxalique libre resté dans la dissolution. On regarde l'opération comme terminée quand la coloration rose produite par 2 gouttes de permanganate n'a pas complètement disparu au bout d'une demi-minute. (Si on n'ajoutait au début le permanganate que goutte à goutte, la décomposition de l'acide oxalique se ferait trop lentement.) On retranche de 50 les C.C. de permanganate employés, et la différence donne la quantité pour cent de plomb à l'état de peroxyde.

On décolore le liquide par une goutte d'acide oxalique, on y ajoute de l'ammoniaque presque jusqu'à neutralisation, puis une quantité suffisante d'acétate d'ammoniaque ou d'acétate de soude, et l'on dose le plomb volumétriquement avec une solution de chromate de potasse, comme il est indiqué page 268, b. En retranchant de la quantité totale du plomb celle qui est à l'état de peroxyde, on aura le plomb contenu dans le minium sous forme d'oxyde basique. Le dosage du bioxyde n'est entravé par aucune des substances qu'on mélange le plus ordinairement au minium pour le falsifier, ou par les impuretés qu'il peut renfermer; mais celui du plomb ne peut réussir par le moyen que nous venons d'indiquer qu'autant qu'il n'y a pas de carbonate de baryte (qu'on ne rencontre du reste presque jamais dans les miniums).

b. Acétate de plomb (sucre de Saturne).

Outre l'acétate neutre cristallisé, on trouve dans le commerce du sucre de Saturne presque pur : mais il y a aussi des produits qui, suivant le mode de préparation, renferment tantôt plus, tantôt moins d'oxyde de plomb et d'acide acétique. A ceux-ci appartiennent le sucre de plomb blanc amorphe, ainsi que le sucre de plomb jaune et brun (préparé en dissolvant de la litharge dans du vinaigre de bois plus ou moins rectifié et non pas avec de l'acide acétique pur).

Toutes ces différentes sortes de sels de plomb peuvent être analysées d'une façon simple par un moyen que j'ai indiqué (*) et qui est une combinaison d'analyse en poids et d'analyse en volume. Voici le principe de la méthode.

On dissout le sel dans l'eau dans un ballon jaugé, et l'on ajoute de l'acide sulfurique normal en léger excès; on a de cette façon tout le plomb à l'état de sulfate dans le précipité et tout l'acide acétique avec l'excès d'acide sulfurique dans la dissolution. On remplit le ballon jusqu'au trait de jauge, et l'on ajoute encore en plus un volume d'eau égal à celui du sulfate de plomb (ce dernier peut être évalué avec une suffisante exactitude, parce qu'en général la quantité d'oxyde de plomb ne varie dans les sucres de Saturne que dans des limites assez restreintes). On a ainsi les acides libres dans un volume connu de liquide. En mesurant dans un volume donné du liquide clair la quantité d'acide sulfurique par le chlorure de baryum, on pourra facilement calculer la quantité de plomb, puisque, par diffé-

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, Xii, 30.

rence, on aura l'acide sulfurique combiné à l'oxyde de plomb, et que pour 1 équivalent d'acide sulfurique on calculera 1 équivalent d'oxyde de plomb.

On connaîtra d'une manière aussi simple la quantité d'acide acétique (avec la petite proportion d'acide propionique, d'acide butyrique, etc.). On mesure le nombre de C.C. de soude normale nécessaire pour saturer un volume connu du liquide renfermant l'acide acétique, etc., et l'excès d'acide sulfurique; on en retranche ce qu'il faudrait pour neutraliser l'acide sulfurique primitivement employé, et la différence donne les C.C. de soude normale correspondant à l'acide acétique.

Dans la pratique on prend un ballon d'un demi-litre portant non seulement un trait correspondant à 500 C.C., mais un second mesurant 501,3 C.C.

On pèse 10 gr. de sel de plomb à essayer, on les dissout dans l'eau dans le ballon jaugeé, on ajoute 60 C.C. d'acide sulfurique normal: on achève de remplir avec de l'eau jusqu'au trait de 501,3 C.C.; on ferme le ballon avec un bouchon en caoutchouc, on secoue et on laisse déposer.

1. On prend 100 C.C. du liquide clair pour y doser l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum, et l'on rapporte le poids trouvé à 500 C.C.; on retranche ce poids de 2,400 gr. d'acide sulfurique, quantité contenue dans 60 C.C. d'acide normal, et l'on calcule la quantité d'oxyde de plomb correspondant à la différence. Comme cela se rapporte à 10 gr. en multipliant par 10 on aura la quantité pour cent.

2. On prend de nouveau 100 C.C. de la solution limpide, on y ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol, puis de la soude normale jusqu'à neutralisation: on rapporte les C.C. trouvés à 500 C.C. de la solution première, on en retranche le nombre des C.C. de lessive de soude correspondant à l'acide sulfurique trouvé en 1. et qui est encore dans les 500 C.C. de la solution, et l'on calcule d'après la différence l'acide acétique contenu dans les 10 gr. d'acétate de plomb.

18. Composés du mercure.

§ 260.

A. MINÉRAIS DE MERCURE.

L'analyse des minerais de mercure nécessite à peine une mention particulière, car tout ce qu'il y a d'important a été dit dans les §§ 118, 162, 163, et 164. En général, c'est le procédé de dosage du mercure indiqué au § 118. 1. a. qui conduit le mieux et le plus exactement au but. Nous pensons cependant qu'il est bon de rapporter ici la méthode de A. Eschka (*), pour doser le mercure dans les minerais, parce qu'elle conduit au but plus rapidement, et qu'elle donne, surtout pour l'essai des minerais pauvres, des résultats suffisamment exacts au point de vue industriel.

(*) *Oesterr. Zeitschr. f. Berg. u. Hüttenwesen*, 1872, n° 9. — *Dingl. polyt. Journ.* CCIV 47. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 344.

Il faut pour cela un creuset en porcelaine, avec les bords bien dressés, au besoin même usés à l'émeri, sur lequel on peut mettre, pour le bien fermer, un couvercle fait avec une lame d'or bien dressée. On met le minerai en poudre dans le creuset, en en prenant environ 5 gr., si le minerai renferme de 1 à 10 pour 100 de mercure, 2 gr. s'il y a de 10 à 30 pour 100, et 1 gr. s'il y en a plus de 30 pour 100. On mélange à l'aide d'une baguette en verre avec environ moitié de son poids de limaille de fer pur, surtout débarassée de graisse; on couvre le mélange d'une couche bien uniforme de limaille de fer de 0,05 à 0,10 centim., on pèse le couvercle en or, on le pose sur le creuset; on remplit la partie concave, suffisamment profonde du couvercle avec de l'eau distillée, pour le refroidir, et l'on chauffe pendant 10 minutes avec une flamme, dont la pointe seule atteint la partie inférieure du creuset. Cela suffit pour chasser tout le mercure du minerai et amener les vapeurs sur la lame d'or. On enlève le couvercle, on le lave avec de l'eau, on lave avec de l'alcool le miroir de mercure qui s'est formé sur la partie convexe, on sèche à 100° et l'on pèse après refroidissement complet sous le dessiccateur. L'augmentation de poids du couvercle donne le poids de mercure fourni par le minerai. On pèse le couvercle en lui donnant pour support un creuset en porcelaine que l'on pèse chaque fois avec lui.

L'essai terminé, on chauffe le couvercle sous une bonne cheminée d'appel d'abord doucement, puis peu à peu on porte jusqu'au rouge vif pour chasser tout le mercure et préparer le couvercle pour un autre essai. Le poids du couvercle ne change que très peu après des essais répétés, si l'on a soin de prendre des précautions quand on le porte au rouge.

S'il se volatilise une assez forte quantité de mercure, on obtient un amalgame fluide, qui glisse de côté et d'autre quand on incline le couvercle. Lorsque cela arrive, il faut naturellement recueillir l'alcool qui sert à laver pour ne pas perdre de mercure.

Les résultats de *Eschka* sont toujours un peu trop faibles. La perte est, par exemple, de 0^{re},002 de mercure pour 0^{re},083 de cinabre, de 0^{re},005 de mercure pour un essai de 0^{re},2855.

B. MERCURE MÉTALLIQUE.

L'analyse du mercure métallique offre certaines difficultés, parce qu'il faut opérer sur une assez forte quantité de métal pour trouver et doser les métaux étrangers, qui n'y sont souvent qu'en très petite proportions. Suivant mes propres recherches (*), on peut facilement arriver au but de la façon suivante.

1. Dans un ballon en verre on dissout 100 gr. du mercure à essayer dans un excès d'acide azotique pur, assez fort, et l'on chauffe assez longtemps à une douce ébullition pour transformer complètement le protoxyde en bioxyde. S'il y a un résidu insoluble on le sépare par filtration, on le fond, après lavage et dessiccation, avec du foie de soufre; on traite la masse fondue par de l'eau; on filtre pour séparer du sulfure

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 343.

de plomb, etc., qui pourrait se trouver là, et l'on acidifie la solution avec de l'acide chlorhydrique.

Après dépôt on filtre dans un petit tube contenant de l'amiante, on lave, on sèche et l'on chauffe dans un courant de chlore (p. 541. 2. a.). On précipite par l'acide sulfhydrique les chlorures métalliques rassemblés dans le récipient : on traite par l'eau régale le contenu du petit tube servant de filtre, et l'on essaye la dissolution pour y chercher de l'or (p. 294. b. β.).

2. Dans une capsule en porcelaine on évapore à siccité la dissolution acide d'azotate de bioxyde de mercure, après y avoir ajouté 56 gr. d'acide sulfurique pur, concentré, auxquels on a préalablement ajouté 120 gr. d'eau : on chauffe jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit expulsé. On étend le résidu d'eau, et on verse le tout dans un flacon à l'émeri de 5 à 4 litres. On a alors tout le mercure, partie dissous, à l'état de sulfate de bioxyde, partie précipité sous forme de sulfate basique. Tous les métaux étrangers sont mélangés avec ces sels, sous forme de sulfates solubles ou insolubles.

3. On verse dans le flacon de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, puis un grand excès de sulfure d'ammonium, et on laisse digérer à une douce chaleur pendant 24 heures, en agitant souvent. Le liquide qui recouvre le précipité noir, dense, doit être jaune et répandre fortement l'odeur du sullhydrate d'ammoniaque. A travers un grand filtre sans plis on sépare le précipité noir, dense de sulfure de mercure de la dissolution sulfurée, qui renferme les métaux du sixième groupe (antimoine, étain, arsenic, etc.), et on lave sur le filtre avec de l'eau additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque.

4. On acidifie avec de l'acide chlorhydrique la solution des sulfures, on y ajoute le précipité obtenu (voir 1.) dans la dissolution des chlorures volatils fournis par le courant de chlore, on laisse reposer 2 ou 3 jours ; au moyen d'un siphon on soutire le liquide clair qui recouvre le précipité formé en majeure partie de soufre, et l'on rassemble le précipité sur un filtre. Après l'avoir lavé avec de l'eau, puis avec de l'alcool, on le traite par le sulfure de carbone. Le résidu que l'on obtient doit, en général, être traité encore une fois à chaud par le sulfure d'ammonium, pour enlever le plus possible toute trace de mercure et de cuivre, et dans le liquide filtré, par une des méthodes du § 165, on dose l'étain, l'antimoine et l'arsenic, s'il y en a. Voir aussi à la page 964 b. un moyen plus convenable pour séparer l'antimoine d'avec l'arsenic.

5. Dans le liquide obtenu en 4. séparé du soufre et des sulfures métalliques du sixième groupe, on essaye s'il y a des alcalis ou des terres alcalines, dans le cas où l'on pourrait penser que le mercure contient de ces métaux.

6. On fait passer avec la fiole à jet, dans un ballon, le précipité obtenu en 3., formé par le sulfure de mercure, etc., ainsi que les traces possibles de sulfure de plomb, de sulfure de cuivre et de sulfure de mercure, qui se sont déposées en 1. et en 4. Si pour cette opération on a dû employer beaucoup d'eau, on laisse déposer, on filtre le liquide à travers un petit filtre, et l'on réunit au précipité principal le peu de précipité qu'il y a

maintenant sur le petit filtre. Dans le ballon, dont la capacité sera d'environ 500 C.C., on verse 50 C.C. d'acide azotique pur, de densité 1,2 et l'on ajoute environ 1 gr. d'azotate d'ammoniaque, puis on chauffe pendant une heure à une douce ébullition. On laisse le liquide s'éclaircir, on filtre, on lave, on évapore la dissolution azotique jusqu'à un faible reste; on étend d'eau et avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu on précipite le peu d'argent qu'il pourrait y avoir. On évapore le liquide, resté limpide ou séparé du chlorure d'argent par un long repos, après addition d'un excès d'acide sulfurique pur, jusqu'à expulsion complète de l'acide azotique; on étend d'eau, on chauffe, on sépare par filtration le sulfate de plomb, qu'on lave d'abord avec de l'eau contenant de l'acide sulfurique, puis avec de l'alcool et l'on mesure le plomb suivant la p. 264. a. β. Le liquide séparé du sulfate de plomb, additionné d'un peu d'acide chlorhydrique, est précipité par l'acide sulfhydrique et dans le précipité on dose, s'ils s'y trouvent, le bismuth, le cuivre et le cadmium, comme il est dit à la page 982. 7.

7. Dans un ballon, choisi pour être presque complètement rempli, on ajoute au liquide, séparé du précipité fourni par l'acide sulfhydrique, de l'ammoniaque, du sel ammoniac et du sulfhydrate d'ammoniaque; on laisse reposer 12 heures, et dans le précipité rassemblé au bout de ce temps on dose les métaux du 4^e groupe, surtout le zinc. Le fer que l'on pourrait trouver ici ne pourrait être regardé comme provenant du mercure qu'autant qu'on se serait assuré que les réactifs et le papier des filtres ne renferme pas de ce métal.

8. Enfin, sous une bonne cheminée d'appel et dans un creuset de porcelaine, on chauffe au rouge un essai du sulfure de mercure, épuisé par de l'acide azotique étendu et bouillant et séché. Si l'on a bien opéré, il ne doit pas y avoir de résidu.

9. Si en agitant le mercure avec de l'acide chlorhydrique étendu, on a du liquide renfermant du bichlorure de mercure, c'est que le métal contenait du bioxyde de mercure. On en détermine la quantité d'après le mercure que donne la dissolution chlorhydrique.

19. Composés du cuivre.

A. MINÉRAIS DE CUIVRE

§ 261.

Les minerais de cuivre renfermant du cuivre natif, du protoxyde, du bioxyde ou des sels de cuivre n'offrent rien de particulier. Mais il faut entrer dans quelques détails pour les analyses plus compliquées des minerais sulfurés (pyrite cuivreuse, cuivre panaché, etc.), et de ceux qui renferment de l'antimoine et de l'arsenic en grande quantité (Fahlerz, etc.).

I. *Méthode d'analyse complète.*a. *Minerais de cuivre sulfurés.*

Les minerais de cuivre sulfurés, dont le principal et le plus souvent soumis à l'analyse est la chalcopyrite, renferment toujours ou presque toujours du cuivre, du fer, du soufre et de la gangue. Quant à la présence des autres métaux (nickel, cobalt, zinc, manganèse, arsenic, antimoine, argent, etc.), c'est l'analyse qualitative qui l'apprendra.

On sèche à 100° le minerai réduit en poudre très fine.

1. On détermine la quantité de *soufre* d'après la méthode donnée pour la pyrite de fer (p. 960.1 et 966.1).

2. Pour doser le *cuivre*, le *fer* et la *gangue* on traite 1 gr. environ de minerai par l'acide azotique concentré dans un ballon à long col incliné; on ajoute au bout de quelque temps de l'acide chlorhydrique fort; on laisse digérer jusqu'à décomposition complète et à la fin on évapore à une douce chaleur, presque à siccité. Si l'acide chlorhydrique ajouté n'a pas suffi pour expulser tout l'acide azotique, on en verse une nouvelle quantité et l'on évapore de nouveau. Au résidu on ajoute de l'acide chlorhydrique, on chauffe, on étend d'eau, on filtre, on sèche, on chauffe au rouge et on pèse la *gangue* restée ainsi non dissoute.

Si le minerai était mélangé à de la galène, le résidu pourrait contenir du sulfate de plomb. Il faudrait, avant la dessiccation et la calcination, l'éliminer avec l'acétate ou le tartrate d'ammoniaque.

On étend d'eau la solution chlorhydrique, on la précipite à chaud par l'hydrogène sulfuré, on filtre après dépôt, on lave le sulfure de cuivre avec de l'eau contenant de l'acide sulfhydrique, on étale le filtre dans le fond d'une capsule, on chauffe avec une dissolution de sulfure de potassium, on étend d'eau, on filtre, on lave: on dissout le sulfure de cuivre dans l'eau régale, on étend d'eau, on filtre, on incinère le filtre lavé: on traite aussi les cendres par l'eau régale, on concentre fortement la liqueur contenant le cuivre, on y ajoute de l'ammoniaque pour saturer l'acide libre, puis du carbonate d'ammoniaque, on laisse reposer longtemps à une douce chaleur, on filtre, on acidifie avec l'acide chlorhydrique, on précipite à chaud avec l'acide sulfhydrique et l'on dose le *cuivre* suivant la page 281. 5. a.

On concentre par évaporation le liquide séparé par filtration du sulfure de cuivre encore impur, précipité la première fois par l'acide sulfhydrique, on oxyde avec l'acide azotique, on précipite le fer suivant la page 489 (82), et on le dose dans la dissolution chlorhydrique du précipité, soit d'après la méthode 2, page 487, soit volumétriquement (p. 242. a).

3. Pour doser les substances qui ne sont qu'en petite quantité, il faut traiter par l'acide azotique fumant environ 10 gr. de minerai en poudre très fine, évaporer, pour chasser l'acide azotique, avec un léger excès d'acide sulfurique, jusqu'à ce que ce dernier commence à se dégager en vapeurs, laisser refroidir, ajouter de l'eau, chauffer, filtrer dans un ballon pesé, d'environ un litre, et laver le résidu avec de l'eau additionnée d'acide sulfurique. On a ainsi le *plomb* qui pourrait se trouver dans le

minerai, sous forme de sulfate dans le résidu. On l'extrait avec une solution chaude d'acétate d'ammoniaque légèrement ammoniacale, et on dose le plomb en le précipitant de cette dissolution par l'acide sulfhydrique et transformant le sulfure de plomb en sulfate. On chauffe avec de l'acide chlorhydrique le résidu épuisé par l'acétate d'ammoniaque, on étend d'eau, on filtre dans la première dissolution sulfurique déjà obtenue, et, que le liquide reste clair ou se trouble par la précipitation d'un peu de chlorure d'argent, on précipite à chaud par l'hydrogène sulfuré, on ajoute de l'eau de façon à remplir presque le ballon, on mélange, on laisse assez longtemps déposer et l'on pèse. Comme on connaît le poids du ballon vide et d'après 2. le poids du sulfure de cuivre, la différence donnera le poids de la dissolution renfermée dans le ballon. Avec un siphon on soutire autant que l'on peut du liquide clair, et l'on pèse de nouveau le ballon avec le résidu. On filtre le liquide soutiré, dont on connaît le poids; s'il ne paraît pas tout à fait limpide, on fait bouillir cette partie de la dissolution avec de l'acide azotique, on précipite par un excès d'ammoniaque, on dissout dans l'acide chlorhydrique le précipité un peu lavé, on précipite le fer à l'état de sel basique page 489 (82); on essaie si le liquide filtré par addition d'ammoniaque donne encore un précipité d'hydrate d'alumine, et dans la dissolution, séparée, s'il l'a fallu, du précipité d'hydrate d'alumine par filtration, acidulée avec de l'acide acétique, on dose, s'il y en a, le *nickel*, le *cobalt*, le *zinc* et le *manganèse* (p. 916. 8). Dans les précipités obtenus par le carbonate d'ammoniaque et l'ammoniaque, on dosera l'*alumine* comme il est indiqué à la page 487 (78). Comme les poids d'alumine, de cobalt, nickel, etc., trouvés ne proviennent que d'une partie de la dissolution, il ne faudra pas oublier d'en calculer les résultats pour la solution tout entière.

A ce qui reste dans le ballon pesé et qui contient le sulfure de cuivre, on ajoute de la lessive de potasse ou de soude, jusqu'à réaction alcaline, puis du sulfure de potassium ou de sodium, et l'on chauffe longtemps. On étend d'eau jusqu'à ce que le ballon soit presque plein; on mélange, on laisse refroidir et l'on pèse. Si l'on retranche de ce poids ceux du ballon, du sulfure de cuivre et du sulfure de fer, on a le poids de la dissolution alcaline contenant les métaux du 6^e groupe. A l'aide d'un siphon on soutire autant de liquide clair que l'on peut, on en détermine le poids en pesant le ballon avec son résidu, on filtre la dissolution si c'est nécessaire, on précipite par l'acide chlorhydrique, on laisse le précipité se déposer, on le lave, on le fait digérer avec de l'acide chlorhydrique bromé, on filtre, on fait disparaître l'excès de brome en ajoutant avec précaution de l'acide sulfureux, on précipite à 70° avec l'acide sulfhydrique et l'on dose l'*arsenic* et l'*antimoine*, comme il est dit à la page 961 et à la page 962. Si le minerai contenait un peu de *mercure*, il passerait à l'état de sulfure dans la dissolution par le sulfure de potassium ou de sodium: il serait mélangé avec le sulfure d'antimoine et celui d'arsenic, dont on le séparerait par le sulfhydrate d'ammoniaque.

4. Si outre le cuivre, le plomb et le mercure, il y avait encore d'autres métaux du 5^e groupe, il faudrait à la fin laver le sulfure de cuivre, le dissoudre dans l'acide azotique et employer cette dissolution pour chercher

les autres métaux du 5^e groupe. Voir § 263. S'il y a un peu d'argent, on le déterminera le mieux par la coupellation (pages 977 et 978).

5. Quant au *thallium*, voir page 965. b.

b. Minerais renfermant de l'antimoine et de l'arsenic (Fahlerz, etc.).

Dans l'analyse des fahlerz, il faut avoir en vue le dosage du cuivre, de l'argent, du mercure, du fer, du zinc, de l'antimoine, de l'arsenic, du plomb, du soufre et de la gangue, bien que cependant tous ces métaux ne se rencontrent pas toujours dans tous les minerais de ce genre. La meilleure manière de procéder à l'analyse, c'est de soumettre environ 1 gr. de minerai en poudre fine à l'action d'un lent courant de chlore et à chaud (*). On se sert à cet effet de l'appareil représenté à la page 525, et dans lequel on change seulement le tube à boule D en un autre ayant deux boules. On place le minerai en poudre dans la boule du côté de l'appareil à chlore et l'on ne réunit le tube à boules, un peu relevé vers le haut, avec C que lorsque l'air a été complètement chassé de l'appareil à dégagement et des appareils de dessiccation. On garnit les tubes B et F d'une dissolution d'acide tartrique additionné d'un peu d'acide chlorhydrique. La décomposition du fahlerz commence aussitôt, la boule s'échauffe et les chlorures volatils arrivent en partie dans la seconde boule vide au début, en partie en E et en F. Lorsque la boule renfermant le minerai est presque froide, on la chauffe très doucement avec une petite flamme, en continuant un courant lent de chlore, pour chasser les chlorures volatils dans la seconde boule. Il ne faut pas chauffer jusqu'à ce que tout le perchlorure de fer soit passé dans la seconde boule, il vaut bien mieux cesser de chauffer lorsqu'il ne passe plus que des vapeurs de chlorure de fer. Lorsque la partie du tube entre les deux boules est propre et que l'appareil est froid, on coupe à la lime et avec un charbon rouge le tube entre les deux boules et l'on ferme le bout resté à la boule contenant le sublimé avec un tube de verre court fermé à un bout et mouillé avec de l'eau. On laisse l'appareil pendant vingt-quatre heures afin que le sublimé puisse attirer l'humidité et alors se dissoudre dans l'eau sans qu'il soit besoin de chauffer. Au bout de ce temps, on traite le contenu de la boule par une dissolution d'acide tartrique étendue additionnée d'acide chlorhydrique. Si le liquide se troublait par suite d'une précipitation de composés oxygénés d'antimoine, on chaufferait jusqu'à dissolution de ces derniers : s'il s'est séparé du soufre il faudra filtrer.

L'analyse doit porter maintenant sur le résidu contenu dans la première boule, sur la dissolution des chlorures métalliques volatils et enfin sur un dosage spécial du soufre.

1. Ce résidu renferme ou peut renfermer du chlorure d'argent, du chlorure de plomb, du chlorure de cuivre, une partie du perchlorure de fer, tout ou presque tout le chlorure de zinc et la gangue. On le fait digérer longtemps avec de l'acide chlorhydrique étendu, on étend fortement avec

(*) Voir J. Post. *Traité d'analyse chimique*. Édit. française, 1884. — F. Wöhler, *Analyse minérale*, 2^e édit., 75.

de l'eau, on laisse reposer longtemps, on filtre pour séparer du chlorure d'argent, on lave avec de l'eau bouillante jusqu'à ce que tout le chlorure de plomb soit enlevé, on sépare s'il le faut le chlorure d'argent de la *ganque* avec l'ammoniaque, on précipite le chlorure d'argent de la solution ammoniacale par l'acide azotique et l'on dose l'*argent* d'après la page 254. On précipite le liquide filtré avec l'acide sulfhydrique page 510 et dans le précipité on sépare le *cuivre* du *plomb* d'après la page 519. On met de côté le liquide filtré.

2. On précipite à 70° par l'acide sulfhydrique la *solution* qui contient le mercure, l'antimoine, l'arsenic et une partie du fer, aussi du zinc et peut-être un peu de plomb : on filtre et on lave. Dans le précipité on sépare par le sulfhydrate d'ammoniaque le sulfure de mercure d'avec le sulfure d'antimoine et le sulfure d'arsenic (page 529. 2.) et l'on dose le *mercure* à l'état de bisulfure (page 275. 3.); on sépare l'*antimoine* et l'*arsenic* d'après la méthode de *Bunsen* (pages 961 et 962). On fait bouillir le sulfure de mercure avec de l'acide azotique étendu et dans le liquide filtré on dose le peu de *plomb* qui pourrait y être.

Le liquide séparé par filtration du précipité formé par l'acide sulfhydrique est ajouté à la dissolution analogue obtenue en 1. avec le résidu, et dans ces liquides réunis on dose le *fer* et le *zinc* (page 965) et éventuellement les terres alcalines.

3. Pour doser le *soufre*, le mieux est de fondre un nouvel essai avec du carbonate de soude et du salpêtre, comme pour la pyrite de fer (page 966. 1.).

II. Dosage du cuivre dans les minerais.

1. Par la méthode analytique en poids ordinaire.

On opère exactement comme il est dit au § 261. 1. a.; on pèse le cuivre à l'état de sulfure.

2. Dosage du cuivre par électrolyse.

Si l'on a journallement à faire beaucoup de dosages de cuivre dans des minerais en général de constitution semblable, le procédé électrolytique est préférable à tous les autres.

Il a été décrit pour la première fois par *Wolcott Gibbs* (*) et par *Luckow* (**) et il est d'un usage journalier à la direction des mines de Mansfeld (***), où l'on traite des minerais ne renfermant ni antimoine, ni arsenic, ni bismuth.

Pour les minerais contenant ces derniers métaux, la méthode n'est pas applicable, parce que ces métaux se précipitent sur le cuivre et le noircissent.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 354.

(**) *Dingl. polyt. Journ.*, CLXXVII, 296. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIX, 1.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 23; XI, 1; et XIV, 550.

On trouvera dans la note (*) les différentes communications qui ont été faites sur le dosage électrolytique du cuivre.

a. Production du courant.

Pour obtenir le courant, on se servait d'abord dans les laboratoires de la direction de Mansfeld des éléments de *Meydinger* et plus tard de ces mêmes éléments modifiés par *Pincus*. Maintenant on fait usage de la pile thermo-électrique construite d'abord par *Mure* et *Clamond* (**), perfectionnée plus tard par *Clamond* (***). *Herpine* (****), qui a travaillé avec des éléments *Bunsen*, avec une petite machine de *Gramme* et la pile de *Clamond*, donne la préférence à cette dernière. Pour l'usage des labora-

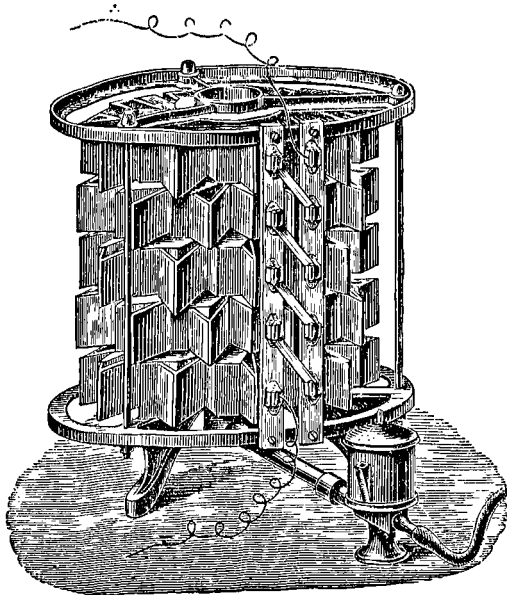


Fig. 219.

toires, la pile de *Clamond* est sans contestation l'appareil le plus commode pour se procurer un courant convenable. Aussi, quant aux éléments *Meydinger-Pincus* et à leur emploi, je renvoie aux publications de la direction

(*) *Merrick. Americ. Chem.*, II, 156. — *Wrightson (Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XV, 299). — *Herpin (Bull. de la Soc. d'encourag.*, 1874, 595). — *Monit. scientif.* [3^e série], V, 41. — *Ohl (Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 523). — *A. Classen et M. A. v. Reis (Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1881, n^o 13, 1627). — *A. Riche (Comptes rendus*, LXXXV, 226. — *Ann. de phys. et de chim.*, 5^e série, XIII, 508).

(**) *Dingl. polytech. Journ.*, CCVII, 125.

(***) *Dingl. polytech. Journ.*, CCXV, 427.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIV, 350.

des mines de *Mansfeld* (*) et je me bornerai ici à décrire la pile de *Clamond* (**). Elle est représentée dans les figures 219, 220 et 221.

La figure 219 est une représentation en perspective, la figure 220 une section par un plan vertical passant par l'axe, la figure 221 une vue théorique des baguettes réunies avec les armatures.

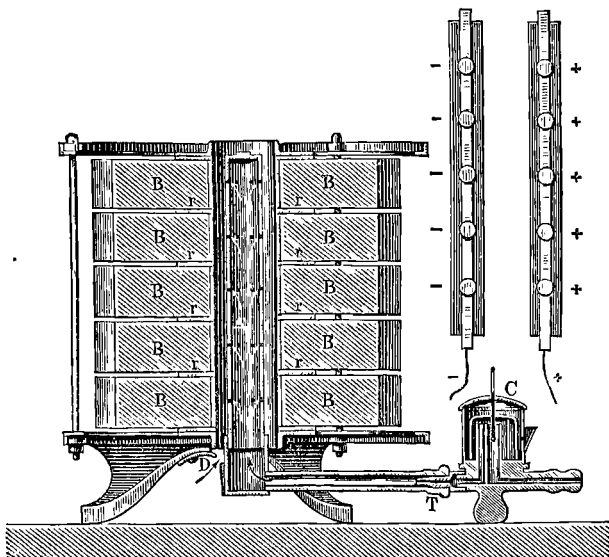


Fig. 220.

Les éléments sont formés de fer et d'un alliage de zinc et d'antimoine. Pour que les tiges de ce dernier aient une plus longue durée, il faut les couler dans des moules chauffés un peu au-dessous du point de fusion de l'alliage ; il ne faut pas non plus que ce dernier soit trop surchauffé. Les éléments sont disposés suivant les rayons d'un cercle, comme le montre la figure 221, de sorte que la pile est formée par plusieurs de ces couronnes d'éléments superposées.

Dans la figure 221, B désigne les baguettes de l'alliage zinc-antimoine et L les lames de fer étamé. Celles-ci servent en même temps de conducteurs d'un élément à l'autre et sont posées pour cela sur la face supérieure des baguettes B. Comme ces dernières se dilatent plus fortement que le fer, les contacts augmentent de surface pendant l'échauffement. Les éléments sont séparés les uns des autres par une couche d'amiante (voir r, fig. 220), de même que les différents disques superposés B. Le tout forme un cylindre creux dans l'intérieur duquel sont tournées toutes les soudures. Celles-ci

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 4.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XV, 354.

sont protégées contre l'action directe de la flamme du gaz par une enveloppe d'amiante qui garnit l'intérieur du cylindre. On chauffe au gaz à

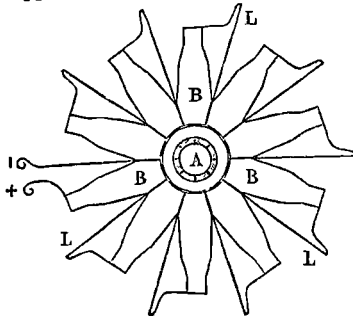
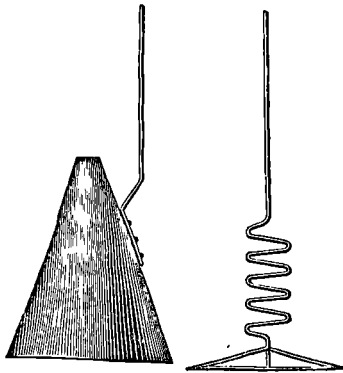


Fig. 221.

l'aide d'un tube en porcelaine percé de trous A (fig. 220 et 221). Le gaz traverse d'abord un régulateur Giroud C (fig. 220), afin d'avoir toujours une flamme bien identique, malgré les variations de pression dans la conduite et par conséquent un courant constant. En sortant du régulateur, le gaz arrive dans le tube T où il se mélange avec de l'air arrivant par des trous ménagés dans ce tube, puis de là il vient dans le tube A et sort en brûlant par les ouvertures de A. Le supplément d'air nécessaire à la combustion arrive par un espace annulaire D, qui reste entre le tube A et la paroi interne du cylindre central (fig. 220). On allume par en haut en enlevant le couvercle.



Les éléments d'une couronne sont reliés entre eux, mais les différentes couronnes peuvent être réunies différemment suivant la résistance extérieure du circuit. A cet effet les pôles de chaque couronne aboutissent à des pinces fixées sur deux lames métalliques verticales, comme on le voit en perspective dans la figure 219, où tous les éléments sont reliés les uns à la suite des autres, tandis que dans la figure 220 ce sont les couronnes qui communiquent pôle de même nom à pôle de même nom.

b. Forme des électrodes.



Fig. 222.



Fig. 223.

Quant à la forme des électrodes à employer pour les analyses électrolytiques, *Luckow* se servait d'abord, comme pôle négatif, d'un cylindre en feuille de platine et comme pôle positif d'une spirale en épais fil de platine. Des expériences suivies faites au laboratoire d'Eisleben ont conduit

à prendre des électrodes des formes représentées dans la figure 222 et la figure 223. La hauteur du cône creux en platine pesant 20 gr. est de 75 millim., le diamètre supérieur est de 9 et le diamètre inférieur de 58.

Le cône offre sur son contour plusieurs fentes. Ces fentes ont pour effet, quand on opère avec des dissolutions riches en fer, de permettre à l'oxygène mis en liberté dans l'intérieur du cône de sortir extérieurement et par suite, avec un courant suffisamment fort, d'empêcher la réduction du peroxyde de fer en protoxyde et celle de l'acide azotique

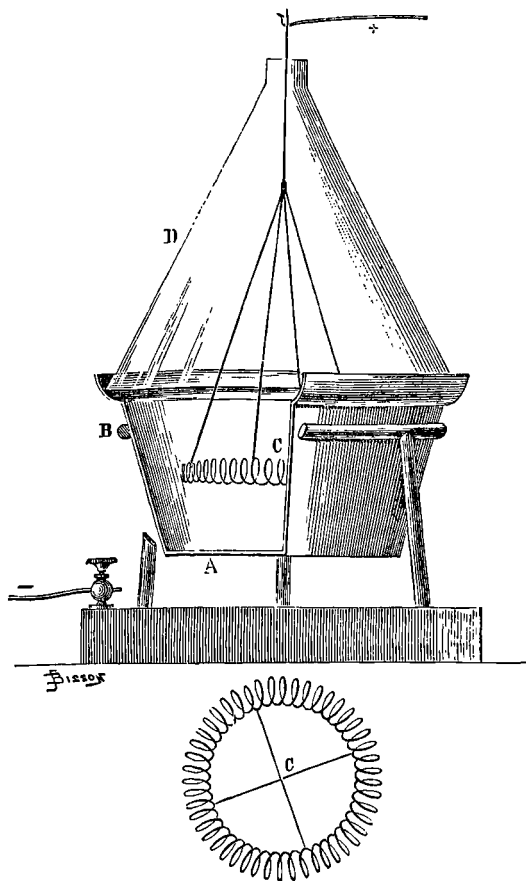


Fig 224 et Fig. 225.

libre en bioxyde d'azote, ce qui produirait dans la liqueur une coloration noir brun. La spirale de platine pèse 16 gr.

Dans le laboratoire de *Christofle et Cie*, à Paris, où l'on opère, pour les analyses d'alliages de nickel et de cuivre et de neusilber, avec des dissolutions plus concentrées, on donne aux électrodes d'autres formes que

Herpin a décrites et que les figures 224 et 225 représentent. L'appareil consiste en une capsule en platine A, supportée par un trépied B en communication avec le pôle négatif de la pile : l'électrode positif est formé par une spirale en platine C. Le tout est couvert par l'entonnoir en verre D pour éviter les pertes par projection provenant des petites bulles de gaz qui se dégagent.

A. *Classen* et M. A. *von Reis* (*) se servent aussi pour électrode négatif d'une capsule en platine un peu profonde couverte avec un verre de montre ; mais pour pôle positif ils prennent un disque en platine de 0^m,045 de diamètre attaché à un fil de platine assez fort par une petite pince en platine.

Riche (**), pour de petites quantités de liquide à électrolyser, le met



Fig. 226.

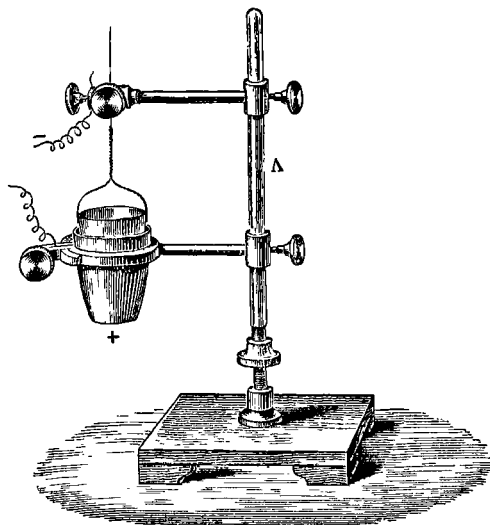


Fig. 227.

dans un creuset en platine qui servira de pôle positif. Comme pôle négatif il prend un cône de platine (fig. 226), ouvert aux deux bouts, muni d'une anse et dont la forme se rapproche de celle du creuset. Dans le cône sont pratiquées de longues fentes, pour maintenir pendant l'électrolyse une concentration uniforme. La distance qui sépare le cône de la paroi interne du creuset est de 2 à 4 millim. La figure 227 représente l'ensemble de l'appareil et ne demande aucune explication, nous dirons seulement que la tige A n'est pas conductrice ; c'est une baguette en verre. Si le courant doit agir à chaud, on plonge le creuset dans une capsule remplie d'eau

(*) *Ber. d. deutsch. chim. Gesellsch.*, 1881, n° 13, p. 1623, et aussi *Traité d'analyse par J. Post*. Édit. française, 1884.

(**) *Ann. de chim. et de phys.* (5^e série), XIII, 508.

que l'on chauffe, S'il faut opérer sur une grande quantité de liquide, *Riche* la met dans un vase de Bohême, prend pour électrode négatif un cylindre en platine et pour électrode positif une toile métallique en fil de platine roulée en cylindre et obtient encore une plus grande rapidité dans la réaction en mettant, outre le cylindre en toile de platine placé en dehors du cylindre en lame, dans l'intérieur de ce dernier une spirale de platine qui servira d'électrode positif complémentaire.

c. Dissolution du minerai et préparation des dissolutions propres à l'électrolyse (*).

α. Minerai ne contenant pas d'argent.

L'électrolyse a toujours lieu dans une dissolution azotique; de petites quantités d'acide sulfurique libre, comme il y en a dans la dissolution quand on électrolyse une dissolution azotique de sulfate neutre de cuivre, n'ont pas d'inconvénient; mais il ne doit pas y avoir d'acide chlorhydrique, sans quoi le cuivre se dépose au pôle négatif non pas avec sa belle couleur, mais avec une teinte noirâtre.

Si le minerai renferme des substances bitumineuses il faudra griller avant de dissoudre. Si l'acide azotique suffit pour opérer la dissolution, on n'emploiera que lui; on évaporerait l'excès, et l'on dissoudrait le résidu dans 20 C.C. d'acide azotique de densité 1,2 et assez d'eau pour faire en tout 200 C.C. *Il faut dans tous les dosages électrolytiques de cuivre conserver ce volume de liquide et le même rapport entre l'acide et l'eau.*

Si l'acide azotique ne suffit pas, on emploiera l'acide azotique et mieux encore l'eau régale, avec addition d'acide sulfurique.

Avec les minerais riches en cuivre on opère sur 2 gr. On fait la dissolution dans une capsule en porcelaine demi-sphérique de 14 centimètres de diamètre, 6 centimètres de profondeur, et l'on prend pour cela 40 C.C. d'acide azotique ou d'eau régale et 4 C.C. d'acide sulfurique concentré préalablement étendu d'une égale quantité d'eau. On couvrira la capsule avec une capsule en verre pendant la réaction, que l'on aidera en chauffant au bain de sable. On lave la capsule en verre avec la pissette, en recevant l'eau dans la capsule en porcelaine, on évapore avec précaution à siccité, on chasse l'excès d'acide sulfurique et s'il y a du soufre libre, on le fait brûler. On dissout le résidu dans 20 C.C. d'acide azotique de densité 1,2, on étend d'eau, on filtre dans un vase de Bohême de 8 centimètres de diamètre et 12 centimètres de hauteur, et qui porte un trait de jauge à la hauteur correspondant à un volume de 200 C.C.; en outre à 9,5 centimètres au-dessus du fond il y a une ouverture latérale de 11 millimètres de diamètre pour décanter le liquide acide lorsque la décomposition électrolytique est achevée. Après avoir lavé le résidu insoluble, on étend la dissolution jusqu'au trait de jauge. Si l'on veut après le dépôt du cuivre employer le liquide à doser d'autres corps, on choisit des verres

(*) Tout ce qui suit sous la rubrique c. est extrait des communications faites par le laboratoire de la direction des mines de Mansfeld, où depuis douze ans on dose le cuivre par voie galvanique. Plus loin (en f.) j'indique les procédés qui s'éloignent de la méthode de Mansfeld.

de Bohême qui sont munis, à 20 millimètres au-dessous du bord supérieur, d'un tube de verre recourbé.

β. Minerai contenant de l'argent.

Si le minerai contient de l'argent et si l'acide azotique et l'acide sulfurique sont bien exempts de chlore, ce métal passe dans la dissolution avec le cuivre, et est précipité et pesé avec lui. Il faudra donc le séparer et en retrancher le poids. Si l'on ne veut pas opérer ainsi, on peut, dans une dissolution faite seulement avec de l'acide azotique pur, précipiter l'argent avec un volume connu d'acide chlorhydrique très étendu, et tel que 1 C.C. précipite 0,001 gr. d'argent. — Si l'acide azotique ne suffit pas pour dissoudre le minerai on prend de l'eau régale, on évapore à siccité, on traite le résidu par l'acide azotique, on étend d'eau et l'on filtre. La solution maintenant débarrassée de l'argent est évaporée à siccité avec addition d'acide sulfurique et l'on opère ensuite comme en α.

d. Précipitation électrolytique du cuivre.

La dissolution étant bien préparée, on y plonge d'abord la spirale de platine (électrode positif), puis ensuite l'enveloppe en platine (électrode négatif). Entre la spirale et le cylindre en platine on mettra un intervalle d'à peine 5 millim., quand le liquide renfermera une forte proportion de fer. S'il y a beaucoup de cuivre, la distance pourra être portée à 10 millim.

Avant de relier les électrodes à la pile thermo-électrique, il faut s'assurer que le courant est assez fort. Or, si l'essai contient peu de cuivre, il faut un courant qui en 30 minutes donne de 16 à 25 C.C. de gaz de la pile avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique. Mais s'il faut précipiter de plus grandes quantités de cuivre, il faudra 75 à 100 C.C. en 30 minutes avec des liqueurs pauvres en fer, et 100 à 120 C.C. s'il y a beaucoup de fer. — Au lieu du voltamètre on peut, bien entendu, mesurer l'intensité du courant avec une boussole des tangentes.

Peu après que les électrodes sont réunis à la pile, le cuivre commence à se déposer sur le cylindre en platine. Si le métal est pur, il offre la belle couleur du cuivre et si le courant a l'intensité convenable, le dépôt est brillant et adhérent. Il faut laisser tout le temps au cuivre pour se précipiter; pour les dissolutions très riches en cuivre il faut plus de 12 heures; on fera bien, pour elles, de laisser agir le courant pendant 18 heures.

Quand la précipitation semble achevée, on élève le niveau du liquide dans le vase en y versant de l'eau avec la pipette. Si les parties du cylindre en platine, qui avant ne plongeaient pas dans le liquide et qui maintenant en sont recouvertes ne se recouvrent pas de dépôt rougeâtre au bout d'une demi-heure, l'opération doit être regardée comme terminée. On peut du reste pour être plus certain, prendre avec une pipette un peu de liquide, et l'essayer avec l'acide sulfhydrique.

Maintenant, pendant que le courant passe, on dirige un courant d'eau au fond du vase de Bohême pour déplacer complètement le liquide acide. Lorsque l'eau qui coule n'a plus du tout de réaction acide, on détache les

pièces, on retire le cylindre en platine, on le lave avec de l'alcool, on le sèche entre 90° et 95° et on le pèse après refroidissement. L'augmentation de poids donne la quantité de cuivre déposé.

e. Cas où le dépôt de cuivre est noirâtre.

Si les dissolutions de cuivre renferment de l'arsenic, de l'antimoine, du sélénium ou aussi du bismuth, le cuivre se couvre d'un dépôt brun ou noir, ce qui nuit à la rigueur des résultats. Ces colorations gris noirâtre du cuivre, qui parfois figurent une queue de paon, peuvent aussi provenir de ce qu'il y a des traces d'acide chlorhydrique dans la liqueur.

Si les éléments qui produisent cette couche noirâtre sont en petite quantité et peuvent se volatiliser, par l'action de la chaleur, au contact de l'air, comme cela arrive avec l'arsenic, l'antimoine ou le sélénium, on lave le cylindre en platine avec la pipette; on le sèche et on le chauffe au rouge dans la flamme du gaz ou de l'alcool ou bien dans un moufle. L'arsenic et l'antimoine se volatilisent, et le cuivre, sans subir de perte, se change en bioxyde ou en protoxyde. On met alors le cylindre en platine dans un verre de Bohême, on suspend un plus grand cylindre pesé autour du premier, on le réunit au pôle négatif de la batterie, tandis que le premier est relié au pôle positif et l'on verse dans le vase de Bohême une suffisante quantité d'acide azotique étendu (1 p. acide pour 6 p. eau). Les oxydes de cuivre se dissolvent, le cuivre pur se dépose sur le cylindre extérieur, et on le dose à la manière ordinaire. — Si les éléments étrangers sont en plus forte proportion, il faut saisir le moment où ils commencent à couvrir le dépôt de cuivre. On déplace alors la dissolution acide, et l'on opère comme plus haut avec le cylindre en platine dont le dépôt commençait à se teinter en noir.

Si la solution de cuivre contient du plomb, il ne se dépose pas avec le cuivre au pôle négatif, mais au pôle positif, à l'état de peroxyde, et l'on peut, si la quantité de plomb n'est pas trop considérable, le doser d'après l'augmentation de poids de la spirale séchée à 100°. Mais s'il y a beaucoup de plomb, le peroxyde ne s'attache qu'en partie à la spirale de platine, l'autre partie se détache en minces lamelles.

f. Méthodes qui s'écartent de celle de l'usine de Mansfeld :

Je dirai ici quelques mots de certaines modifications apportées au procédé décrit plus haut.

α. *Wrightson* (*) opère la précipitation dans un vase de Bohême ordinaire, et tout en maintenant le courant il enlève le liquide acide avec un siphon, pendant qu'il le remplace par de l'eau : il ne lave pas la spirale de cuivre avec de l'alcool, et il sèche entre 100° et 120°.

β. *A. Classen* et *M. A. v. Reis* (**) précipitent le cuivre dans des solutions qui le renferment à l'état d'oxalate double d'ammoniaque, et qui sont

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XV, 299.

(**) *Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch.* 14^e année, n° 15, p. 1627.

additionnées d'un grand excès d'oxalate d'ammoniaque. Pour de grandes quantités de cuivre ils emploient un courant correspondant à 330 C.C. de gaz de la pile en une heure, et font déposer alors 0,15 gr. de cuivre dans environ 25 minutes. — Pour séparer le cuivre d'avec le zinc, *Al. Claisen* (*) préfère opérer avec une solution sulfurique acide, plutôt qu'avec une dissolution azotique acide (p. 1010 e.).

γ. *Riche* (**) emploie un élément *Bunsen*. On évapore presque à siccité la dissolution sulfurique ou azotique, on reprend le résidu par l'eau, et l'on électrolyse le liquide entre 60° et 90°. Le cuivre se dépose rapidement sous forme d'une couche d'un beau rouge et très adhérente. La précipitation achevée, on enlève le cône (p. 1002) sans interrompre le courant, et on le plonge aussitôt dans l'eau distillée. On sèche entre 50° et 60° et l'on pèse.

δ. *Lecoq de Boisbaudran* (***) , pour doser le cuivre dans une liqueur contenant beaucoup de sulfate de protoxyde de fer, opère comme il suit. Il prend le courant produit par trois éléments *Bunsen* faiblement chargés ; l'électrode positif est formé par une lame de platine recourbée en demi-cylindre, et l'électrode négatif par un creuset en platine. Pour empêcher que le sel de peroxyde de fer formé au pôle positif n'attaque le cuivre, ce qui arrive facilement dans un liquide acide, on enlève rapidement, quand la précipitation du cuivre est achevée, le sel de fer au moyen d'un siphon, tandis qu'on rapproche beaucoup l'électrode positif du fond du creuset en platine, de façon à ce que le courant ne soit pas interrompu pendant qu'on soutire le liquide. Ensuite, toujours sans interrompre le courant, on lave avec de l'acide sulfurique étendu et enfin avec de l'eau bouillante.

3. Autres méthodes de dosage du cuivre.

a. *Fr. Mohr* (****) emploie les méthodes suivantes pour doser le cuivre dans les minerais.

α. *Minerais oxydés* (bioxyde, protoxyde, malachite, phosphate). Dans une capsule en porcelaine de 10 centimètres de diamètre, on met avec de l'eau et de l'acide azotique 5 gr. de minerai riche ou 10 gr. de minerai pauvre réduit en poudre fine : on chauffe à l'ébullition, en recouvrant la capsule avec un grand verre de montre. Lorsque la masse est presque à siccité et qu'il n'y a plus de projections, on enlève le verre de montre et on donne plus de flamme. D'abord, la température augmentant, il se dégage de l'acide sulfurique hydraté, puis de l'acide sulfurique anhydre provenant du sulfate de peroxyde de fer : on élève encore la température jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de fumée, on laisse refroidir, on ajoute de l'eau distillée, on porte à l'ébullition, on filtre dans une petite capsule en platine, on lave avec de l'eau chaude et l'on concentre les eaux de ce lavage pour les reverser dans la capsule en platine ; enfin on précipite le cuivre par le zinc (p. 279), après s'être assuré que le résidu insoluble dans l'eau ne cède

(*) Son *Traité d'analyse*, p. 12.

(**) *Ann. de chimie et de phys.* (5^e série), XIII, 508.

(***) *Bulletin de la Soc. chim. de Paris*, 1869, 35.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 145.

plus de cuivre aux acides. — La couleur rouge clair du cuivre est un indice de sa pureté. — On voit que le procédé de désagrégation a pour but d'éliminer autant que possible les métaux (plomb, antimoine, étain) précipitables par le zinc.

β. *Minerais sulfurés, produits métallurgiques mélangés, mattes cuivreuses.* Il faut pulvériser avec le plus grand soin. On opère comme en α., en prenant 5 gr. de matière, et l'on chauffe comme plus haut avec de l'acide sulfurique, de l'eau et une grande quantité d'acide azotique. On laisse la réaction se produire à une douce chaleur dans une capsule en porcelaine couverte; il y a de nombreuses projections, et le liquide projeté ou les vapeurs condensées coulent le long du verre de montre. Il y a beaucoup de soufre éliminé et ce soufre enveloppe le minerai en poudre. On dessèche en élevant la température; on enlève le verre de montre, on chauffe de façon à allumer le soufre, et à volatiliser les acides libres. Après refroidissement on ajoute une nouvelle portion d'acide azotique et très peu d'acide sulfurique: s'il se dégage des vapeurs rutilantes, c'est une preuve qu'il y a encore du minerai non décomposé. On évapore de nouveau à siccité, on laisse refroidir, on humecte encore avec de l'acide azotique et on oxyde pour la troisième fois. Avec les minerais riches il faut répéter trois fois l'opération. Le lavage du résidu et le dosage du cuivre se font comme en α.

b. *Storer (*) et Pearson (**)*, pour avoir une dissolution sans soufre libre, chauffent au bain-marie le minerai en poudre fine, préalablement mélangé avec du chlorate de potasse, avec de l'acide azotique concentré, et ajoutent de temps en temps une nouvelle quantité d'acide azotique et de chlorate, jusqu'à ce qu'on ne voie plus de soufre. Après refroidissement on ajoute de l'acide chlorhydrique fort en excès suffisant, on évapore à siccité au bain-marie, on reprend le résidu par de l'acide chlorhydrique et de l'eau et l'on filtre.

Pearson, qui à la fin précipite le cuivre par le fer, pour avoir une dissolution exempte d'acide azotique, fait passer le résidu de l'évaporation dans un vase de Bohême au moyen de la fiole à jet, il chauffe presque à l'ébullition, ajoute environ 25 C.C. d'une dissolution concentrée de sulfate de protoxyde de fer légèrement acidulée avec de l'acide sulfurique, et chauffe environ 5 minutes presque à l'ébullition. Si après cela il y a encore du sel de protoxyde de fer, ce qu'on reconnaît avec une goutte de ferricyanure de potassium, le but est atteint: sinon il faut ajouter de nouveau du sulfate de protoxyde de fer. Le cuivre est enfin précipité dans la liqueur filtrée par une bande de tôle, puis chauffé au rouge dans un creuset en porcelaine et dans un courant d'hydrogène et pesé.

c. Pour préparer des dissolutions contenant tout le cuivre on peut aussi employer différentes méthodes par fusion. C'est ainsi que *Fleischer (***)* fond le minerai sulfuré en poudre fine avec un mélange de 5 p. de chlorate de potasse, 4 p. de carbonate de soude et 3 p. de chlorure de sodium. On chauffe de façon à amener le tout en fusion tranquille, et l'on dissout la

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 71.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 101.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 258.

masse fondue dans de l'acide chlorhydrique et de l'eau. — *W. Gibbs*(*) conseille de chauffer peu à peu au rouge faible, le mieux dans un moufle, le minerai en poudre, introduit dans un creuset en porcelaine, avec trois ou quatre fois son poids d'un mélange à équivalents égaux de bisulfate de potasse et de salpêtre : l'oxydation se fait dans ces circonstances sans écumer. La masse refroidie est traitée par une quantité d'acide sulfurique suffisante pour changer tout le sulfate de potasse en sel acide, puis on chauffe de nouveau jusqu'à ce que le contenu du creuset soit fondu en une masse fluide, que l'on reprend par l'eau après refroidissement.

d. Lorsque, d'une façon ou d'une autre suivant, page 994. 2. ou suivant 3. a. b. ou e, on a dissous tout le cuivre, on peut le doser par liqueur titrée. Les anciens procédés ont déjà été indiqués aux pages 282 à 286 ; parmi les nouveaux ou les perfectionnements j'indiquerai encore les suivants :

α. *Fr. Weil* (**), pour compléter sa méthode exposée (p. 285), a donné les instructions suivantes : On fait dissoudre 5 gr. de minerai dans de l'acide chlorhydrique ou sulfurique exempt d'acide azotique et l'on étend pour faire 250 C.C. : d'autre part on dissout 4,5 à 5 gr. de protochlorure d'étain cristallisé dans environ 100 C.C. d'eau en ajoutant à peu près 30 C.C. d'acide chlorhydrique, et on donne à la dissolution un volume de 500 C.C., en ajoutant un mélange de 40 C.C. d'acide chlorhydrique pour 100 d'eau. — On prépare aussi une dissolution normale de cuivre dont 10 C.C. renferment 0,1 gr. de cuivre. — Pour déterminer la valeur de la dissolution de protochlorure d'étain, on la fait agir, dans une fiole à fond plat sur 10 C.C. de la dissolution normale de cuivre, additionnés de 25 C.C. d'acide chlorhydrique et chauffés à l'ébullition. On fait agir de la même façon la solution de protochlorure d'étain sur 10 C.C. de la dissolution du minerai, également additionnée de 25 C.C. d'acide chlorhydrique et chauffée à l'ébullition. S'il fallait, pour opérer la dissolution, faire usage d'acide azotique ou d'eau régale, il faudrait évaporer à siccité, redissoudre le résidu dans l'acide chlorhydrique, étendre à 250 C.C., prendre avec une pipette 10 C.C., évaporer à siccité avec de 5 à 10 C.C. d'acide chlorhydrique, dissoudre dans 25 C.C. d'acide chlorhydrique le résidu, bien débarrassé maintenant d'acide azotique, et achever comme plus haut. En maintenant à la température de l'ébullition, la vapeur d'acide chlorhydrique qui remplit le ballon empêche l'oxydation que produirait l'air atmosphérique.

Nous avons déjà dit à la page 285 comment il faut opérer lorsque la dissolution renferme du perchlorure ou du sulfate de peroxyde de fer.

Si le minerai contient de l'antimoine, on opère la dissolution avec de l'acide chlorhydrique ou un mélange de beaucoup d'acide chlorhydrique avec un peu d'acide azotique ; on ajoute du permanganate de potasse jusqu'à coloration rouge persistant ; on chauffe à l'ébullition jusqu'à décoloration et jusqu'à ce que les vapeurs qui se dégagent ne bleussent plus le papier amidonné à l'iodure de potassium. On étend le liquide avec une dissolution aqueuse d'acide tartrique de 5 à 10 pour 100, ou avec de l'eau

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 237.

(**) Dosage volumétrique du cuivre, du fer et de l'antimoine.

additionnée d'acide chlorhydrique, de façon à faire du tout 250 C.C. La dissolution renferme le cuivre à l'état de bichlorure et l'antimoine à l'état d'acide antimonique. Si l'on fait maintenant agir la solution de protochlorure d'étain, comme plus haut, sur 10 C.C. de la dissolution additionnée de 25 C.C. d'acide chlorhydrique et chauffées à l'ébullition, le cuivre est réduit en protochlorure, le perchlorure d'antimoine passe à l'état de trichlorure, et le volume de protochlorure d'étain employé correspond à la fois au cuivre et à l'antimoine, d'après les équations : $SbCl^5 + 2.SnCl = 2.SnCl^2 + SbCl^3$ et $4.CuCl + 2.SnCl = 2.SnCl^2 + 2.Cu^2Cl$. On voit que sous le rapport du pouvoir réducteur de la solution de protochlorure d'étain, 4 équivalents de cuivre (4.31,7 = 126,8) équivalent à 1 équivalent d'antimoine (122). Pour obtenir maintenant la quantité seule de cuivre, on abandonne douze heures le liquide réduit dans une capsule en porcelaine, au contact de l'air. Tout le protochlorure repasse à l'état de perchlorure. On titre de nouveau avec le protochlorure d'étain, ce qui donne le cuivre seul et la différence entre les deux volumes de liqueur d'étain, correspond à l'antimoine. Suivant *Weil* l'acide arsénique ne peut pas être réduit pendant le peu de temps que dure l'opération du titrage.

β. *Volhardt* (*) dose le cuivre volumétriquement en le précipitant sous forme de sulfocyanure, et en dosant l'excès de sulfocyanure d'ammonium (pages 971 et 972 à la méthode de dosage de l'argent reposant sur le même principe). Il emploie des dissolutions normales décimes, c'est-à-dire une dissolution d'azotate d'argent contenant 10,793 d'argent dans un litre et une solution de sulfocyanure d'ammonium préparée de telle façon qu'en mêlant des volumes égaux des deux solutions et en présence du sulfate de peroxyde de fer il ne reste qu'une coloration à peine visible. 1 C.C. du sulfocyanure correspond alors à 0,00654 gr. de cuivre.

On fait une dissolution sulfurique ou azotique du minerai, et l'on chasse par évaporation l'excès d'acide. Si celui-ci n'est pas trop fort, on peut le neutraliser par le carbonate de soude, ajouté jusqu'à ce qu'il se forme un trouble permanent. On met le liquide à titrer dans un ballon jaugé de 300 C.C. On y ajoute une solution aqueuse d'acide sulfureux, jusqu'à ce que l'odeur persiste nettement : cela détermine la dissolution d'un précipité de sous-carbonate de cuivre, qui se forme quelquefois. On chauffe à l'ébullition et l'on verse avec une burette la dissolution de sulfocyanure jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne produise plus de changement de couleur, et pour plus de certitude on verse encore 3 à 4 C.C. et on note le volume total de sulfocyanure. On laisse refroidir le liquide, dans lequel se trouve le sulfocyanure de cuivre, presque blanc; on remplit d'eau jusqu'au trait de jauge, on mélange, on filtre à travers un filtre sec, dans un ballon sec : on prend avec une pipette 100 C.C., on ajoute 10 C.C. d'une dissolution saturée à froid d'alun ammoniacal de fer et un peu d'acide azotique, on titre avec la solution d'argent jusqu'à ce que le liquide soit incolore, et l'on ajoute alors avec précaution, à l'aide d'une burette ou d'une pipette donnant le 1/20 de C.C., la solution de sulfocyanure d'ammonium, jusqu'à ce que le liquide prenne une teinte rougeâtre permanente. On multiplie par 3 le

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 285.

nombre des C.C. de la solution d'argent, après en avoir retranché le nombre des C.C. de sulfocyanhydrate d'ammoniaque employés avant eux et l'on soustrait de la dissolution de sulfocyanure d'ammonium employée tout d'abord. La différence donne les C.C. de sulfocyanure qui ont servi à précipiter le cuivre.

En présence du fer on ne peut pas reconnaître si la précipitation du cuivre est complète à ce qu'il n'y a pas de changement de couleur. Le peroxyde de fer, même quand tout le cuivre est précipité, détermine, là où tombe la solution de sulfocyanhydrate d'ammoniaque, une coloration foncée qui disparaît en agitant sous l'action de l'acide sulfureux.

Pour reconnaître si la précipitation du cuivre est complète, il faut alors prendre dans un tube à essai un peu du liquide presque limpide surnageant le précipité, et en chauffant laisse couler de la burette une goutte de sulfocyanure. Si le trouble n'augmente pas, c'est que tout le cuivre est précipité. On rejette l'essai dans la dissolution, et l'on achève comme plus haut.

La méthode ne peut pas s'appliquer en présence des halogènes, du mercure et de l'argent.

c. *Classen* (*) emploie la méthode par l'acide oxalique, déjà décrite à propos du zinc (page 908) et du nickel (page 881), pour doser le cuivre dans les dissolutions qui, comme cela arrive dans les solutions de minerai de cuivre, renferment du perchlorure de fer, du protochlorure d'antimoine, d'arsenic, etc. — S'il y a peu d'antimoine, on évapore à siccité la dissolution azotique; on y ajoute en excès une solution concentrée d'oxalate de potasse, on filtre chaud et on lave le résidu avec de l'eau additionnée d'oxalate de potasse. On concentre le liquide filtré à 50 C.C., ce qui fait cristalliser la plus grande partie du cuivre sous forme d'aiguilles bleues d'oxalate double de cuivre et de potasse; on ajoute 2 volumes d'acide acétique à 80 pour 100 et l'on abandonne pendant quelque temps. On filtre alors, on lave le précipité avec un mélange à volumes égaux d'acide acétique, d'alcool et d'eau, on sèche, on chauffe au rouge faible dans un creuset de platine; on dissout le résidu dans l'acide sulfurique, et dans cette dissolution on précipite le cuivre électrolytiquement et on l'obtient ainsi exempt de zinc, de nickel de magnésium, etc.

Si avec l'arsenic il y a de l'antimoine en quantité notable, on mêle la substance en poudre fine ou le résidu de l'évaporation de la dissolution, avec environ quatre fois son poids de chlorhydrate d'ammoniaque, et l'on chauffe très modérément dans un creuset fermé. De cette façon on volatilise presque tout l'arsenic et l'antimoine et aussi beaucoup de perchlorure de fer. Dans le résidu on dosera alors le cuivre comme plus haut.

*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 390 et 391.

B. DIFFÉRENTES SORTES DE CUIVRE.

I. *Cuivre de cémentation.*

§ 262.

Depuis que l'on exploite sur une grande échelle les pyrites d'Espagne, qui contiennent du cuivre, surtout pour la fabrication de l'acide sulfurique et que des résidus on extrait le cuivre par cémentation, on rencontre fréquemment celui-ci dans le commerce, et comme il offre de grandes différences sous le rapport de la proportion de cuivre et de celle de l'humidité, il est souvent l'objet d'analyses.

Les espèces que l'on trouve dans l'industrie sont en général sous forme de poudre fine, homogène, tantôt rouge, avec 5 à 15 pour 100 d'humidité, ou bien noire et dans ce cas presque anhydre lorsque la précipitation n'a pas été faite par du fer forgé, mais par de la fonte, ou bien que le ciment a été déshydraté à une haute température. Mais parfois aussi c'est un mélange de poudre fine, demi-fine avec des morceaux de cuivre plus ou moins gros. Il faut dès lors traiter différemment les variétés homogènes et celles qui ne le sont pas, si l'on veut que l'analyse donne une idée exacte de la richesse moyenne.

1. *Cuivre de cémentation en masse pulvérulente homogène, rouge ou noire.*a. *Dosage de l'eau.*

On en sèche environ 75 gr. à 100° jusqu'à ce que le poids soit constant. L'emploi pour cela une petite boîte demi-cylindrique (fig. 228), en tôle de 16 centimètres de long, 40 millimètres de large et 22 millimètres de pro-



Fig. 228.

fondeur, munie d'un couvercle à coulisse (*). On l'introduit sans son couvercle dans un tube de cuivre un peu plus large, plongé dans un bain-marie de façon qu'il soit complètement enveloppée par l'eau bouillante ou par la vapeur d'eau. Au bout d'une heure on retire la boîte, on la ferme avec le couvercle, on laisse refroidir sous le dessiccateur, on pèse, on enlève de nouveau le couvercle et on replace dans le tube chauffé, et l'on s'assure au

(*) Ces petites boîtes peuvent encore servir pour tout autre sorte de minéraux, ou d'autres substances, dont il faut employer des poids un peu considérables pour avoir une moyenne exacte de la quantité d'humidité qu'ils renferment.

bout d'une heure si le poids n'a pas changé. Alors seulement le dosage est achevé.

b. Dosage du cuivre.

On traite environ 60 gr. soit du ciment séché à 100°, soit du ciment non desséché, si l'on veut faire marcher en même temps la dessiccation et la dissolution, par de l'acide chlorhydrique de densité 1,12 auquel on ajoute peu à peu, en chauffant, de l'acide azotique jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction : on étend d'eau et l'on filtre dans un ballon jaugé de deux litres, pesé. Le résidu insoluble, la plupart du temps charbonneux, est chauffé au rouge dans un courant d'air pour brûler tout ce qui est combustible, puis traité à chaud par l'acide chlorhydrique additionné d'acide azotique : on étend d'eau, on filtre dans la première solution ; on laisse refroidir on remplit le ballon jusqu'au trait de jauge ; on mélange entièrement et l'on pèse. Dans une portion mesurée de cette dissolution on dose le cuivre. La méthode que je vais décrire élimine tous les métaux étrangers, qui pourraient se trouver dans le produit et conduit à un résultat tout à fait satisfaisant. Bien entendu que l'on pourrait faire usage de l'un des procédés plus simples donnés au § 261, II. pour le dosage du cuivre ; mais il ne faut pas perdre de vue qu'il pourrait y avoir dans le ciment des impuretés (plomb, antimoine, fer, etc.), qui rendraient le dosage inexact.

α. On prend 50 C.C. de liquide avec une pipette, et on les introduit dans un petit tube léger, fermant avec un bouchon à l'émeri, pesé d'avance avec son bouchon ; puis on pèse de nouveau. Le poids de la solution donne seul des résultats exacts ; la mesure des volumes n'a que l'avantage de donner facilement et avec exactitude une partie déterminée du liquide pour faire l'analyse.

β. Dans un ballon de 400 à 500 C.C. on verse le contenu du tube pesé, qu'on lave bien avec de l'eau ; on ajoute 20 C.C. d'acide chlorhydrique de densité 1,12, on précipite à chaud avec de l'acide sulfhydrique, on sépare le précipité par filtration, on le lave avec de l'eau additionnée d'acide sulfhydrique et d'un peu d'acide acétique. Le lavage est fini quand le liquide ne donne plus, avec l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque, de sulfure de fer ou de coloration produite par une cause semblable.

γ. On met dans un vase de Bohême le précipité de sulfure de cuivre avec le filtre ; on ajoute 10 à 20 C.C. d'une dissolution de sulfure de sodium, environ 50 C.C. d'eau ; on chauffe cinq minutes, on étend avec 100 C.C. d'eau ; on filtre et on lave avec de l'eau additionnée d'un peu de sulfure de sodium. On acidifie avec de l'acide chlorhydrique le liquide filtré, réuni aux eaux de lavage, pour s'assurer que le soufre éliminé ne renferme pas de sulfure de cuivre, ce que l'on reconnaîtrait déjà à la couleur du précipité.

δ. On remet le sulfure de cuivre avec le filtre dans le vase de Bohême où il a déjà été traité par le sulfure de sodium ; on ajoute 20 C.C. d'acide azotique de densité 1,2 et 20 à 30 C.C. d'eau ; on chauffe jusqu'à la dissolution complète du sulfure de cuivre, on étend d'eau, on filtre dans un ballon et

on lave le filtre. On brûle avec précaution dans un creuset en porcelaine le filtre desséché; on chauffe le résidu avec un peu d'acide chlorhydrique et un peu d'acide azotique, on étend d'eau et l'on filtre dans la précédente dissolution. Si celle-ci se troublait par suite de la formation d'un peu de chlorure d'argent, il faudrait laisser déposer, puis filtrer. En général, cela n'est pas nécessaire. On ajoute alors au liquide resté clair, ou filtré, de l'ammoniaque jusqu'à réaction faiblement alcaline, puis du carbonate d'ammoniaque; on laisse reposer douze heures en chauffant un peu, on filtre, on acidifie le liquide filtré avec de l'acide acétique, on précipite à chaud par l'acide sulfhydrique, et l'on dose le cuivre à l'état de sulfure (page 281).

ε. Si le ciment de cuivre renfermait une proportion relativement forte de plomb, il serait préférable de l'éliminer d'abord en évaporant la portion pesée de la dissolution azotique avec un excès d'acide sulfurique étendu.

2. Cément de cuivre non homogène.

Si le ciment est formé de poudre fine, demi-fine avec des fragments de métal, le mélange ne suffit pas pour obtenir un échantillon moyen (*). Il faut dans ce cas, après avoir fait une détermination de l'humidité sur la totalité de l'essai, séparer dans celui-ci avec un tamis les différentes parties, peser chacune de celles-ci après l'avoir de nouveau séchée à 100°, puis prendre de chacune encore une certaine fraction, soit 1/10, pesée exactement et en faire la dissolution. Ainsi dans une analyse d'un cuivre de cémentation (*) j'ai trouvé qu'un essai de 4358^{gr},7 était formé de 3197^{gr},5 de poudre fine, 747 gr. de poudre demi-fine et 414^{gr},2 de fragments de cuivre. On pesa alors 1/10 de chaque partie et l'ensemble pesant 455^{gr},87 fut dissous dans l'acide azotique et donna 7845^{gr},3 de dissolution, dont une partie aliquote servit à doser le cuivre.

II. Cuivre d'œuvre, cuivre raffiné.

§ 263.

Si pour le cuivre de cémentation il suffit de doser le cuivre, pour le métal raffiné il faut doser tous les éléments. Une pareille analyse est d'autant plus difficile que dans ce cuivre il y a beaucoup d'éléments étrangers, la plupart du temps en minime quantité et en outre pour être éclairé sur la valeur du cuivre, il ne suffit pas de connaître la nature et la proportion de ces éléments, mais il faut encore savoir dans quelle forme de combinaisons ils sont engagés.

Les éléments étrangers que l'on trouve ou qui peuvent se trouver dans le cuivre sont les suivants : argent, or, arsenic, antimoine, étain, bismuth, plomb, fer, cobalt, nickel, zinc, soufre, phosphore et oxygène.

Je vais d'abord décrire deux méthodes propres à déterminer quantitativement ces éléments, dont l'ensemble ne représente environ que 0,5 à 1,0

(*) Fresenius. *Zetsch. f. analyt. Chem.* XV. 65.

p. 100, puis j'indiquerai les essais qui servent à fixer sous quelle forme sont contenues ces substances étrangères.

a. Première méthode, dans laquelle on ne fait pas usage de la précipitation électrolytique du cuivre (*).

1. On traite 100 gr. de cuivre, parfaitement nettoyé, par de l'acide azotique tout à fait pur de densité 1,20, et en quantité suffisante pour tout dissoudre. — Si l'on a de la tournure de cuivre on ajoutera de l'eau. On fait agir l'acide jusqu'à ce que, même en chauffant, il ne se produise plus d'action, puis on étend d'eau, on filtre et on lave le résidu insoluble. On rassemble le liquide filtré dans un ballon jaugeé de deux litres, que l'on a pesé, on remplit jusqu'au trait de jauge et l'on mélange.

2. Avec la fiole à jet on fait passer le résidu dans une capsule en porcelaine, on ajoute les cendres du filtre, on évapore à siccité, on met le tout dans un creuset de porcelaine, on détache les parcelles adhérentes en frottant avec un peu de carbonate de soude, que l'on met aussi dans le creuset, on ajoute du foie de soufre, on fond en empêchant l'accès de l'air; après refroidissement on traite par l'eau, on sépare par filtration la dissolution jaune du résidu insoluble noir et on lave celui-ci.

3. Le résidu noir obtenu en 2., ainsi que les cendres du petit filtre, sont chauffés avec de l'acide azotique modérément étendu : on filtre, on lave, on incinère le filtre, on en chauffe les cendres avec de l'acide azotique, on étend d'eau, on filtre, on réunit ce liquide filtré à la première dissolution obtenue, on incinère le filtre et l'on conserve les cendres du filtre qui peuvent contenir une partie de l'or. On ajoute à la dissolution un peu d'acide chlorhydrique. S'il se forme un précipité de chlorure d'argent on le laisse déposer, on filtre et l'on transforme pour la pesée, le chlorure d'argent en argent métallique, dont on essaye la pureté. La dissolution restée limpide ou celle qu'on a séparée par filtration du chlorure d'argent est évaporée avec de l'acide sulfurique pour séparer le plomb : dans le liquide filtré, s'il y en a, on précipite le cuivre et le bismuth avec l'acide sulfhydrique et dans le liquide filtré, on précipite avec le sulphydrate d'ammoniaque les métaux du quatrième groupe.

4. On précipite avec de l'acide chlorhydrique la solution obtenue avec le foie de soufre; on traite par l'acide chlorhydrique bromé le précipité mélangé de beaucoup de soufre avec le filtre, jusqu'à ce que tout ce qui est soluble soit dissous, on filtre, on lave, on enlève avec l'ammoniaque le brome qui pourrait rester libre, on acidifie avec l'acide chlorhydrique, on précipite à 70° avec l'acide sulfhydrique, on sépare par filtration les sulfures métalliques, on les dissout dans du sulphydrate d'ammoniaque faiblement jaune, on filtre, on évapore à siccité la dissolution dans un creuset de porcelaine, on oxyde le résidu avec précaution au moyen de l'acide azotique fumant, on évapore à siccité, on ajoute de l'hydrate de soude et un peu d'azotate de soude, on fond et on opère la séparation de l'antimoine, de l'étain et de l'arsenic, dans le cas où ils se trouvent tous réunis, par le

(*) Voir le travail de Fresenius dans le *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XXI, 229.

procédé de *H. Rose* donné à la page 545 (201). On incinère, après lavage, les petits filtres à travers lesquels on a filtré la dissolution des sulfures métalliques dans le sullhydrate d'ammoniaque et la dissolution de l'antimoniate de soude opérée par l'acide chlorhydrique et l'acide tartrique : on traite ensuite par l'eau régale ces cendres auxquelles on a ajouté celles conservées plus haut. On étend d'eau, on filtre, on évapore avec de l'acide chlorhydrique pour chasser l'acide azotique et l'on précipite l'or par le protochlorure de fer dans le liquide suffisamment concentré.

S'il n'y a pas d'étain, il vaudra mieux séparer dans la dissolution obtenue avec l'acide chlorhydrique bromé, et débarrassée de l'excès de brome par l'ammoniaque, l'*antimoine* et l'*arsenic* d'après la méthode de *Bunsen* (pages 961 et 962) ; mais il faudra s'assurer que les sulfures métalliques ne renferment pas d'or.

5. Dans environ 20 gr. de la dissolution préparée en 1., on dosera le *cuivre* d'après le procédé employé pour le cuivre de cémentation (page 1012, b.).

6. Dans un litre du liquide préparé en 1. et représentant 50 gr. de cuivre à analyser, on ajoute 4 gouttes d'acide chlorhydrique. Si cela produit un trouble ou un précipité de chlorure d'argent, on laisse déposer à chaud et l'on examine avec une nouvelle goutte d'acide chlorhydrique si tout l'argent est précipité. S'il se forme un nouveau trouble on versera encore une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique, mais il faut éviter d'en mettre un excès. Pour la pesée on transforme le chlorure d'argent en *argent* métallique. On double la quantité trouvée, on y ajoute celle déjà obtenue en 3. et on a la proportion d'argent pour cent.

7. On verse dans une capsule en porcelaine la dissolution restée limpide après addition d'acide chlorhydrique ou celle séparée par filtration du chlorure d'argent, on ajoute avec précaution 85 gr. d'acide sulfurique concentré pur, préalablement étendu d'eau, on évapore jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit chassé, on ajoute de l'eau, on chauffe pour redissoudre tout le sulfate de cuivre, on filtre dans un ballon jaugé de 2 litres, on lave le sulfate de plomb qui reste non dissous d'abord avec de l'eau contenant de l'acide sulfurique, puis avec de l'alcool (que l'on conservera à part), on le pèse et l'on essaye sa pureté en le faisant bouillir dans une dissolution d'acétate d'ammoniaque additionnée d'un peu d'ammoniaque libre. Si, après avoir fait bouillir suffisamment longtemps, il restait un résidu insoluble, il faudrait le retrancher du sulfate de plomb et en étudier la nature.

8. La dissolution séparée du sulfate de plomb, obtenue en 7., est amenée à occuper 2 litres, bien mélangée, et partagée en quatre portions de un demi-litre (*), versée chacune dans un ballon de 1 litre et demi. On étend avec environ 1 demi-litre d'eau dans chaque ballon, on ajoute 50 C.C. d'acide chlorhydrique de densité 1,12, on chauffe environ à 70° et l'on précipite le cuivre, etc., avec l'hydrogène sulfuré. Après refroidissement on verse dans un flacon à l'émeri d'environ 6 litres et pesé, le contenu des quatre ballons, on lave ceux-ci à plusieurs reprises avec de l'eau chargée

(*) Je conseille de mesurer exactement le liquide que l'on met dans chaque ballon afin que tout ce long travail ne soit pas perdu si par hasard un des ballons venait à se briser ou à se renverser.

d'acide sulfhydrique, de façon que tout passe bien dans le grand flacon ; on mélange intimement et l'on pèse le flacon. Si du poids total on retranche celui du ballon vide et celui du sulfure de cuivre, calculé d'après la quantité de cuivre déjà trouvée, on aura le poids de la dissolution contenue dans le flacon. Après dépôt on retire le plus que l'on peut de la dissolution limpide, on pèse le flacon avec le précipité et le reste du liquide et l'on a la quantité du liquide décanté : on le filtre, on l'évapore dans une capsule en porcelaine, jusqu'à ce que la plus grande partie de l'acide sulfurique ait été chassée ; on chauffe à la fin avec un peu d'acide azotique, on ajoute de l'ammoniaque, on filtre, on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, on précipite de nouveau avec l'ammoniaque et dans le précipité on détermine le *fer*, s'il y en a, d'après la page 487 (77.). Dans le liquide filtré, après avoir ajouté de l'acétate d'ammoniaque et avoir acidulé ensuite avec de l'acide acétique, on précipite le *nickel*, le *cobalt*, et le *zinc*, qu'il faudra séparer et doser comme il est dit aux pages 906 et 907 et 879. Comme les quantités de fer, de nickel, de cobalt et de zinc ainsi obtenues ne proviennent que d'une portion de la liqueur séparée du sulfure de cuivre, il faudra les rapporter à la totalité de la dissolution.

9. Au précipité ainsi qu'au reste de la dissolution, qui sont dans le grand flacon, on ajoute de la lessive de potasse ou de soude, jusqu'à forte réaction alcaline, puis une dissolution de sulfure de potassium ou de sodium, contenant un peu de bisulfure alcalin, en quantité suffisante pour être certain que tout le sulfure d'antimoine et le sulfure d'arsenic sont dissous et l'on chauffe doucement et assez longtemps. On étend d'eau fortement, on mélange, on pèse et on soutire autant de liquide clair que l'on peut, on pèse le flacon avec le précipité et le reste de la dissolution et l'on a encore de cette façon la quantité de liquide soutiré. On le filtre, on l'acidule avec de l'acide chlorhydrique et on laisse déposer. D'après ce qui est indiqué en 8., on peut facilement calculer la proportion du cuivre d'où proviennent les sulfures métalliques du sixième groupe, précipités de la dissolution par les sulfures alcalins. Comme ces sulfures du sixième groupe sont mélangés avec beaucoup de soufre, on sépare le précipité par filtration après dépôt, on le lave, on le traite encore humide par de l'acide chlorhydrique bromé, on étend d'eau, on filtre, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce que la dissolution soit incolore, puis de l'acide chlorhydrique, après avoir chauffé doucement et pendant longtemps. Alors dans la dissolution limpide on précipite les métaux du sixième groupe avec l'acide sulfhydrique et on les sépare comme il est indiqué en 4. Il faut encore ici rapporter au tout ce que l'on obtient avec une partie seulement de la substance à étudier.

10. Sur le filtre à travers lequel on a fait passer le liquide soutiré au n° 9, on rassemble le précipité de sulfure de cuivre séparé déjà de la majeure partie du liquide contenant les sulfures alcalins ; on le lave avec de l'eau contenant du sulfure de potassium ou de sodium, on le dissout dans de l'acide chlorhydrique additionné d'acide azotique, on filtre, on évapore à siccité au bain-marie après addition d'un excès d'acide chlorhydrique ; on reprend la masse saline par l'eau et on filtre après avoir laissé reposer assez longtemps. On redissout dans l'acide chlorhydrique le résidu inso-

luble, qui renferme tout le bismuth sous forme de chlorure basique; on ajoute de la lessive de potasse jusqu'à réaction alcaline, puis du cyanure de potassium en excès et du sulfure de potassium. Le *bismuth* se précipite à l'état de sulfure, tandis que le cuivre qui y est encore mélangé reste dissous. Comme le sulfure de bismuth peut renfermer un peu de sulfure de nickel, on le redissout dans l'acide azotique, on précipite la dissolution étendue par l'acide sulfhydrique et l'on pèse le sulfure de bismuth, maintenant pur, soit tel quel (page 289, 3.), soit après l'avoir transformé en oxyde.

11. A 400 C.C. de la dissolution préparée en 1., correspondant à 20 gr. de cuivre, on ajoute de l'ammoniaque de façon à neutraliser la plus grande partie de l'acide azotique libre, puis quelques gouttes d'une solution d'azotate de baryte et on abandonne longtemps dans un lieu chaud. Si le cuivre contient quelque peu d'acide sulfureux (le soufre se rencontre parfois à cet état dans le cuivre, *Hampe* *), il se produit un précipité de sulfate de baryte qu'il faudra séparer par filtration et peser. Cependant on ne pourrait pas de cette façon trouver des traces d'acide sulfureux parce que le sulfate de baryte n'est pas tout à fait insoluble dans une dissolution d'azotate de cuivre. Il faut dans ce cas chauffer le cuivre (30 à 40 gr.) dans un courant de gaz chlore pur et sec (*Hampe* **) et chercher l'acide sulfurique dans les produits volatils. On place le cuivre dans un tube en verre de Bohême difficilement fusible, qui vers l'extrémité de sortie est d'abord recourbé vers le bas, puis une seconde fois redressé vers le haut par une seconde courbure. Le tube est légèrement incliné à l'extrémité de sortie. A celle-ci on adapte un tube à boules de *Peligo*t, puis un second à la suite. Il faut, pour monter l'appareil, ne pas employer du tout de caoutchouc vulcanisé. Les tubes de *Peligo*t sont en partie remplis d'eau, saturée de chlore avant l'expérience. Le gaz doit être pur et sec et pour cela on le lave bien et on le fait passer sur du chlorure de calcium. L'appareil monté, on chauffe un peu le cuivre. Il s'unit au chlore avec dégagement de lumière et forme du protochlorure qui se rassemble dans la partie recourbée du tube. Lorsqu'il ne reste plus qu'un peu de cuivre on chauffe de nouveau le tube et l'on modère le courant gazeux. A la fin on réunit le contenu des récipients, on chauffe pour chasser le chlore et l'on dose l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum.

Voir au n° 13 une autre méthode pour doser l'acide sulfureux dans le cuivre raffiné.

12. On évapore à plusieurs reprises 400 C.C. de la solution du n° 1 avec de l'acide chlorhydrique pour chasser l'acide azotique, on étend avec 1200 C.C. d'eau, on précipite à 70° avec de l'acide sulfhydrique, on verse le tout dans un flacon d'environ deux litres et pesé, on lave, on mélange et on pèse. On laisse déposer, on soutire autant de liquide que l'on peut, on pèse le flacon avec le précipité et le reste du liquide et l'on obtient ainsi à quelle quantité du cuivre correspond la dissolution soutirée (8.). On filtre, on évapore jusqu'à un faible volume en ajoutant de l'acide azotique à

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 222.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 215.

plusieurs reprises et dans le résidu on dose, suivant la page 340, β . l'acide phosphorique qu'il pourrait y avoir et qui proviendrait du *phosphore* renfermé dans le cuivre.

13. Pour doser dans le cuivre d'œuvre, etc., l'oxygène qui s'y trouve, oxygène que *Hampe* a démontré y être partie combiné au cuivre à l'état de protoxyde, partie avec les autres métaux en oxydes ou en acides et partie enfin avec le soufre sous forme d'acide sulfureux, on se sert de la méthode suivante indiquée par *Hampe* (*) et qui, en prenant toutes les précautions indiquées et seulement alors, donne de très exacts résultats.

Avec une lime anglaise pas trop grosse on réduit le cuivre parfaitement poli en limaille, que l'on passe à travers un tamis de crins : on enlève avec un aimant les parcelles de fer, et l'on fait bouillir la limaille de cuivre avec une lessive de potasse étendue, ce qui élimine les traces de matières grasses par dissolution et les filaments de papier par décantation. On lave complètement le cuivre ainsi purifié et on le sèche promptement.

Le dosage de l'oxygène se fait par la perte de poids que subit la poudre de cuivre chauffée au rouge dans un courant d'hydrogène. La réduction se fait dans un tube à boule en verre de Bohême étiré aux deux extrémités. On le chauffe d'abord dans un courant d'air sec dans lequel on le laisse refroidir : on ferme aussitôt les deux extrémités avec des bouts de tubes en caoutchouc fermés eux-mêmes par des morceaux de baguettes en verre; on pèse, on introduit dans la boule la poudre de cuivre (environ 50 gr.) et l'on pèse de nouveau. On fait alors passer dans le tube un courant continu d'acide carbonique sec et pur. Ce gaz est produit dans un appareil continu par l'action de l'acide chlorhydrique sur le marbre (*). On fait marcher l'appareil à dégagement au moins 2 heures avant de s'en servir et pour purifier et dessécher l'acide carbonique on le fait d'abord passer dans une dissolution de bicarbonate de soude, puis dans un tube contenant de ce sel en morceau, dans un flacon couvert renfermant de l'azotate d'argent dissous, un tube rempli de pierre ponce imprégnée de la même dissolution, un flacon d'acide sulfurique concentré et enfin un tube plein de chlorure de calcium poreux. Lorsque l'acide carbonique a passé pendant environ 5 minutes dans le tube à boule contenant le cuivre, on chauffe doucement celui-ci pour chasser toute trace d'humidité : il ne faut pas que pendant cette période il se dégage de produits empyreumatiques. Il faut aussi éviter de chauffer trop fortement le cuivre, parce qu'avec les cuivres renfermant des arsénates il pourrait se produire une efflorescence d'acide arsénieux.

Après refroidissement dans le courant d'acide carbonique, on remplace celui-ci par de l'air sec, on ferme le tube et on le pèse. La différence entre ce poids et le précédent ne doit pas dépasser quelques milligrammes. On fait alors passer sur le cuivre un courant très lent d'hydrogène pur, en chauffant tout d'abord très peu et lentement on élève la température jusqu'au rouge, température que l'on maintient environ un quart

(*) Suivant *A. Bernhsen (Zeitschr. f. analyt. Chem., XXI, 65)* on élimine l'air contenu dans le marbre, en couvrant les morceaux d'eau dans un flacon à parois épaisses et en faisant ensuite le vide dans ce flacon avec une pompe à air ou tout autre pompe pneumatique.

d'heure. Pendant l'opération il se forme de l'eau et lorsqu'on opère sur des cuivres impurs, on a dans la partie supérieure de la boule et aussi derrière elle un sublimé noir soit d'arsenic, d'antimoine ou de plomb. Il faut pour cette raison que le tube qui suit la boule soit assez long pour que dans aucun cas une partie du sublimé puisse sortir de l'appareil.

Les cuivres, qui contiennent de l'acide sulfureux, dégagent avec la vapeur d'eau un peu d'acide sulfhydrique, dont il faut mesurer la quantité. Pour cela on fait passer le gaz qui sort de l'appareil dans une dissolution alcaline d'oxyde de plomb, ou aussi dans de l'acide chlorhydrique bromé et on dose (*) comme il est dit à la page 938.

Lorsque le cuivre est complètement refroidi dans le courant d'hydrogène, et que l'on a remplacé ce gaz par de l'air sec, on ferme le tube et on le pèse. La perte de poids, diminuée du poids du soufre parti sous forme d'acide sulfhydrique, donne la quantité d'oxygène.

b. Seconde méthode dans laquelle le cuivre est précipité électrolytiquement, suivant *Hampe* (**).

1. Pour l'analyse principale on prend des morceaux de cuivre bien brillants enlevés au ciseau et on en pèse deux portions, chacune de 25 gr. On les traite à une douce chaleur dans un vase de Bohême avec un mélange de 176 à 180 C.C. d'acide azotique de densité 1,2 et 200 C.C. d'eau. Lorsque tout est dissous, on évapore à siccité au bain-marie chaque liquide, sans préalablement enlever par filtration le résidu insoluble, qui pourrait parfois rester, mais en ayant ajouté 25 C.C. d'acide sulfurique concentré pur étendu d'eau : on chauffe ensuite plus fort de façon à chasser tout l'acide sulfurique libre. On couvre avec une capsule en verre chaque capsule bien refroidie, on ajoute avec précaution 20 C.C. d'acide azotique de densité 1,2 puis peu à peu 350 C.C. d'eau. Lorsque tout le sulfate de cuivre est dissous, on ajoute de l'acide chlorhydrique titré (1 C.C. = 0,001 gr. d'argent) en quantité exactement mesurée, juste pour précipiter tout l'argent qui peut se trouver dans le cuivre et dont on connaît déjà la proportion par une coupellation antérieure (pages 977 et 978). On laisse reposer 24 heures, puis à travers de petits filtres on sépare les précipités formés de sulfate de plomb, chlorure d'argent, acide antimonique, parfois des antimoniates : puis on lave parfaitement les vases et les filtres. Nous désignerons les précipités par I, *a* et *b*. On lave ensuite les vases avec de l'acide chlorhydrique concentré chaud pour enlever plus sûrement les parcelles d'acide antimonique adhérentes aux parois. On réunit ces deux dissolutions, on étend d'eau, on précipite par l'acide sulfhydrique et l'on met de côté provisoirement ce liquide avec le précipité de sulfure d'antimoine, etc., que nous désignerons par II.

2. Les deux dissolutions de cuivre obtenues en 1, ainsi que les eaux de lavage, formant chacune de 400 à 450 C.C., sont mises séparées dans des

(*) Dans les analyses faites par *Hampe* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 226) les quantités de soufre ainsi trouvées s'accordent parfaitement avec les résultats obtenus en chauffant le cuivre dans un courant de chlore.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 180.

cylindres en verre de 9,5 centimètres de diamètre et 15 centimètres de hauteur, et l'on y précipite le cuivre électrolytiquement (page 1004). Le courant doit être d'une intensité telle qu'en 30 minutes il dégage 150 C.C. de gaz de la pile dans de l'acide sulfurique étendu (1 : 22). Il est important que l'intensité soit maintenue à peu près constante. La précipitation du cuivre dans une des dissolutions exige environ 72 heures. Lorsque le liquide est devenu incolore ou presque incolore, et que, en plongeant un peu plus le cône de platine dans le liquide, il ne se dépose plus par l'action ultérieure du courant qu'une pellicule de cuivre, on fait couler le liquide, sans interrompre le courant dans un ballon d'environ 4 litres et on lave jusqu'à ce que tout dégagement de gaz ait cessé au pôle positif et que le liquide ne soit plus du tout acide. On interrompt maintenant le courant, on plonge le cône recouvert du cuivre déposé d'abord dans de l'eau, puis dans de l'alcool, on sèche promptement (le mieux en le suspendant dans le courant d'air chaud, qui s'élève au-dessus d'une grande capsule en argent ou en platine chauffée) et l'on pèse le *cuivre*. Ces deux dosages faits simultanément doivent se contrôler. Si le cuivre a une couleur pure et claire, c'est un indice certain qu'il n'y a pas eu d'antimoine et d'arsenic précipité avec lui, ce qui arriverait si on laissait le courant continuer à agir sur la dissolution après la précipitation complète du cuivre. Il faut garder le cuivre pour s'assurer qu'il ne contient pas de bismuth (p. 1022, 8.).

3. À l'aide de la fiole à jet on lave les siphons, dont on s'est servi en 2., et les spirales de platine avec de l'eau que l'on recueille dans les grands ballons; on dissout les petites quantités de peroxyde de plomb adhérent aux spirales de platine dans de l'acide chlorhydrique chaud, en réunissant ces liquides dans une seule et même capsule en porcelaine: on évapore à siccité avec de l'acide sulfurique cette dissolution qui renferme aussi un peu de chlorure de platine, on chauffe le résidu au rouge, on dissout le sulfate de plomb dans l'acide chlorhydrique chaud, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, puis de l'acide azotique de façon que ce soit tout juste acide, on précipite par l'hydrogène sulfuré, et l'on met de côté le liquide avec le précipité que nous désignerons par III.

4. On fait bouillir dans leurs ballons respectifs les liquides préparés en 2., on les réunit dans une capsule en porcelaine et on évapore d'abord au bain-marie: à la fin on chauffe plus fortement de façon à volatiliser presque complètement l'acide sulfurique libre et à ne laisser dans la capsule que quelques gouttes de liquide. Après refroidissement on verse de l'acide chlorhydrique concentré, on chauffe, on étend d'eau, on sépare par filtration la petite quantité de silice qui provient des parois des vases; on sature avec de l'acide sulfhydrique, on laisse reposer 24 heures à 75°, on renouvelle la saturation avec le gaz sulfuré et on laisse évaporer l'excès à une douce chaleur pour être certain de la précipitation complète de tout l'arsenic. Maintenant sur un petit filtre convenable on sépare du liquide électrolysé: a.) le précipité de sulfure de plomb III (voir 3.), b.) le précipité de sulfure d'antimoine, etc. II (voir 1.) et enfin c.) — après avoir mis de côté les liquides séparés par filtration d'avec III et II. — le précipité formé par l'acide sulfhydrique.

On lave bien ce précipité, sans le sécher : appelons-le IV. Quant au liquide on le chauffe jusqu'à ce que tout l'hydrogène sulfuré soit chassé, on le fait bouillir avec un peu d'acide azotique et l'on y verse de l'ammoniaque en excès. S'il se forme un précipité d'hydrate de peroxyde de fer, on le redissout dans l'acide chlorhydrique, on le précipite de nouveau par l'ammoniaque, on pèse le peroxyde de fer et l'on contrôle par une analyse volumétrique, ce dosage en poids du *fer*. Dans la dissolution ammoniacale on précipite électrolytiquement le *nickel* et le *cobalt* (page 910) et on les sépare par l'azotite de potasse (page 495. 9).

5. On sépare aussi complètement que possible des filtres les précipités 1. a. et b. (voir 1.), que l'on réunira, on les traite dans un creuset en porcelaine par de l'acide azotique fumant, on évapore à siccité, on ajoute un peu d'azotate d'ammoniaque pour décomposer complètement les matières organiques, on chauffe avec précaution. Après refroidissement on fond le contenu du creuset avec trois fois son poids environ de carbonate de soude et de soufre en évitant autant que possible l'accès de l'air. On laisse la masse fondue se délayer complètement dans l'eau, on filtre la dissolution jaune et chaude à travers le filtre qui renferme le précipité IV encore humide (voir 4.) et on lave d'abord avec une dissolution de sulfure de potassium, puis avec une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré. Le liquide filtré renferme tout l'*arsenic*, l'*antimoine* et l'*étain* (et aussi des traces d'*or*) sous forme de sulfosels et le précipité (V) tout le plomb, l'*argent* et parfois des parties de bismuth et de cuivre.

6. On précipite avec de l'acide sulfurique étendu la dissolution des sulfosels obtenue en 5., on filtre, on redissout le précipité dans du sulfure d'ammonium fraîchement préparé et l'on évapore la dissolution à siccité. Si maintenant il n'y a que de l'*antimoine* et de l'*arsenic*, on chauffe le résidu avec de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse, on ajoute de l'acide tartrique, puis de l'ammoniaque, on filtre, on reprécipite l'acide arsénique avec la mixture magnésienne, on filtre après avoir laissé déposer longtemps, on dissout dans l'acide chlorhydrique, on reprécipite par l'ammoniaque et l'on pèse l'arséniate ammoniaco-magnésien (page 311. 2.); ou bien on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on précipite l'*arsenic* par l'hydrogène sulfuré, on dose la magnésie (page 202. 2.) dans le liquide filtré préalablement concentré et du poids de la magnésie on conclut la quantité d'acide arsénique. *Hampe* emploie surtout ce dernier procédé lorsque la quantité d'*arsenic* est un peu notable. On acidule le liquide séparé par filtration de l'arséniate magnésien, on précipite l'*antimoine* par l'acide sulfhydrique et on dose l'*antimoine* sous forme d'antimoniate d'*antimoine* (page 299) lorsqu'il y en a peu, et de sulfure anhydre lorsqu'il y en a une assez forte proportion (p. 299). S'il y avait aussi de l'*étain* (cas que *Hampe* ne considère pas d'une façon spéciale), il faudrait évaporer à siccité la dissolution dans le sulfhydrate d'ammoniaque des trois sulfures métalliques, oxyder le résidu avec de l'acide azotique fumant et séparer l'*antimoine*, l'*étain* et l'*arsenic* suivant la méthode donnée à la page 543. a.

7. On dissout le précipité V, obtenu en 5, dans un entonnoir fermé dans de l'acide azotique chaud, modérément étendu, que l'on fait passer

à plusieurs reprises à travers le filtre, on lave, on sèche, on incinère le filtre, dont on ajoute les cendres à la solution azotique, on fait bouillir, on filtre et l'on précipite, dans le cas où il y aurait peu de bismuth, l'*argent* par l'acide chlorhydrique; on dose le *plomb* en évaporant avec de l'acide sulfurique et enfin dans le liquide filtré on sépare le cuivre d'avec le *bismuth* par le carbonate d'ammoniaque. S'il y a passablement de bismuth, on neutralise la solution azotique avec du carbonate de soude, on ajoute du cyanure de potassium en excès, on sépare par filtration le précipité qui renferme l'oxyde de plomb et celui de bismuth : dans le liquide filtré on précipite l'*argent* à l'état de cyanure en acidifiant avec précaution avec de l'acide azotique (page 253. 3.); on évapore le liquide filtré à siccité avec de l'acide sulfurique pour décomposer les composés cyanogénés et l'on précipite le cuivre de sa solution chlorhydrique à l'état de sulfure. Quant au mélange d'oxyde de plomb et de bismuth on le dissout dans l'acide chlorhydrique chaud, on évapore à faible résidu que l'on verse dans beaucoup d'eau. Au bout de 24 heures on recueille sur un filtre le précipité de chlorure basique de bismuth qui renferme tout le bismuth : on le dissout dans l'acide azotique, on précipite le *bismuth* avec le carbonate d'ammoniaque, on fait bouillir, on filtre au bout de 24 heures et l'on dose le *bismuth* sous forme d'oxyde (page 286. 1. a.). Dans le liquide filtré qui renferme le *plomb*, on précipite celui-ci par le sulfhydrate d'ammoniaque et l'on transforme le sulfure de plomb en sulfate.

8. Le bismuth dosé de 7. est celui qui se trouve dans le résidu du traitement du cuivre par l'acide azotique : mais le *bismuth* passé dans la solution azotique se trouve dans le cuivre précipité électrolytiquement et il faut l'y doser. A cet effet on dissout ce cuivre dans l'acide azotique (pour 50 gr. de cuivre il faut environ 350 C.C. d'acide de densité 1,2) et l'on fait bouillir la dissolution dans un grand ballon en ajoutant un grand excès d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit chassé. On évapore au bain-marie dans une capsule en porcelaine pour éliminer l'excès d'acide chlorhydrique et l'on continue jusqu'à ce que le résidu ait pris une couleur brune : on verse alors dans une grande quantité d'eau bouillante. Tout le bismuth se précipite à l'état de chlorure basique avec un peu de sel de cuivre basique. On filtre au bout de 24 heures et l'on sépare les deux métaux soit directement, soit en les précipitant encore une fois de leur solution chlorhydrique par une dissolution de carbonate d'ammoniaque.

9. J'ai déjà indiqué plus haut (pages 1016 et 1017) les méthodes employées par *Hampe* pour doser le *soufre* et l'*oxygène total*. Quant au *phosphore*, *Hampe* n'en parle pas.

c. Détermination de la forme sous laquelle les métaux étrangers se trouvent dans le cuivre (suivant *Hampe* *).

On admettait autrefois que, dans le cuivre, les métaux étrangers y étaient à l'état métallique. Mais on sait maintenant qu'ils y sont en partie sous la

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 188.

forme d'oxydes ou d'acides. C'est *Fleitmann* (*) qui, à propos d'un travail de *Reischauer* (**), a le premier appelé l'attention sur ce fait. *Hampe* (***) en a fait l'objet d'une étude importante et a indiqué les méthodes qui permettent de savoir sous quelle forme se trouvent les métaux étrangers dans le cuivre. Il faut pour cela faire deux séries d'expériences, savoir l'analyse quantitative des résidus que l'on obtient :

1. En traitant le cuivre par l'acide azotique.
2. En traitant le cuivre par l'azotate d'argent.

En outre il faut connaître la quantité d'oxygène contenu dans le cuivre, savoir la quantité totale et la proportion unie au cuivre à l'état de protoxyde.

Je me contente ici d'indiquer la manière d'opérer, renvoyant au travail original de *Hampe* pour les raisons qui font agir ainsi.

1. Dans un ballon d'environ 10 litres on traite à une douce chaleur 500 gr. de morceaux de cuivre, bien nettoyés à la lime, par un mélange de 4 litres d'eau et 2,5 litres d'acide azotique de densité 1,2. Lorsque tout le cuivre a disparu, on laisse déposer, on décante d'abord le liquide limpide dans un autre vase et avec la fiole à jet, on fait passer le précipité, dans un vase de Bohême, on le lave par décantation, mais on jette sur un petit filtre le liquide décanté en évitant soigneusement toute perte. On réunit avec la fiole à jet le contenu du filtre avec le résidu resté insoluble, on fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'acide azotique concentré, ce qui dissout encore un peu de cuivre, avec de l'eau de chlore on enlève le peu d'or qui pourrait se trouver dans le résidu et on le débarrasse du chlorure d'argent par digestion répétée avec de l'ammoniaque. Comme le résidu, outre des antimonates, peut renfermer de l'hydrate d'acide antimonique provenant de l'antimoine métallique contenu dans le cuivre, on traite, pour enlever l'acide antimonique hydraté, par de l'acide chlorhydrique chaud, assez concentré, et dans lequel on a dissous de l'acide tartrique et on le fait agir jusqu'à ce que le liquide filtré essayé par l'acide sulfhydrique ne donne plus trace d'antimoine. Le résidu ainsi traité et complètement lavé est enfin rassemblé sur un filtre séché à 100° et on le pèse. On le fait tomber autant qu'on peut dans un creuset en porcelaine, on pèse de nouveau le filtre avec les parcelles qui y restent adhérentes. et l'on a ainsi la quantité du résidu qui va servir à une analyse ultérieure. Cette quantité est fondue avec trois fois son poids d'un mélange de parties égales de carbonate de soude et de soufre : on traite la masse fondue par de l'eau, on filtre et dans le liquide on mesure l'antimoine et éventuellement l'arsenic et l'étain suivant les méthodes du § 263. b. Quant au résidu on le dissout dans l'acide azotique, on sépare la silice en évaporant et reprenant le résidu par l'acide azotique, on précipite la dissolution par l'acide sulfhydrique, on redissout le précipité dans l'acide azotique, on évapore presque à siccité la dissolution avec de l'acide chlo-

(*) *Dingler. Polytechn. Journ.* CLXXV. 52.

(**) *idem.* CLXXIII. 496. -- *Journ. f. prakt. Chem.*, XCI. 508.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 188.

hydrique et l'on étend de beaucoup d'eau. On dissout dans l'acide azotique le précipité de chlorure basique de bismuth, on précipite avec le carbonate d'ammoniaque et l'on dose le bismuth à l'état d'oxyde. Quant au *plomb*, au *cuivre*, au *nickel*, au *cobalt* et au *fer* on les détermine suivant les méthodes du § 263. b.

Dans les analyses du cuivre de Oker faites par *Hampe*, le résidu, insoluble dans l'acide azotique, contenait environ 75 pour 100 d'antimoniates de bismuth ($\text{BiO}^3, 3\text{ShO}^3$) et le reste était des antimoniates de plomb, de protoxyde de cuivre, d'oxyde de fer, de protoxyde de cobalt et de protoxyde de nickel. La petite quantité de silice trouvée provenait très probablement des vases. Quant à prouver que les antimoniates sont bien réellement contenus dans le cuivre et ne sont pas le résultat de l'action de l'acide azotique, *Hampe* le fait avec les diverses sortes de cuivre qu'il a analysées en chauffant 50 gr. à fusion dans un courant d'hydrogène et en dissolvant le cuivre restant dans l'acide azotique. Il se dissout alors complètement, sauf quelques traces d'or. Il faudra faire le même essai dans toute analyse de cuivre, si l'on veut avoir quelque certitude sur la forme de combinaison des métaux étrangers.

2. Pour beaucoup de métaux, surtout pour l'arsenic, le plomb et le fer, l'expérience indiquée en 1. ne suffit pas pour savoir s'ils sont dans le cuivre à l'état métallique ou sous forme d'oxyde ou même de sels. Il faut compléter de la façon suivante ce qui est dit en 1. :

On prend 8 à 10 gr. de cuivre sous forme de lame mince laminée; il est moins bon de prendre de la limaille (celle-ci du reste devrait être débarrassée à l'aide d'un aimant du fer qui y est mécaniquement mélangé et dégraissée par ébullition avec une lessive de potasse étendue). On verse sur le métal 100 à 150 fois son poids d'eau distillée dans laquelle on a dissous de l'azotate d'argent *tout à fait pur* et neutre, et en quantité un peu plus que suffisante pour être décomposé complètement par le cuivre, on remue longtemps, jusqu'à ce qu'on ne distingue plus de parcelles de cuivre, et on renouvelle l'agitation de temps en temps pendant 24 heures. On filtre, on lave complètement par succion, on sèche, on enlève du filtre que l'on incinère, on ajoute les cendres du précipité, on traite par l'acide azotique, on sépare par filtration une poudre insoluble qui reste quelquefois, et l'on précipite l'argent par l'acide chlorhydrique en évitant d'en mettre un excès notable. On étend d'eau, on décante, on filtre, on évapore le liquide filtré à petit reste, on étend d'eau et on précipite en chauffant par l'acide sulfhydrique. Dans le précipité on dose l'*arsenic*, l'*antimoine*, le *plomb*, le *bismuth* et le *cuivre* suivant les méthodes données au § 236. b., en tenant compte de cette circonstance que le précipité peut encore renfermer un peu de sulfure d'argent.

Quant à l'*antimoine* que l'on trouve ici, il faut remarquer que si tout l'antimoine n'est pas contenu dans le cuivre sous forme d'antimoine insoluble, un peu de l'antimoine des composés antimoniés, qui se trouvent dans le précipité d'argent, passe dans la solution azotique. Quant au cuivre que l'on trouve ici il provient du protoxyde du cuivre, contenu dans le cuivre analysé et il sert à doser ce protoxyde (voir plus bas 4.).

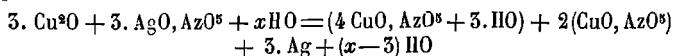
Enfin dans le liquide séparé par filtration du précipité produit par l'acide

sulphydrique, on dose le *fer*, qui se trouve dans le cuivre à l'état d'oxyde ou de sel.

Il est inutile de faire l'analyse du liquide séparé par filtration du précipité d'argent. Ce liquide, outre l'excès d'azotate d'argent et l'azotate de cuivre, renferme les quantités de nickel, de cobalt et d'arsenic contenus à l'état métallique dans le cuivre. On pourrait les doser comme contrôle.

3. On détermine la quantité totale d'oxygène, comme il est dit à la page 1021.

4. Pour savoir la quantité d'oxygène qui se trouve dans le protoxyde de cuivre, ce qui servira à doser celui-ci, il faut connaître la décomposition qui se produit quand on fait agir le protoxyde de cuivre sur une dissolution neutre d'azotate d'argent. Déjà *H. Rose* avait étudié cette question et montré que, dans ces circonstances, il se comporte exactement comme un mélange d'équivalents égaux de cuivre métallique et de bioxyde de cuivre, c'est-à-dire, qu'il se précipite un mélange d'argent métallique et de sel basique de bioxyde de cuivre. *Hampe*, qui a repris l'étude complète de cette réaction, a trouvé que le sel basique de cuivre a une composition bien définie ($4\text{CuO}, \text{AzO}^5 + 3.\text{HO}$) et que la décomposition se fait suivant l'équation :



Par conséquent en multipliant par 1,5 la quantité de cuivre trouvée au n° 2 dans le précipité d'argent, on aura le cuivre qui se trouve dans le métal essayé à l'état de protoxyde. En multipliant par 1,6895 on aura le protoxyde lui-même et par 0,1895 la proportion d'oxygène contenu dans ce protoxyde.

5. Le soufre que l'on trouve dans le cuivre marchand n'est pas à l'état de sulfure de cuivre là où il y a des composés oxygénés, car ce sulfure serait décomposé par le protoxyde de cuivre dans le métal en fusion. En outre, le protosulfure de cuivre ne donnait pas lieu au dégagement d'acide sulfhydrique, qui fut observé aussi bien par *Hampe*, qu'auparavant déjà par *Abel* (*) et par *Dick* (**) lorsqu'on chauffe le cuivre raffiné dans un courant d'hydrogène. Voir p. 1022.

6. Pour montrer comment on peut, d'après les résultats obtenus, calculer la vraie constitution d'un cuivre, je donne ici la composition d'un cuivre raffiné d'Oker, d'après les analyses de *Hampe* (***), et j'indique dans les remarques sur quelles données analytiques reposent les résultats adoptés (voir le tableau).

Remarques :

D'après le résidu obtenu en c. 1. on reconnaît : le nickel, le cobalt et l'antimoine qui sont à l'état d'oxyde (pour l'antimoine lorsqu'il n'est pas sous forme d'antimoniade décomposable), en outre le bismuth qui est à l'état d'antimoniade d'oxyde de bismuth. — Du résidu obtenu en c. 2. on

(*) *Polytech. Centralbl.*, 1864, 904.

(**) *Berg-und Huttenmännische Zeit.*, 1836, 329.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 228.

reconnait les quantités de nickel, de cobalt, d'arsenic, de fer et de plomb qui sont oxydés, ainsi que la quantité de cuivre à l'état de protoxyde.

D'après cela, dans le tableau :

1. Quantité de cuivre métallique, différence entre la quantité totale de cuivre obtenue en b. 2. et la proportion sous forme de protoxyde trouvée en c. 4.
2. Trouvé en c. 4.
3. Arsenic métallique, différence entre la quantité totale d'arsenic trouvée en b. 6 et l'arsenic sous forme d'acide arsénique obtenu en c. 1 et en c. 2.
4. Trouvé en c. 2.
5. Antimoine métallique, différence entre la quantité totale d'antimoine trouvée en b. 6 et celle sous forme d'acide antimonique suivant c. 1.
6. Trouvé en c. 1.
7. 8 et 9. Trouvé en c. 1 et en c. 2 d'accord avec les données de b. 4, b. 7 et b. 8.
- 10 et 12. Différence entre les quantités totales de nickel et de cobalt trouvées en b. 4 et les quantités sous forme de protoxydes obtenues en c. 1.
- 11 et 13 trouvés en c. 1

C. ALLIAGES DE CUIVRE.

§ 264.

Nous nous occuperons ici du laiton, de l'alliage monétaire avec le nickel et de l'argentan. Pour les alliages d'argent et de cuivre je renvoie à la page 254 et à la page 971. Nous indiquerons l'analyse des alliages de cuivre et d'étain à propos des composés de ce dernier métal.

I. Laiton.

Le laiton est composé de 25 à 40 pour 100 de zinc et 75 à 60 pour 100 de cuivre. Outre cela il renferme en général de petites quantités de plomb, parfois un peu d'étain et des traces de fer. On en peut faire l'analyse de bien des façons.

Première méthode.

1. On en dissout environ 2 gr. dans l'acide azotique, on évapore à siccité au bain-marie, on humecte le résidu avec de l'acide azotique, on ajoute un peu d'eau, on chauffe, on étend davantage et on sépare par filtration le résidu d'oxyde d'étain s'il y en a, et que l'on dosera suivant la page 505. 1. a. Au liquide filtré, ou bien s'il n'y a pas d'étain ou seulement des traces, à la solution première on ajoute environ 20 C.C. d'acide sulfurique pur étendu, on évapore à siccité au bain-marie, on ajoute 50 C.C. d'eau et l'on chauffe. S'il reste du sulfate de plomb non dissous, on filtre et on lave avec de l'eau contenant de l'acide sulfurique. On met de côté le vase ren-

COMPOSITION DU CUIVRE RAFFINÉ DE OKER.

EN CORPS SIMPLES	PROPORTIONS DES ÉLÉMENTS TROUVÉS SOUS FORME DE COMBINAISONS.			
Cu = 99,525 pour 100	En métal 99,1774 pour 100 (1)			
Ag = 0,072 "	En protoxyde 0,1476 " (2)	= 0,1662 pour 100 Cu ² O contenant 0,0186 pour 100 d'oxygène.		
Au = 0,0001 "	Métal			
Ar = 0,150 "	" 0,0467 " (5)			
	" 0,0853 " (4)	= 0,1275 " ArO ⁵ " 0,0440 " "		
	combiné à BiO ³ , PbO, Fe ² O ³ , Cu ² O, etc.			
Sb = 0,095 "	Métal 0,0551 " (5)			
	Acide 0,0619 " (6)	= 0,0822 " SbO ⁵ " 0,0205 " "		
Bi = 0,052 "	Oxyde (7) combiné partie à SbO ⁵ , partie à ArO ⁵ = 0,058			
Pb = 0,061 "	" (8) " " SbO ⁵ " ArO ⁵ = 0,0650			
Fe = 0,065 "	" (9) " " SbO ⁵ " ArO ⁵ = 0,090			
	Métal (10) 0,0115 pour 100			
Co = 0,012 "	Protoxyde (11) 0,0007 "	= 0,0008 " CoO " 0,0001 " "		
	Métal (12) 0,0551 "			
Ni = 0,064 "	Protoxyde (15) 0,00,9 "	= 0,0012 " NiO " 0,0005 " "		
S = 0,001 "	Acide sulfureux	= 0,0020 " SO ² " 0,0010 " "		
	" 0,0186 pour 100 en protoxyde de cuivre.			
O = 0,1166 "	dont } 0,0010 " en acide sulfureux.	Somme 0,1215 pour 100 d'oxygène.		
	" 0,0970 " combiné aux métaux étrangers.			
Somme = 99,9917 pour 100				

fermant le liquide filtré et l'eau de lavage, on déplace l'acide sulfurique étendu par de l'alcool et l'on pèse le sulfate de plomb (page 264, 3).

2. Dans le liquide filtré, suffisamment étendu, on précipite le cuivre par le sulfocyanure de potassium, après avoir ajouté une dissolution d'acide sulfureux, et pour peser on transforme le sulfocyanure de cuivre en sulfure (p. 281 3. b.). Je ferai observer que, pour être certain d'avoir bien brûlé tout le charbon du filtre, il faut chauffer longtemps au contact de l'air les cendres du filtre sur lequel on devra rassembler le sulfocyanure de cuivre: en outre, on fera bien de chauffer d'abord au contact de l'air le sulfocyanure de cuivre avant de le mêler au soufre et de le chauffer au rouge (*) dans le courant d'hydrogène.

3. On chauffe dans un grand ballon le liquide séparé par filtration du sulfocyanure de cuivre, en y ajoutant peu à peu de l'acide azotique, jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique et de bioxyde d'azote, provenant de la décomposition de l'acide sulfocyanhydrique, ait cessé, on évapore presque à siccité, on étend d'eau, on filtre, si cela est nécessaire, et l'on neutralise l'acide libre, dans un ballon pour éviter les pertes par projection; on chauffe le liquide presque neutre jusqu'à ce que l'acide carbonique soit chassé, on verse dans une capsule en porcelaine et l'on précipite le zinc par le carbonate de soude (page 241, 1. a.) On s'assure avec le sulfhydrate d'ammoniaque que le liquide filtré ne renferme plus de zinc en quantité appréciable à la balance et d'autre part on essaye si l'oxyde de zinc pesé est bien pur. Pour cela on le fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau, on filtre dans une capsule en platine, on évapore à siccité, on chauffe légèrement au rouge le faible résidu de sels alcalins, qui reste presque toujours et l'on retranche son poids de celui de l'oxyde de zinc, en supposant que ce dernier résidu se dissout complètement dans l'eau, sans quoi il faudrait encore filtrer et évaporer la solution limpide. Ensuite on s'assure que l'oxyde de zinc se dissout complètement dans l'acide chlorhydrique et, si cela n'arrive pas, on dose la silice qui reste insoluble pour la retrancher aussi du poids d'oxyde de zinc. Enfin après avoir concentré la solution de chlorure de zinc, on la laisse refroidir et on la sursature avec de l'ammoniaque, pour voir s'il n'y aurait pas des traces appréciables de peroxyde de fer. S'il y en avait il faudrait filtrer, laver, redissoudre dans l'acide chlorhydrique et précipiter de nouveau par l'ammoniaque, pour avoir le peroxyde de fer bien exempt d'oxyde de zinc.

Au lieu de doser le zinc comme nous venons de le dire on peut, suivant la méthode de *Zimmermann*, le précipiter à l'état de sulfure et le peser sous cette forme (p. 1031, première méthode).

Deuxième méthode.

On opère en tout comme dans la première, mais on sépare le cuivre du zinc par l'acide sulfhydrique (p. 240). A cette occasion, je ferai observer que, suivant *Gerh. Larsen* (**), on peut obtenir la séparation complète par une seule précipitation, si on lave le sulfure de cuivre d'abord avec de

(*) Voir *Busse* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVII, 56).

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVII, 312.

l'acide chlorhydrique de densité 1,05 saturé d'acide sulfhydrique, puis ensuite avec de l'eau pure saturée aussi d'acide sulfhydrique.

Troisième méthode (en partie électrolytique).

On dissout environ 2 gr. de laiton dans l'acide azotique, on évapore la dissolution, on dissout le résidu dans 20 C.C. d'acide azotique de densité 1,2, on étend avec un peu d'eau, on sépare par filtration le peu d'oxyde d'étain qui pourrait rester non dissous, on étend d'eau de façon à faire 200 C.C. et l'on soumet à l'électrolyse (voir p. 1004). Le cuivre se dépose du pôle négatif et le plomb à l'état de peroxyde au pôle positif. On sèche ce dernier à 100° et on le pèse (p. 1004 et 1005). La dissolution, débarrassée du cuivre et du plomb, est évaporée à siccité, on traite le résidu par l'eau et l'on dose le zinc comme dans la première méthode en le précipitant par le carbonate de soude, etc.

Quatrième méthode (complètement électrolytique).

Comme on connaît maintenant des moyens de précipiter très exactement le zinc par voie électrolytique on peut l'appliquer à l'analyse du laiton. Mais les trois différentes manières d'opérer la précipitation galvanique du zinc montrent déjà que ce procédé n'est pas aussi simple qu'on pourrait le croire et ne réussit pas aussi facilement qu'avec le cuivre. Après avoir éliminé le cuivre et le plomb comme il est dit dans la troisième méthode, il s'agit maintenant de précipiter électrolytiquement ce zinc. Dans ce qui suit, j'indique la méthode qui, parmi toutes celles recommandées (*), s'est trouvée la meilleure: c'est celle de *H. Reinhardt* et *R. Ihle* (**), qui du reste ne diffère de celle de *Classen* et de *Reis* (***), que parce que, dans le procédé des premiers, on fait la précipitation dans une dissolution d'oxalate double de zinc et de potasse, tandis que les derniers prennent l'oxalate double de zinc et d'ammoniaque.

On prend 2 gr. de laiton environ, on en sépare l'étain, le cuivre et le plomb comme dans la troisième méthode; on évapore avec de l'acide sulfurique, pour chasser l'acide azotique, la dissolution azotique soutirée au moyen d'un siphon et séparée du cuivre et du peroxyde de plomb, on neutralise avec une lessive de potasse: à la dissolution dont le volume est d'environ 10 C.C. on ajoute 50 C.C. d'une dissolution d'oxalate de potasse (1 à 6), puis 100 C.C. d'une dissolution saturée de sulfate de potasse et l'on fait agir le courant. L'intensité de celui-ci est suffisant s'il fournit 90 C.C. de gaz de la pile en une heure. Le courant décompose l'oxalate de zinc en zinc et acide carbonique et l'oxalate de potasse en potassium et acide carbonique: mais comme le potassium décompose l'eau, il se produit au pôle négatif un abondant dégagement d'hydrogène. La potasse, qui se

(*) *Luckow. Recherches sur les analyses électrométalliques. Dingl. polytech. Journ.*, CLXXVII et CLXXVIII. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIX, 16. — *Parodi et Mascazzini. Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, 469 et XVIII, 587. — *Riche. Comptes rendus.*

(**) *Beilstein u. Jawein. Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 588. — *A. Classen et M. A. von Reis Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch.*, XI, 1625. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XXI, 255 et enfin: *Analyse par Post*, 1884.

(***) *Journ. f. prakt. Chem. (N. F.)* XXIV, 195. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XXI, 255.

forme en même temps est transformée en bicarbonate par l'acide carbonique mis en liberté au pôle positif. Lorsque le dégagement de gaz au pôle positif a complètement ou presque complètement cessé, et qu'un essai de la liqueur ne donne plus de précipité avec le sulfhydrate d'ammoniaque, la précipitation du zinc est achevée. Comme le bicarbonate de potasse qui se forme augmente la résistance du circuit, il faut de temps en temps ajouter un peu de sulfate neutre pur de potasse pour relever la conductibilité de la dissolution. Le zinc déposé est blanc bleuâtre et adhère fortement à l'électrode; mais on peut l'en détacher tel quel. On le lave d'abord dans de l'eau chaude, puis à plusieurs reprises dans de l'eau froide privée d'air; ensuite on prend de l'alcool, et enfin de l'éther pur non acide, et on sèche sous le dessiccateur suivant *Reinhardt et Reiss*, ou au bain d'air suivant *Classen*.

Comme le zinc ne se laisse pas séparer sans difficultés du platine (*), il est bon, avant d'employer l'électrode négatif de platine, de le recouvrir d'une couche de cuivre (environ 5 gr.). Après avoir pesé, on met l'électrode dans de l'acide azotique froid un peu étendu. Le zinc se dissout rapidement à la température ordinaire, tandis que la couche de cuivre est à peine attaquée et conserve sa surface parfaitement polie, en sorte que l'électrode lavé et séché peut servir de nouveau. Si la couche de cuivre n'est pas parfaitement polie, le zinc paraît couvert de nombreux grains noirs, peu adhérents, qui se détachent facilement par le lavage et occasionnent des pertes. L'emploi d'électrode cuivré permet aussi de reconnaître facilement si tout le zinc est précipité: il suffit de plonger un peu plus le cône dans le liquide et de regarder si, sur la surface rougeâtre de l'enveloppe en cuivre, il se fait un dépôt gris clair de zinc.

II. Métal des monnaies de nickel.

Les monnaies de nickel de l'empire allemand doivent renfermer 75 pour 100 de cuivre et 25 de nickel. La loi ne permet pas un écart de plus de 1/2 pour 100 pour le nickel et pas plus de 1 pour 100 de métaux étrangers. Lorsque l'on n'emploie pour l'analyse que 1 gr. d'alliage, ce qui suffit pour reconnaître si les exigences de la loi sont respectées, il faut renoncer à un dosage exact des autres éléments (soufre, plomb, fer, zinc, arsenic, etc.), qui ne sont qu'en petite quantité. Si l'on voulait cependant les connaître il faudrait, pour l'analyse des principaux métaux étrangers, employer une des méthodes suivantes, et pour ceux qui ne seraient qu'en minime proportion, on appliquerait un des procédés donnés au § 252 et au § 263.

Première méthode.

On dissout environ 1 gr. de l'alliage dans l'acide azotique. S'il surnage à la surface de petits flocons noirâtres de sulfure de nickel, on chauffe jusqu'à ce qu'ils soient dissous: s'il le faut, on ajoute un peu d'acide chlor-

(*) Si l'on dissout dans les acides le zinc déposé sur du platine non cuivré, il reste presque toujours une couche gris foncé, rugueuse. Le meilleur moyen de l'enlever c'est d'employer le sulfate acide de potasse fondu (*Luckow*).

hydrique. On évapore la dissolution avec un léger excès d'acide sulfurique pour chasser l'acide azotique (1 C.C. d'acide sulfurique concentré suffit pour 1 gr. d'alliage), on précipite le cuivre sous forme de sulfocyanure, (p. 281 et 1026), dans le liquide filtré on décompose l'excès d'acide sulfocyanhydrique en chauffant avec précaution avec de l'acide azotique, on chasse la majeure partie de l'acide azotique libre par évaporation et l'on dose le nickel suivant la page 906. Si, en séparant le nickel pesé des impuretés qu'il renferme, on trouve dans celles-ci une quantité appréciable de fer, on peut la doser par une double précipitation avec l'ammoniaque. (On fera attention que l'hydrate de peroxyde de fer peut contenir un peu d'hydrate d'alumine, qui provient de la lessive de potasse et des parois des vases.) Voir *Busse* (Zeitschr. f. analyt. Chem. XVII. 62.).

Deuxième méthode.

On dissout comme dans la première méthode, on précipite le cuivre par voie électrolytique (page 1004 et page 1029 troisième méthode, et dans le liquide soutiré avec un siphon, après en avoir chassé par évaporation l'excès d'acide azotique, on dose le nickel soit comme dans la première méthode, soit électrolytiquement (p. 909).

Al. Classen et *M. A. von Reis* (*), emploient pour séparer électrolytiquement le nickel une dissolution limpide d'oxalate double de protoxyde de nickel et d'ammoniaque dans un excès d'oxalate d'ammoniaque. *Classen* (**) indique la façon suivante d'opérer pour analyser un alliage de cuivre et de nickel. On précipite le cuivre électrolytiquement d'une solution sulfurique préparée en évaporant la solution azotique avec de l'acide sulfurique : on concentre par vaporisation le liquide clair décanté avec un siphon, on neutralise avec de l'ammoniaque ou une lessive de potasse, on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque en excès, on chauffe, l'on ajoute encore 3 à 4 gr. d'oxalate d'ammoniaque en cristaux et on soumet à chaud à l'action du courant. Le nickel se dépose promptement en couche bien adhérente et brillante.

III. *Argentan* (Neusilber).

L'argentan est un alliage formé de cuivre, de zinc et de nickel en proportion variable. Parfois aussi, abstraction faite des impuretés que peut y apporter chacun des métaux, il renferme de petites quantités de plomb et de fer, rarement d'étain, qui ont été ajoutées avec intention. Pour faire l'analyse on peut procéder comme il suit.

Première méthode.

On dissout environ 2 gr. dans l'acide azotique : s'il y a de l'étain il se sépare comme il est dit à la page 354 ; quant au plomb on l'élimine en évaporant la dissolution avec un léger excès d'acide sulfurique. On précipite alors le cuivre par le sulfocyanhydrate d'ammoniaque (p. 1028, 2), on chasse l'acide sulfureux en chauffant, on neutralise autant que possible le liquide

(*) *Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch.*, XIV 1624.

(**) *Traité d'analyse chimique par J. Post.*

filtré avec le carbonate de soude et l'on précipite le zinc, après addition nouvelle de sulfocyanhydrate d'ammoniaque, par l'acide sulhydrique d'après la méthode de *Zimmerman* (p. 879). Dans le liquide filtré on décompose l'excès d'acide sulfocyanhydrique en chauffant avec précaution avec de l'acide azotique et, pour cela, on verse le liquide dans l'acide azotique étendu et chauffé: on chasse la plus grande partie de l'excès d'acide azotique et l'on dose le nickel, éventuellement le fer, comme à la page 1050 (Première méthode).

Deuxième méthode.

On dissout dans l'acide azotique, on sépare l'étain comme dans la première méthode, mais on précipite le cuivre et le plomb électrolytiquement (page 1029). Ensuite on précipite le zinc suivant la page 492 (88), ou page 497 (100), ou bien encore comme dans la première méthode, et dans le liquide filtré on dose le nickel électrolytiquement (page 1051, deuxième méthode): s'il y avait du fer, il faudrait préalablement l'éliminer. Si l'on veut aussi doser le zinc électrolytiquement, on dissout le sulfure de zinc dans l'acide chlorhydrique et l'on précipite le zinc comme il est dit à la page 1029 (quatrième méthode).

20. Composés du bismuth.

§ 265.

A. MINÉRAIS DE BISMUTH.

Les minerais de bismuth les plus importants sont le bismuth natif, le sulfure de bismuth, le sulfure double de bismuth et de cuivre et l'ocre de bismuth. Dans leur analyse, surtout pour les trois premiers, il faut tenir compte des éléments suivants: bismuth, plomb, cuivre, argent, or, antimoine, arsenic, étain, cobalt, nickel, zinc, soufre, tellure. Il faut donc avant tout faire précéder l'analyse quantitative d'une analyse qualitative exacte.

Je supposerai un minerai de la composition la plus compliquée possible parce que la marche à suivre s'appliquera à tous les cas, seulement elle se simplifiera s'il n'y a que peu d'éléments étrangers ou s'il ne s'agit que de déterminer la proportion de bismuth.

On sèche d'abord à 100° le minerai réduit en poudre fine.

1. On traite de 2 à 5 gram. avec de l'acide azotique pur de densité 1,2 d'abord à froid, puis à chaud, et s'il le faut, en ajoutant de l'acide azotique plus fort jusqu'à ce que tout ce qui est soluble soit dissous: on étend avec de l'eau additionnée d'acide azotique. S'il y a un résidu insoluble, on le sépare par filtration, on le lave complètement, on chauffe le petit filtre qui le contient avec de l'acide chlorhydrique, on étend avec de l'eau contenant un peu d'acide tartrique, on filtre, on lave complètement avec de l'eau, on sèche, on chauffe au rouge et l'on pèse la *gangue* insoluble. Comme elle pourrait contenir de l'or, on la traite après la calcination par

l'eau régale, on étend d'eau, on filtre, on évapore avec de l'acide chlorhydrique et l'on cherche l'or avec le protochlorure de fer.

2. On précipite à 70° avec de l'acide sulfhydrique la solution chlorhydrique obtenue en 1 et contenant de l'acide tartrique, et l'on met de côté (précipité *a*).

3. Dans la dissolution azotique préparée en 1, on verse une dissolution aqueuse d'acide sulfhydrique et, sans chauffer, on y fait encore passer un courant d'acide sulfhydrique. Après avoir laissé reposer longtemps on filtre, on lave avec de l'eau contenant de l'acide sulfhydrique, et l'on traite à chaud le filtre contenant ce précipité *b*, auquel on ajoutera aussi le précipité *a* (voir 2), par une dissolution de sulfure de potassium ou de sulfure de sodium. Après avoir étendu, on filtre, on précipite par addition d'acide chlorhydrique les sulfures métalliques du sixième groupe et on laisse déposer le précipité (*c*.)

4. En chauffant avec de l'acide azotique étendu, on dissout les sulfures métalliques du cinquième groupe obtenus en 3., on filtre, on incinère le filtre lavé, on chauffe le résidu avec de l'acide azotique et l'on filtre cette dissolution dans la première obtenue. S'il reste encore un faible résidu. ce peut être du sulfate de plomb. Il faudrait le peser et s'assurer, avec l'acétate d'ammoniaque, si c'est bien du sulfate de plomb. Aux dissolutions azotiques réunies on ajoute du carbonate de soude jusqu'à ce qu'il commence à se faire un précipité qui ne se redissout plus, puis du cyanure de potassium, on laisse digérer assez longtemps à une douce chaleur, et l'on filtre. On dissout dans l'acide azotique le précipité lavé, formé de carbonate de plomb et de carbonate de bismuth (alcalins) et l'on sépare le *plomb* et le *bismuth* d'après la page 516 (146) ou bien la page 521 (152).

5. Dans le liquide filtré obtenu en 4. et contenant du cyanure de potassium, il faut encore chercher de l'argent, du cuivre et de petites quantités de bismuth. On y ajoute un peu de sulfure de potassium ou de sodium, on sépare par filtration le précipité noir, on le lave, on le dissout dans l'acide azotique, on précipite l'*argent*, qui pourrait y être, en ajoutant de l'acide chlorhydrique avec précaution, on sépare par filtration le chlorure d'argent, qu'on lavera d'abord avec de l'eau acidifiée avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure, et dans le liquide filtré on dose le peu de *bismuth* à l'état de sulfure (page 289). Dans le liquide filtré contenant du cyanure de potassium, on dose enfin le *cuivre*, et, si c'est nécessaire, l'*argent* qui peut encore s'y trouver suivant la page 520 (148).

6. Le liquide, séparé en 3. par filtration du précipité *b* renferme les métaux du quatrième groupe; mais, comme la précipitation a été faite à froid, il peut encore en général contenir de l'arsenic. On évapore donc d'abord à siccité avec un excès d'acide sulfurique pour chasser l'acide azotique, on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique et l'eau, on traite à 70° par l'acide sulfhydrique, on sépare par filtration du précipité qu'on lave et dans le liquide on dose le *fer*, le *cobalt*, le *nickel* et le *zinc*. À cet effet on concentre par évaporation, on chauffe à la fin avec de l'acide azotique, on précipite à froid avec un excès d'ammoniaque, on redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et l'on précipite maintenant le fer à l'état de sel basique (page 489 (82)). On acidule avec de l'acide acé-

tique les dissolutions ammoniacales réunies, après les avoir filtrées s'il y avait un précipité d'alumine, et on les traite à chaud par l'acide sulfhydrique. S'il se produit un précipité, il peut être formé par les composés sulfurés de zinc, de cobalt et de nickel, que l'on séparera comme il est dit à la page 492 (88) ou page 963. — Si le précipité obtenu par la double précipitation par l'ammoniaque est de l'hydrate d'oxyde de fer pur, on y dose le fer par une simple calcination au rouge : mais s'il y avait de l'alumine, il faudrait les séparer (p. 487 (77)).

7. On rassemble le précipité *c* conservé en 3. sur le même filtre qui a servi en 6. pour filtrer le sulfure d'arsenic supplémentaire, on traite le filtre après lavage par un peu d'acide chlorhydrique bromé, on filtre, on ajoute de l'ammoniaque, on chauffe, on acidifie avec de l'acide chlorhydrique, on précipite à chaud par l'acide sulfhydrique et enfin l'on sépare l'arsenic et l'antimoine, s'il n'y a qu'eux, suivant les pages 961 et 962. Mais s'il y a de l'étain il faut suivre la méthode de la page 1014, 4.

8. Pour mesurer le soufre, on prend un nouvel essai du minerai et l'on opère suivant la page 966.

9. Pour chercher le tellure et s'il y en a, le doser, on peut choisir une des deux méthodes suivantes.

a. Dans l'appareil représenté à la page 525, on chauffe dans le tube à boule et dans un courant de chlore le minerai finement pulvérisé, on reçoit les chlorures volatils dans le récipient contenant de l'acide chlorhydrique, on évapore la solution chlorhydrique à siccité au bain-marie, on reprend le résidu par de l'acide chlorhydrique et de l'eau, et dans cette dissolution qui ne contient que de l'acide tellureux, on précipite le tellure par une solution aqueuse concentrée d'acide sulfureux. S'il se forme d'abord un précipité blanc de chlorure de bismuth basique, il faut ajouter de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'il se redissolve. Si la liqueur renferme de l'acide tellureux, il se forme peu à peu un précipité noir de tellure. On laisse la réaction se continuer quelques jours dans un lieu chaud, puis on filtre (*H. Rose* *). Comme le précipité peut contenir du bismuth, on le dissout dans l'hypochlorite de soude additionné d'acide chlorhydrique, on évapore, on précipite encore une fois comme plus haut avec l'acide sulfureux et on pèse le tellure qu'il faut laver rapidement et sécher à 100°.

b. Dans un creuset brasqué on chauffe pendant une heure au rouge le minerai en poudre fine, intimement mélangé avec trois fois son poids de tartre calciné. Le tellure se change en tellurure de potassium. La masse refroidie est broyée, mise sur un filtre et lavée bien complètement d'abord avec de l'eau bouillie, exempte d'air et refroidie. S'il y a du tellure, le liquide qui passe est rouge et à l'air laisse déposer peu à peu du tellure en poudre grise (*Wöhler* **).

(*) *Analyse chim.*, édition von Finkener, t. II, p. 459.

(**) « Exemples d'analyses minérales » 2^e édit., p. 109.

B. ALLIAGES DE BISMUTH.

Comme exemple nous prendrons le métal de *Wood*, formé d'étain, de plomb, de bismuth et de cadmium.

1. On traite l'essai pesé avec de l'acide azotique de densité 1,2 jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction, on évapore au bain-marie à siccité, on chauffe le résidu avec de l'acide azotique et de l'eau, on sépare par filtration l'acide métastannique impur (contenant de l'oxyde de plomb et de l'oxyde de bismuth), on le chauffe au rouge et on le pèse. On le fond ensuite avec du carbonate de soude et du soufre ou avec du foie de soufre à l'abri de l'air (page 530. β), on traite la masse fondue par l'eau, on filtre pour séparer le sulfure de plomb et le sulfure de bismuth non dissous et après avoir lavé le précipité on le dissout dans l'acide azotique étendu et chaud. S'il restait encore de l'oxyde d'étain, il faudrait de nouveau le fondre avec le foie de soufre, etc. Les parties de *plomb* et de *bismuth* passées dans la solution azotique sont séparées et dosées suivant (146) page 519, on retranche le poids de leurs oxydes du poids de l'acide stannique impur et on en conclut la proportion d'*oxyde d'étain* pur.

2. Dans la dissolution azotique, séparée de l'acide métastannique, on sépare le *plomb* du *bismuth* et du *cadmium* suivant (152), page 521 : ou bien on précipite le plomb sous forme de sulfate (page 519 (146), le bismuth à l'état de chlorure basique (page 289. 4.) et dans le liquide filtré et concentré par évaporation on dose le cadmium, suivant la page 291. 1. ou 2.

Au lieu de transformer en métal le chlorure basique de bismuth et le fondant avec le cyanure de potassium, on peut y arriver par la voie électrolytique. Pour cela, suivant *Classen* et *V. Reiss* (*), on dissout le chlorure basique dans l'acide chlorhydrique, on évapore la dissolution additionnée d'un excès d'acide sulfurique, on reprend par l'eau, on ajoute un excès d'oxalate d'ammoniaque et on électrolyse. Il faut remplir jusqu'au bord la capsule de platine (page 1001) qui sert d'électrode négatif, pour offrir la plus grande surface au dépôt. En général on remarque sur l'électrode positif un dépôt de peroxyde de bismuth (voir aussi *Luckow* **), mais qui disparaît lentement. Pour préserver le métal réduit de l'oxydation, il est nécessaire d'enlever les dernières traces d'eau par un lavage abondant à l'alcool, puis à l'éther anhydre.

On peut aussi doser le cadmium électrolytiquement dans le liquide séparé par filtration du chlorure basique de bismuth. On élimine par évaporation l'acide chlorhydrique libre, on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque en excès et l'on électrolyse. Le cadmium se sépare en dépôt gris, peu adhérent, de sorte qu'il faut prendre des précautions pour le lavage (*Classen* et *V. Reiss* ***).

(*) *Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch.*, XIV, 1626. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XXI, 256
— *Analyse quantitativ électrolyt. de Classen*, p. 18. — *Analyse chim. de Post.*

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIX, 16.

(***) *Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch.*, XIV, 1628.

C. SELS DE BISMUTH.

Le sous-nitrate de bismuth (azotate basique, magisterium bismuthi, blanc de bismuth) est souvent soumis à l'analyse, parce que non seulement il est impur par sa préparation même, mais parce qu'on le falsifie avec du spath pesant, du talc, etc., et qu'on le mélange à dessein dans le commerce avec du chlorure basique de bismuth.

I. Analyse complète.

Les corps dont il faut tenir compte dans une analyse complète sont, outre les éléments normaux, oxyde de bismuth, acide azotique et eau, parmi les bases surtout les oxydes de plomb, de zinc, de fer, la chaux et la magnésie, et parmi les acides, les acides arsénique, chlorhydrique, sulfurique et carbonique. Enfin il peut encore y avoir des matières falsifiantes insolubles dans l'acide azotique.

1. On dessèche un essai à 100° et l'on dose l'eau qui se dégage à cette température. (Suivant *Philips et Ménigaud*, la totalité de l'eau part à 100°, suivant *Gmelin* (*), il en reste encore 3 pour 100.)

2. Si dans la substance déjà desséchée à 100°, il fallait encore chercher de l'eau directement, on chaufferait au rouge un poids connu de la matière, dans un tube de verre au milieu d'un courant lent de gaz acide carbonique desséché et l'on conduirait les vapeurs d'abord sur des spirales de cuivre chauffées au rouge, puis dans un tube pesé à chlorure de calcium (page 613).

3. On traite 1 à 2 gram. de la substance séchée à 100° avec environ 8 fois son poids d'acide azotique froid de densité 1,2. S'il se dégage de l'acide carbonique, on le dose dans un essai spécial; s'il reste un résidu insoluble, il met sur la trace d'une falsification. On le sépare par filtration, on le lave d'abord avec de l'eau mélangée d'acide azotique, puis avec de l'eau pure, on le chauffe au rouge et on le pèse.

4. A la solution azotique obtenue en 3. on ajoute une dissolution aqueuse d'acide sulfhydrique, puis on y fait encore passer à froid un courant de gaz sulfhydrique: après dépôt on filtre, on traite le précipité (a) lavé à chaud par le sulfhydrate d'ammoniaque, on étend d'eau, on filtre, on lave, on dissout le précipité noir en chauffant dans de l'acide azotique étendu et l'on sépare le plomb du bismuth suivant (146) page 519. Le liquide filtré, renfermant du sulfhydrate d'ammoniaque, est additionné d'acide chlorhydrique en léger excès et on abandonne le liquide précipité (b), qui contient peut-être du sulfure d'arsenic.

5. Le liquide séparé en 4. du précipité (a) est évaporé avec un léger excès d'acide sulfurique pour éliminer l'acide azotique: on étend d'eau, on précipite à 70° par l'acide sulfhydrique, on filtre, s'il se forme un précipité (c) qu'on lave et que l'on met sur le même filtre que le précipité (b) obtenu en 4.; on dissout le contenu du filtre dans la lessive de potasse et l'on y dose l'arsenic, qui pourrait s'y trouver, suivant la page 961 b.

(*) L. *Gmelin. Handb der chemie*, 4^e édit., II, 853.

6. Dans le liquide resté limpide duquel on a séparé par filtration le précipité c, on précipite le *fer* et le *zinc* par le sulfhydrate d'ammoniaque et dans le liquide filtré on dose la *chaux* et la *magnésie*. La séparation des premiers métaux se fera suivant le § 160 et celles des terres alcalines d'après les méthodes données au § 154.

7. Si l'analyse qualitative a décelé la présence du chlore ou celle de l'acide sulfurique, on fond un nouvel essai avec quatre fois son poids de carbonate sodico-potassique, on filtre, on lave avec de l'eau chaude additionnée d'un peu de carbonate de soude, on donne au liquide filtré un volume déterminé et dans une moitié on dose le *chlare* (page 393) tandis que l'autre sert pour l'*acide sulfurique* (page 320).

8. En général on peut trouver la proportion d'*acide azotique* par la perte de poids que subit au rouge un essai desséché à 100°, diminué de la quantité d'eau trouvée en 2. Si pour une raison ou pour une autre on ne pouvait pas procéder ainsi, il faudrait avoir recours à une des méthodes indiquées au § 149.

II. Dosage du bismuth contenu dans le blanc de bismuth sous forme d'azotate basique, suivant Buisson et Ferray*.

C'est un procédé volumétrique, basé sur la précipitation du bismuth par l'acide iodique dans une dissolution acétique. Le précipité blanc d'iodate de bismuth est insoluble dans l'eau et dans les acides étendus et surtout l'acide acétique libre n'en dissout pas trace.

Il faut une dissolution d'acide iodique, renfermant environ 30 gr. d'acide cristallisé dans un litre, une dissolution saturée d'iodure de potassium pur et une dissolution d'hyposulfite de soude d'une force telle qu'il en faille 30 à 40 C.C. pour transformer en acide iodhydrique l'iode mis en liberté par 50 C.C. de la solution d'acide iodique ajoutés à l'iodure de potassium.

On établit d'abord le rapport entre la solution d'hyposulfite de soude et celle d'acide iodique. Pour cela on ajoute à 10 C.C. de la solution d'acide iodique de l'acide sulfurique étendu et un excès suffisant d'iodure de potassium, puis l'on mesure combien il faut de C.C. d'hyposulfite de soude pour détruire la coloration produite par l'iode, ou, si l'on a ajouté de l'empois d'amidon, pour décolorer l'iodure d'amidon (page 412). Après cela on fixe le titre de la solution d'acide iodique. Pour cela on dissout 0,3 gr. de bismuth pur ou 0,4 d'oxyde pur dans l'acide azotique, on étend avec un peu d'eau, on ajoute du bicarbonate de soude jusqu'à ce qu'apparaisse un léger précipité persistant, on redissout celui-ci dans un excès d'acide acétique en assez grande quantité pour empêcher un précipité ultérieur par l'eau, on verse dans un ballon jaugé de 250 C.C., on ajoute 25 C.C. de la solution d'acide iodique, on remplit d'eau jusqu'au trait de jauge, on mélange, on laisse déposer et l'on filtre à travers un filtre sec. A 100 C.C. du liquide filtré limpide on ajoute de l'acide sulfurique étendu, puis assez de la dissolution d'iodure de potassium pour redissoudre tout l'iode mis en

(*) *Moniteur scientif.* (5^e série III, 900.

liberté*, enfin de l'hyposulfite de soude jusqu'à décoloration (soit de l'iode, soit de l'iodure d'amidon). Ce second titrage donne la quantité d'acide iodique restant en dissolution et on aura par différence celle de l'acide employé à précipiter le bismuth.

Pour essayer le blanc de bismuth, on en dissout environ 0,5 dans quelques gouttes d'acide azotique, on opère comme plus haut, mais l'on fait bouillir après l'addition de l'acide acétique. S'il y a alors un résidu insoluble, chlorure basique de bismuth ou sel basique de peroxyde de fer, on filtre dans le ballon jaugé de 250 C.C. et on opère comme pour fixer le titre de la solution d'acide iodique. On calcule alors d'après la quantité d'acide iodique employée pour la précipitation la proportion de bismuth qui se trouve sous forme d'azotate basique.

21. Composés d'Antimoine.

§ 266.

A. MINÉRAIS D'ANTIMOINE.

Nous prendrons comme exemple le sulfure d'antimoine (stibine) qui est le minerai le plus important et le plus abondant. Outre l'antimoine et le soufre on y trouve le plus souvent du plomb, du fer et de l'arsenic, parfois aussi du cuivre et fréquemment de la gangue insoluble dans les acides.

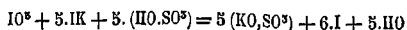
I. Analyse complète.

S'il y a beaucoup de plomb, on décompose le minerai en poudre séché à 100°, en le chauffant dans un courant de chlore, et l'on opère exactement comme pour les fahlerz (p. 996). — S'il y a peu de plomb on arrive facilement au but par la voie humide de la façon suivante.

1. On met dans un ballon 2,5 gr. du minerai en poudre fine séché à 100°, on ajoute trois ou quatre fois son poids de chlorate de potasse et alors, sans chauffer, de l'acide chlorhydrique de densité 1,12 (mais pas plus concentré, sans quoi il pourrait y avoir explosion). Le liquide se colore en jaune et le minerai se dissout peu à peu. Après avoir laissé réagir longtemps à froid, on chauffe un peu au bain-marie, jusqu'à ce que tout le minerai ait disparu. Alors on ajoute une dissolution concentrée d'acide tartrique puis l'on étend d'eau. Ordinairement il reste un peu de gangue et fréquemment aussi un peu de soufre non oxydé. On filtre, à travers un filtre séché à 100° et pesé, on reçoit le liquide dans un ballon jaugé de 250 C.C., on lave, on sèche à 100°, on pèse, puis on chauffe au rouge, on pèse de nouveau et l'on obtient ainsi le poids de la *gangue* et celui du *soufre* qui ne s'est pas dissous.

2. On étend d'eau jusqu'au trait de jauge le liquide filtré en 1., on mé-

(*) La réaction est représentée par l'équation



lange, on en prend 100 C.C., on étend d'eau, on chauffe à 70° et l'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Après dépôt on filtre : dans le liquide on dose le *fer* et, s'il y en a, les métaux lourds, les terres ou les terres alcalines ; quant au précipité, après l'avoir lavé, on le traite à chaud par une dissolution de sulfure de potassium ou de sodium jusqu'à ce que tout le sulfure d'antimoine soit dissous ; on étend d'eau, on filtre, on lave, on précipite le liquide filtré par l'acide chlorhydrique, on filtre, on lave, on dissout le précipité dans une lessive de potasse, on y fait passer un courant de chlore et l'on dose l'*antimoine* et l'*arsenic* suivant les pages 961 et 962.

3. Le sulfure de plomb resté en 2 non dissous, et qui peut être mélangé avec du sulfure de cuivre, est dissous dans l'acide azotique étendu et chaud et l'on sépare le *plomb* et le *cuivre* suivant (146), page 519.

4. On précipite par le chlorure de baryum 100 C.C. de la dissolution obtenue en 1., après avoir en partie saturé par l'ammoniaque l'excès d'acide, on chauffe au rouge le sulfate de baryte au contact de l'air, on le traite par de l'acide chlorhydrique très étendu, pour enlever le carbonate de baryte qui aurait pu se produire par suite du tartrate de baryte mélangé avec le sulfate, on lave, on chauffe au rouge et l'on pèse. On obtient ainsi la majeure partie du *soufre*, qui s'est dissous à l'état d'acide sulfurique par suite du traitement du minerai par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse.

II. Méthodes pour ne doser que l'antimoine des minerais.

Première méthode.

Elle repose sur la fusion du minerai réduit en poudre fine avec du carbonate de soude et du soufre (récemment employée de nouveau par *Fr. Becker* (*), avec de l'hyposulfite préalablement desséché avec soin (employée par *A. Froehde* (**)) et par *Ed. Donath* (***) pour attaquer les minerais d'antimoine) ou bien enfin avec le foie de soufre. On opère la fusion dans un creuset en porcelaine fermé. La masse fondue, épuisée avec de l'eau chaude, fournit un liquide jaune, qui renferme à l'état de sulfosels tout l'antimoine et tout l'arsenic. On précipite par l'acide chlorhydrique, on filtre, on lave le précipité complètement, on ferme l'entonnoir par en bas, on le remplit avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque, on laisse reposer douze heures, on ouvre l'entonnoir, on laisse couler le liquide qui a dissous le sulfure d'arsenic, on lave avec de l'eau contenant du carbonate d'ammoniaque et l'on dose l'antimoine soit comme antimoniate d'oxyde d'antimoine (page 299 ****), ou mieux comme sulfure noir (page 298). Dans le

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVII, 185.

(**) *Poggendorffs. Ann.* CXIX, 317. *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 362.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIX, 23.

(****) Il résulte d'un dernier travail de *Bunsen* sur le dosage de l'antimoine (*Liebig's. Ann. d. Chem.* CXII, 305. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 267) que la méthode qu'il employait autrefois, et qui consiste à transformer le sulfure en antimoniate d'antimoine (p. 299) ne donne pas des résultats exacts, parce que la température à laquelle l'acide antimonique se change en antimoniate d'oxyde ne diffère pas assez de celle à laquelle ce

dernier cas on rassemble le précipité sur un filtre séché à 100°: on lave avec de l'eau contenant du carbonate d'ammoniaque, on sèche à 100°, on pèse et l'on chauffe ensuite une partie aliquote dans un courant d'acide carbonique.

Deuxième méthode de *Fr. Weil* (*).

Bien que ce procédé découle de ce qui a été déjà dit p. 1008 et 1009, il est bon de l'exposer encore ici brièvement. Il faut pour l'appliquer une dissolution normale de bichlorure de cuivre, telle qu'elle est indiquée à la page citée plus haut et une dissolution correspondante de protochlorure d'étain.

On dissout de 2 à 5 gr. de minerai dans beaucoup d'acide chlorhydrique en ajoutant un peu de chlorate de potasse, puis du permanganate de potasse jusqu'à coloration rouge permanente et l'on fait bouillir jusqu'à ce que la couleur rouge ait disparu et que les vapeurs ne bleuissent plus le papier amidonné à l'iodure de potassium. On étend pour faire 250 C.C. avec une dissolution aqueuse d'acide tartrique de 5 à 10 pour 100, on mélange, on verse 10 C.C. dans une capsule en porcelaine, on ajoute 10 C.C. de la dissolution normale de bichlorure de cuivre, on réduit le volume à moitié par évaporation, on ajoute 25 C.C. d'acide chlorhydrique, puis avec une burette du protochlorure d'étain jusqu'à décoloration. Du volume employé on retranche celui correspondant au bichlorure de cuivre et on a la quantité ayant servi à la réduction du pentachlorure d'antimoine en trichlorure, d'où l'on déduira l'antimoine d'après l'équation donnée à la page 1009.

Troisième méthode de *Tamm* (**).

Cette méthode repose sur ce que, dans une dissolution concentrée et faiblement acide renfermant l'antimoine à l'état de protochlorure, ce métal est complètement précipité par l'acide gallique en gallate d'antimoine, tandis que dans les mêmes conditions les autres métaux ne sont pas précipités.

On dissout environ 1 gr. du minerai en poudre dans l'acide chlorhydrique en ajoutant de petites quantités de chlorate de potasse, on chasse en chauffant le chlore libre, on ajoute de l'iodure de potassium pour réduire le perchlorure d'antimoine en protochlorure, on chauffe et l'on chasse ainsi l'iode libre en même temps qu'on amène le liquide à un degré convenable de concentration. La présence du chlorure de potassium empêche, suivant *Tamm*, toute perte d'antimoine par volatilisation. On ajoute alors une dissolution concentrée et fraîchement préparée d'acide gallique en excès et on laisse déposer. On reconnaît si l'acide est en excès en mettant sur du papier à filtre une goutte du liquide qui surnage le précipité et en observant si une goutte d'ammoniaque qu'on ajoute produit une coloration rougeâtre. On ne peut pas laver sur un filtre le précipité blanc de gallate

dernier composé dégage de l'oxygène et se change en oxyde. On a dès lors des poids différents suivant que l'on chauffe plus ou moins et plus ou moins longtemps.

(*) Procédés pour le dosage volumétrique du cuivre, du fer et de l'antimoine.

(**) *Chem. News*, XXIV, 207 et 221. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIV, 551.

d'antimoine. Il faut le faire par trois ou quatre décantations successives avec de l'eau chaude, en jetant le liquide sur un double filtre: à la fin on fait passer le précipité sur le filtre et on le lave encore deux ou trois fois. Si on le dessèche à 100° il a, suivant *Tamm*, la composition $SbO^2, C^{14}H^8O^9$, il attire fortement l'humidité et contient 40,85 pour 100 d'antimoine (*); si l'on ne sèche qu'à 80° il a 2 équivalents d'eau de plus et renferme 38,77 pour 100 (**) d'antimoine. On peut aussi dissoudre le gallate d'antimoine dans l'acide chlorhydrique, ajouter de l'acide tartrique, étendre d'eau, précipiter par l'acide sulfhydrique et doser l'antimoine à l'état de sulfure. S'il faut doser les autres métaux, il faut les précipiter d'abord avec l'acide sulfhydrique ou le sulfhydrate d'ammoniaque dans le liquide qui renferme un excès d'acide gallique.

Quatrième méthode (électrolytique).

Parodiet Mascazzini (***), *Luckow* (****), et *Classen* avec *V. Reis* (*****) se sont occupés de la précipitation électrolytique de l'antimoine. Son dépôt sous forme de couche solide sur l'électrode se fait le mieux dans la dissolution d'un sulfoantimoniante. Dès lors on dissout le minerai dans l'acide chlorhydrique avec du chlorate de potasse, on ajoute de l'acide tartrique, on précipite à froid par l'acide sulfhydrique la dissolution étendue, on lave le précipité d'abord avec de l'eau, puis avec de l'eau additionnée de carbonate d'ammoniaque pour enlever le sulfure d'arsenic: il n'y a plus qu'à redissoudre le précipité à chaud dans une dissolution un peu jaune de sulfure de potassium ou de sodium et de séparer par filtration les sulfures non dissous du cinquième groupe et de soumettre les liqueurs à l'électrolyse. On lave ensuite avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther l'électrode recouvert d'antimoine, on sèche et on pèse.

B. ALLIAGES D'ANTIMOINE.

Comme exemple je choisirai le plus important des alliages, celui qui forme les caractères d'imprimerie, qui ne renferme tantôt que du plomb et de l'antimoine, tantôt du plomb, de l'antimoine et de l'étain. On y rencontre parfois un peu de cuivre.

On traite l'alliage divisé par l'acide azotique, en ajoutant de l'acide tartrique, on ajoute de l'ammoniaque en léger excès, puis un excès de sulfhydrate d'ammoniaque jaune, et on laisse digérer dans un ballon fermé jusqu'à ce que l'on soit certain que tout le sulfure d'antimoine et tout le sulfure d'étain sont dissous. On sépare par filtration le sulfure de plomb, qui peut être mélangé d'un peu de sulfure de cuivre, on lave et, pour doser le plomb, ou le séparer du cuivre, on procède suivant ce qui est dit à la page 264, à la page 519 ou à la page 1029 (troisième méthode).

(*) La formule correspond à 59,74 pour 100 ($Sb = 122$).

(**) La formule correspond à 37,54 pour 100 ($Sb = 122$).

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 587.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIX, 13.

(*****) *Bericht der deutsch. chem. Gesellsch.*, XIV. 1629. -- *Classen. Quant. analys. au? électrolyt. Wege* p. 15 et 42.

Dans le liquide filtré s'il n'y a que de l'antimoine, on peut le précipiter électrolytiquement, voir plus haut. Mais on peut aussi le précipiter dans le liquide filtré par l'acide chlorhydrique et doser le métal sous forme de sulfure noir (page 298). Si avec l'antimoine il y a de l'étain, on opère comme il est indiqué à la page 1014. On donnera au § 267 la méthode de Cl. *Winkler* pour séparer l'antimoine d'avec l'étain.

22. Composés d'étain.

§ 267.

A. MINÉRAIS D'ÉTAÏN.

Parmi les minerais d'étain nous ne nous occuperons ici que des deux plus importants : la cassitérite, ou étain oxydé, et la stannine ou étain sulfuré. Dans l'analyse du premier il faut se rappeler que l'oxyde d'étain peut être accompagné de peroxyde de fer, d'oxyde de manganèse, d'alumine et de silice. Dans quelques variétés on a aussi trouvé de l'oxyde de plomb, de l'acide tantalique, de l'acide tungstique et un peu d'argent. L'étain sulfuré de son côté contient, outre l'étain et le soufre, toujours du cuivre, du fer et du zinc et fréquemment de la gangue.

I. Minerai d'étain oxydé (*Cassitérite*).

Comme ce minerai ne se dissout pas dans les acides, il faut commencer par le désagréger. Cette opération peut se faire en fondant dans un creuset d'argent avec de l'hydrate de potasse ou de soude ou au moyen du foie de soufre. La dernière méthode est de beaucoup préférable.

1. Le minerai doit être pulvérisé aussi finement que possible. On le mélange intimement suivant *H. Rose*, avec 3 parties de carbonate de soude et 3 parties de soufre, et l'on fond dans un creuset de porcelaine bien fermé. Au lieu de prendre le mélange précédent, on peut faire usage du foie de soufre tout préparé. Après refroidissement on traite par l'eau, on sépare par filtration le liquide jaune du résidu noir, qu'on lave avec de l'eau contenant du sulfhydrate d'ammoniaque.

2. On traite par de l'acide azotique un peu étendu et chaud le résidu obtenu en 1. S'il restait encore du minerai non désagrégé, il faudrait le séparer par filtration, le fondre de nouveau avec du foie de soufre après l'avoir chauffé au rouge, et traiter la masse fondue comme plus haut. Dans la solution azotique on sépare d'après les méthodes décrites aux §§ 160 jusqu'à 164 les mélanges du cinquième, du quatrième et du troisième groupe, reconnus déjà par une analyse qualitative. Si après deux fusions on avait encore un résidu insoluble dans l'acide azotique, il pourrait être de l'acide tantalique et de la gangue. On le fond avec du bisulfate de potasse, on traite par l'eau et l'on essaye si par l'ammoniaque on peut précipiter de l'alumine. Après avoir de nouveau pesé le dernier résidu insoluble, on le traite par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique. S'il y a

encore un résidu, il faut voir si ce ne serait pas de l'*acide tantalique*. La *silice* s'obtient par différence.

3. On précipite avec de l'acide chlorhydrique les solutions de sulfosel d'étain obtenues en 1 et en 2 ; on laisse déposer, on sépare par filtration le sulfure d'étain, on le lave, on le dissout dans de l'acide chlorhydrique bromé, on précipite la dissolution avec de l'azotate d'ammoniaque et l'on dose l'*étain* à l'état d'oxyde (page 305, b.). Si la cassitérite renfermait de l'*acide tungstique* la plus grande partie du tungstène est dans le sulfure d'étain. Il faut alors séparer les deux métaux d'après une des méthodes décrites à la page 1046.

4. Comme dans le liquide séparé par filtration du sulfure d'étain il peut y avoir encore de la silice et de l'*acide tungstique*, parce que le tungstène n'est pas complètement précipité par les acides à l'état de sulfure dans les dissolutions de ses sulfosels alcalins, il faut évaporer le liquide à siccité, chauffer le résidu à 120°, traiter de nouveau par l'acide chlorhydrique et l'eau, évaporer de nouveau à siccité et recommencer cette opération plusieurs fois. A la fin le résidu contient tout l'*acide tungstique* (*H. Rose*) et, s'il y a de l'*acide silicique*, il se trouve avec l'*acide tungstique*. On filtre, on lave avec de l'acide chlorhydrique étendu ; on chauffe au rouge, on pèse, et l'on sépare enfin l'*acide tungstique* en fondant avec du bisulfate de potasse, et en reprenant par l'eau, qui laisse l'*acide silicique* insoluble.

II. *Étain sulfuré* (*Stannine*).

1. On traite 2 à 3 gr. du minerai en poudre fine, séchée à 100°, par l'acide chlorhydrique avec du chlorate de potasse ou bien par l'eau régale, jusqu'à décomposition complète ; on étend d'eau, on chauffe pour chasser le chlore libre, on filtre sur un filtre séché à 60° dans un ballon jaugé de 250 C.C. et dans le résidu séché à 60° et pesé, on sépare le soufre de la gangue en chauffant.

2. On étend d'eau la dissolution pour faire 250 C.C. ; on mélange et, dans 100 C.C., on dose le soufre dissous à l'état d'acide sulfurique en saturant avec de l'ammoniaque la plus grande partie de l'acide libre, ajoutant du chlorure de baryum et pesant le sulfate de baryte. Comme celui-ci peut contenir de l'oxyde d'étain, ou bien l'on y dose l'acide sulfurique suivant la page 335 b. z., ou bien après l'avoir chauffé au rouge on le fait bouillir avec une dissolution souvent renouvelée de carbonate de soude, pour décomposer complètement le sel de baryte. Lorsque le dernier liquide filtré ne contient plus d'acide sulfurique, on lave le précipité et l'on dissout le carbonate de baryte dans l'acide azotique étendu. S'il y a de l'oxyde d'étain il reste non dissous : alors on le lave, on le chauffe au rouge, on le pèse et l'on en retranche le poids de celui du sulfate de baryte impur.

3. Dans 100 nouveaux C.C. de la dissolution du minerai on dose les métaux. On précipite à chaud par l'acide sulfhydrique, dans le précipité lavé ; on sépare le cuivre de l'étain par le sulfure de potassium (167) page 529 e dans le liquide filtré le fer et le zinc d'après la page 489 (82).

B. ÉTAÏN MARCHAND.

Dans le commerce l'étain offre différents degrés de pureté. Le plus pur est celui de Banca : il contient de 99,90 à 99,96 pour 100 d'étain pur, tandis que les étains ordinaires n'en ont souvent que 94 pour 100. Les éléments étrangers dont il faut tenir compte dans une analyse sont : le plomb, le cuivre, le bismuth, l'antimoine, l'arsenic, le tungstène, le molybdène, le fer, le zinc, le manganèse, le nickel, le chrome et le soufre. Comme il faut opérer sur une quantité considérable d'étain pour doser les métaux étrangers, qui ne sont qu'en petite quantité, on comprend que c'est un travail assez difficile de faire une analyse complète d'un étain. S'il ne s'agit que du dosage des métaux étrangers, qui sont en plus grande proportion, tels surtout que le *cuivre*, le *plomb* et le *fer*, la marche suivante conduit bien au but.

On traite environ 3 gr. de l'étain finement divisé par l'acide azotique, jusqu'à ce que tout l'étain soit oxydé, on évapore à siccité dans un grand creuset en porcelaine et l'on fond avec à peu près 10 gr. de foie de soufre, en évitant avec précaution l'accès de l'air. On traite la masse refroidie par de l'eau à chaud et l'on a ainsi l'étain (avec l'antimoine et l'arsenic s'il y en a) en dissolution sous forme de sulfosel, tandis que les métaux du cinquième et ceux du quatrième groupe restent non dissous. L'analyse se termine comme pour l'étain oxydé (page 1042).

Si l'étain renferme du *tungstène*, celui-ci passe aussi dans la dissolution des sulfosels, et lorsqu'on précipite la dissolution par l'acide sulfurique étendu (qu'il faut préférer à l'acide chlorhydrique lorsque le sulfure d'étain doit être directement transformé en oxyde), le sulfure d'étain contient du sulfure de tungstène. Si l'on change les sulfures en oxydes en les humectant avec de l'acide azotique et en chauffant au rouge, puis qu'on chauffe à plusieurs fois avec du chlorhydrate d'ammoniaque, l'étain finit par se volatiliser complètement sous forme de chlorure, tandis que l'acide tungstique reste (*H. Rose*). Suivant *Talbot* (*) on peut encore opérer cette séparation en fondant les oxydes avec cinq fois leur poids de cyanure de potassium et en traitant la masse fondue par l'eau. L'étain reste à l'état métallique tandis qu'il se dissout du tungstate de potasse. Dans ce dernier on dose facilement l'acide tungstique par le procédé donné plus haut (page 1041).

Nous avons donné page 548, *c* et *d* la manière de mesurer de petites quantités d'*antimoine* et d'*arsenic* dans l'étain métallique. Quant à la séparation de l'antimoine et de l'arsenic précipités, voir aussi pages 961 et 962.

S'il s'agit de déterminer les proportions de métaux dont les chlorures ne sont pas volatils, ou ne le sont qu'à une température relativement très haute, on peut fondre l'étain divisé dans une cornue ou une nacelle au milieu d'un courant de chlore. Dans ces conditions l'étain (avec l'antimoine, l'arsenic, etc.) part à l'état de chlorure, que l'on condense dans un récipient refroidi, tandis que les chlorures de cuivre, de plomb, etc., restent. Page 524 et page 996 *b*.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 345.

Dans l'étain métallique on pourra d'après *Balling* (*) doser le *protoxyde d'étain*, et en même temps le *tungstène* et le *molybdène*, en mettant de 10 à 20 gr. de métal finement divisé dans un litre d'une dissolution de perchlorure de fer (20 gr. de fer dans un litre) exempte d'acide et chauffée à 50°. On abandonne (vingt-quatre heures) à la température ordinaire en remuant de temps en temps, on ajoute, s'il le faut, encore du perchlorure de fer, et on laisse digérer jusqu'à ce que tout l'étain soit changé en protochlorure. On sépare par filtration le protoxyde d'étain qui reste non dissous sous forme de grains fins de couleur foncée (il offre parfois des taches blanchâtres d'hydrate d'acide tungstique et d'hydrate d'acide molybdique et aussi d'oxyde d'antimoine : il peut aussi renfermer du plomb avec les étains riches en ce métal). Si ce protoxyde d'étain ne renferme pas de métaux étrangers, on le lave, on le transforme en oxyde en le chauffant au rouge à l'air et on le pèse. S'il renferme du plomb, il faut l'en séparer (page 530 β.) : s'il contient de l'acide tungstique ou de l'acide molybdique, *Balling* conseille de le traiter par une dissolution d'ammoniacque; les acides se dissolvent, tandis que le protoxyde d'étain reste (ainsi que l'oxyde d'antimoine s'il y en avait). On évapore la solution dans un creuset en porcelaine, et l'on chauffe modérément le résidu formé des acides du tungstène et du molybdène, que l'on peut peser.

Pour les séparer on peut procéder comme l'indique *H. Rose*. On ajoute à la dissolution ammoniacale des acides de l'acide tartrique, puis de l'acide chlorhydrique : on précipite le *molybdène* par l'action prolongée de l'acide sulfhydrique à chaud, on filtre, on évapore à siccité, on chauffe le résidu au rouge au contact de l'air, s'il le faut en ajoutant de l'azotate d'ammoniacque, jusqu'à ce que tout le charbon soit brûlé et l'on pèse l'*acide tungstique* qui reste. Si l'on n'a à séparer l'oxyde d'étain que de l'acide tungstique, on peut chauffer plusieurs fois au rouge le mélange avec du chlorhydrate d'ammoniacque, jusqu'à ce que tout l'étain ait disparu en vapeurs à l'état de chlorure, ou bien prendre le procédé de séparation de *Talbot* (page 1044).

Si l'on avait de l'étain renfermant du *soufre*, on le dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique et dans l'hydrogène qui se dégage on dose l'acide sulfhydrique suivant un des procédés indiqués pour le dosage du soufre dans la fonte (page 938).

C. ALLIAGES D'ÉTAIN.

Nous avons déjà indiqué l'analyse d'un de ces alliages, le métal de *Wood* (page 1035) : nous allons en passer encore quelques-uns en revue.

I. *Alliages formés surtout de cuivre et d'étain.* (Bronze antique, bronze des canons, métal des cloches, métal des miroirs, bronze des médailles et des monnaies, bronze phosphoré, etc.)

Les alliages ci-dessus énumérés, de beaucoup les plus importants, sont formés d'étain et de cuivre en diverses proportions. Les autres éléments

(*) *Österr. Zeitschr. f. Berg-u. Hüttenwesen*, 1878, 169.

s'y trouvent soit par hasard, à cause de l'impureté des métaux alliés, soit parce qu'on les a introduits à dessein dans l'alliage pour lui communiquer certaines qualités particulières.

Outre le cuivre et l'étain on aura à tenir compte du plomb, de l'argent, du bismuth, de l'antimoine, de l'arsenic, du fer, du cobalt, du nickel et du zinc. Il peut y avoir aussi un peu de soufre. Dans le bronze phosphoré le phosphore entre comme élément essentiel. Il y a différents procédés pour analyser les bronzes.

Première méthode.

1. On traite de 2 à 5 gr. de l'alliage divisé par l'acide azotique, comme cela est dit à la page 305, 1. *a* On reprend par l'eau la masse évaporée presque à siccité, et l'on sépare par filtration l'hydrate d'acide métastannique. *Busse* (*) conseille, pour analyser les monnaies, généralement pauvres en étain, de prendre 1 gr. que l'on met dans un petit vase de Bohême, avec 6 C.C. d'acide azotique de densité 1,5, puis d'ajouter peu à peu 3 C.C. d'eau et de couvrir rapidement. La dissolution se fait au fur et à mesure que l'eau arrive dans l'acide. Lorsqu'elle est achevée, on chauffe à l'ébullition, on ajoute 50 C.C. d'eau bouillante, on laisse déposer et l'on filtre.

Que la dissolution soit faite avec l'acide azotique par l'un ou l'autre de ces moyens, ou aussi par le procédé de *Brunner*, donné à la page 554, il faudra toujours essayer la pureté de l'oxyde d'étain que l'on obtient en lavant complètement l'acide métastannique hydraté, le chauffant au rouge et le pesant. Cet oxyde en effet peut contenir de l'oxyde de plomb, de l'oxyde de cuivre, du peroxyde de fer et d'autres oxydes du quatrième et du cinquième groupe, et en outre de l'acide arsénique, de l'acide phosphorique et de l'acide silicique. D'après cela on le broie et l'on en fond une portion avec du foie de soufre (page 630 β) afin de trouver, dans le résidu du traitement par l'eau de la masse fondue, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de plomb, l'oxyde de fer, etc., dont il faudra retrancher les poids de celui de l'oxyde d'étain impur. Dans une seconde portion on cherche la silice d'après la méthode de *Khittel* (page 533). — Si le bronze renferme des quantités appréciables d'antimoine et d'arsenic elles se trouvent dans la dissolution des sulfosels. Dans ce cas il faut précipiter celle-ci par l'acide chlorhydrique étendu et séparer l'étain d'avec l'arsenic et l'antimoine (page 1014, 4.)

Si l'y a du phosphore, il se trouve en totalité avec l'oxyde d'étain sous forme d'acide phosphorique (pages 542 et 543.). Il faudra donc retrancher du poids de l'oxyde d'étain celui de l'acide phosphorique trouvé comme nous allons le dire en 3.

2. Si la dissolution azotique renferme tous les métaux énumérés plus haut comme pouvant se trouver dans le bronze, il faut procéder comme nous l'avons dit à propos du cuivre (page 1014 *a*). Mais si, comme cela arrive en général, la dissolution ne renferme que du cuivre, du plomb, du fer et du zinc, on prendra la méthode donnée pour le laiton (page 1026).

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVII p. 64.

3. Si un bronze renferme du phosphore, on le dissout en le traitant d'abord par l'acide azotique, comme cela est indiqué en 1. Ensuite, après avoir par évaporation éliminé la majeure partie de l'acide azotique, on humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique fumant et on laisse en contact, en remuant de temps en temps, à la température ordinaire ou à une douce chaleur. On ajoute de l'eau, dans laquelle tout doit se dissoudre si l'opération a été bien conduite. On précipite à chaud par l'hydrogène sulfuré les métaux du cinquième, ceux du sixième groupe, on filtre, on lave, on évapore plusieurs fois le liquide filtré avec de l'acide azotique, on précipite avec la solution molybdique l'acide phosphorique provenant du phosphore, et on dose l'acide comme il est dit à la page 340 β.

4. Si le bronze contient un peu de soufre, on le dose suivant la troisième méthode.

Deuxième méthode.

On opère la dissolution de l'alliage comme on l'indique à la page 534, et l'on précipite l'étain d'après la méthode de *Loewenthal*, par l'azotate d'ammoniaque, ou suivant celle de *H. Rose*, avec l'acide sulfurique étendu dans une liqueur très étendue (page 305). Dans le liquide filtré on trouve tous ou presque tous les autres métaux. Bien entendu que dans cette deuxième méthode on aura encore à essayer, comme dans la première méthode, la propriété de l'oxyde d'étain pesé.

Troisième méthode.

1. On traite l'alliage divisé dans un courant de chlore à une douce chaleur (page 535 et page 996) et suivant les méthodes exposées chapitre v on analyse d'une part les composés chlorés, facilement volatils, de l'étain, de l'antimoine, de l'arsenic, du bismuth, etc., qui sont condensés dans le récipient, et d'autre part les chlorures pas ou peu volatils du cuivre, du plomb, etc.

2. Le traitement du bronze dans un courant de chlore convient aussi pour y doser de petites quantités de soufre. Le récipient refroidi contient alors le soufre à l'état d'acide sulfurique. On a à prendre toutes les précautions indiquées plus haut, page 1018. Comme le sulfate de baryte retient facilement de l'oxyde d'étain, il faudra doser son acide sulfurique comme il est dit page 335 b. α.

Quatrième méthode, qui repose sur la précipitation électrolytique de l'étain, en supposant la seule présence du cuivre et de l'étain, et aussi du cuivre, de l'étain, du phosphore et du zinc, suivant *Classen* (*).

1. On traite l'alliage par l'acide azotique comme dans la première méthode, on filtre l'acide métastannique hydraté, on le lave, on le fait digérer avec de l'acide chlorhydrique concentré, on chasse par évaporation la majeure partie de cet acide, on ajoute de l'eau et on détermine

(*) « *Analyse électrolyt.*, page 9. — *Post analyse*, trad. fr. 1884.

ainsi la dissolution du métachlorure d'étain formé. Dans ce liquide on précipite l'étain électrolytiquement, ce qui se fait facilement, et on lave sans interrompre le courant. On évapore à plusieurs reprises, avec de l'acide azotique, le liquide séparé de l'étain, on l'ajoute à la dissolution azotique obtenue d'abord, et l'on y dose le cuivre (page 997, 2).

2. Si le bronze contient du *phosphore*, il se trouve tout entier à l'état d'acide phosphorique dans le liquide séparé de l'étain précipité électrolytiquement. On réunit ce liquide avec la dissolution azotique, qui contient la majeure partie du cuivre; en évaporant au bain-marie, on chasse l'acide libre, on transforme le cuivre en oxalate double de cuivre et d'ammonium (1005, p. β), on précipite électrolytiquement, et dans le liquide on dose l'acide phosphorique.

3. Si le bronze renferme du *zinc*, il sera précipité avec le cuivre dans l'opération faite en 2. Alors on prend d'abord le poids des deux métaux, on en fait une solution azotique ou sulfurique, on précipite alors électrolytiquement le cuivre seul, et l'on obtient le zinc par différence.

II. Alliages formés essentiellement de plomb et d'étain (soudure, etc.)

Première méthode.

On traite environ 1,5 gr. de l'alliage divisé par l'acide azotique suivant la page 305, 1. a; on évapore presque à siccité et on sépare par filtration l'acide métastannique. On évapore le liquide filtré, en y ajoutant de l'acide sulfurique pur et étendu, jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit chassé, et l'on dose le plomb à l'état de sulfate (page 265, 3. a. β). Si l'alliage contient d'autres métaux, on les trouve au moins en partie dans le liquide séparé du sulfate de plomb, c'est pourquoi il faut essayer ce liquide avec l'acide sulfhydrique et le sulhydrate d'ammoniaque.

On transforme l'acide métastannique en oxyde d'étain, que l'on pèse (page 305, 1). On en prend une partie aliquote avec du foie de soufre ou un mélange de soufre et de carbonate de soude (page 530, β); on traite la masse fondue par l'eau, on dissout dans l'acide azotique étendu et chaud le sulfure de plomb resté non dissous et lavé; on dose dans la solution le plomb sous forme de sulfate et l'on essaye si le liquide filtré renferme encore du fer, etc. Si, en chauffant le sulfure de plomb avec l'acide azotique il reste un résidu insoluble, il faudrait après l'avoir chauffé au rouge le fondre encore avec le foie de soufre, etc. — Dans une autre portion aliquote de l'oxyde d'étain on cherche la silice suivant la méthode de *Khittel* (page 533): on retranche alors du poids de l'oxyde d'étain impur le poids trouvé de l'oxyde de plomb et celui de la silice, pour avoir le poids de l'oxyde d'étain pur.

Deuxième méthode.

On fond l'alliage, finement divisé, avec 3 p. de soufre et 3 p. de carbonate de soude, ou bien avec 4 p. de foie de soufre, à l'abri de l'air, et l'on chauffe la masse fondue avec de l'eau. Dans la dissolution, on précipite par l'acide sulfurique étendu le sulfure d'étain mélangé avec du

soufre, et après l'avoir lavé et desséché on le change en oxyde en le chauffant convenablement au rouge (page 306). Le sulfure de plomb, qui reste dans le traitement de la masse fondue par l'eau, est chauffé avec de l'acide azotique étendu, et en évaporant avec de l'acide sulfurique on précipite le plomb (page 265 3. a. β.) : on essaye si le liquide filtré ne renferme pas d'autres métaux.

Troisième méthode (électrolytique) suivant *Classen* (*).

On traite l'alliage par l'acide azotique, en opérant exactement comme dans la première méthode : on fait digérer, avec de l'acide chlorhydrique concentré, l'acide métastannique, qui retient du plomb, puis on évapore la plus grande partie de l'acide, on ajoute de l'eau ; dans la dissolution ainsi obtenue on verse un excès d'oxalate d'ammoniaque et l'on soumet à l'électrolyse. On obtient ainsi l'étain au pôle négatif, et le plomb qui lui est encore mélangé se dépose au pôle positif à l'état de peroxyde. On sèche les électrodes à 100° et leur augmentation de poids donne les poids des dépôts.

III. *Alliages formés surtout d'étain et d'antimoine.*
(métal anglais, pewter, etc.)

Ces alliages, d'un usage fréquent renferment, les deux métaux en proportions très variables. Dans leur analyse il faut tenir compte du plomb, du cuivre, du bismuth, du zinc, du nickel, qui parfois sont ajoutés à dessein, et dans des recherches rigoureuses il ne faudrait pas négliger les autres éléments, en petites quantités, surtout l'arsenic, qui font partie des impuretés que renferment l'étain et l'antimoine. On pourra pour faire l'analyse prendre l'une ou l'autre des méthodes suivantes.

Première méthode.

On opère exactement suivant la page 545, a. Si l'alliage contient d'autres métaux que l'antimoine, l'étain et l'arsenic, on les trouve en partie dans l'antimoniade de soude, tels sont l'oxyde de cuivre, celui de bismuth, le protoxyde de nickel ; et en partie dans le liquide filtré alcalin contenant l'oxyde d'étain et l'acide arsénique, tels sont le plomb, le zinc. On reconnaît facilement dans la suite de l'analyse que l'on retrouve le cuivre et le bismuth à l'état de sulfure dans le sulfure d'antimoine, mais le fer et le nickel dans le liquide séparé par filtration d'avec le sulfure d'antimoine ; quant au plomb et au zinc, on peut les précipiter en ajoutant avec précaution du sulfure de sodium dans la dissolution renfermant encore un grand excès de soude, et cela avant de la saturer avec de l'acide chlorhydrique et d'y faire passer un courant d'hydrogène sulfuré.

(*) *Traité d'analyse chimique*, par *Post*, trad. *Gautier*.

Deuxième méthode (suivant Cl. *Winckler* (*)).

On dissout de 1 à 1,5 gr. de l'alliage divisé dans un mélange de 4 p. acide chlorhydrique, 1 p. acide azotique et 5 p. eau, et en ajoutant de l'acide tartrique ; on étend pour faire 300 à 400 C.C. (ce qui ne doit pas produire de trouble s'il y a assez d'acide tartrique), on ajoute une solution de chlorure de calcium en proportion telle que pour 1 p. d'étain il y ait environ 8 p. de chaux, on neutralise avec du carbonate de potasse, on ajoute du cyanure de potassium puis de nouveau du carbonate de potasse pour précipiter toute la chaux. On chauffe alors à l'ébullition, on laisse déposer, on décante à travers un filtre, on fait bouillir le précipité avec de la nouvelle eau ajoutée, on laisse encore déposer et on jette sur le premier filtre en réunissant les deux liquides filtrés. De cette façon presque tout l'antimoine se trouve dans ceux-ci. Pour l'y faire passer complètement, on redissout le précipité dans un peu d'acide chlorhydrique concentré, on ajoute un peu d'acide tartrique, on neutralise de nouveau avec le carbonate de potasse et l'on précipite une seconde fois avec le cyanure de potassium et une nouvelle addition de carbonate de potasse. On fait bouillir, on décante à travers le filtre, on fait bouillir en renouvelant trois fois l'eau par décantation toujours à travers le filtre, enfin on y fait passer le précipité et on achève le lavage. Maintenant tout l'antimoine et l'arsenic sont dans le liquide, tout l'étain avec l'oxyde d'étain hydraté ainsi que le carbonate de chaux sont dans le précipité. On dessèche celui-ci, on le chauffe fortement au rouge avec les cendres du filtre dans un creuset en porcelaine, on le met dans un vase de Bohême, on ajoute un peu d'eau, puis de l'acide azotique étendu dans lequel se dissout la chaux, tandis que l'oxyde d'étain reste. On filtre, on chauffe au rouge et l'on pèse.

Dans le liquide filtré on dose l'antimoine à l'état de sulfure. S'il y a de l'arsenic, on le sépare par la méthode de *Bunsen* (pages 961 et 962).

IV. *Alliages servant de coussinets* (métal blanc).

Le métal blanc est formé en grande partie d'étain, mais les autres métaux sont fort différents. Parfois avec l'étain il y a souvent de l'antimoine, d'autres fois du zinc. Le cuivre et le plomb y sont la plupart du temps en faible proportion, mais quelquefois ils y sont en grande quantité : certains métaux blancs contiennent aussi du mercure, peu ont du nickel. Les éléments que l'on y rencontre encore, comme l'arsenic, le fer, ne doivent être généralement regardés que comme des impuretés. Le phosphore ne s'y rencontre que lorsqu'on a pris du bronze phosphoré pour faire l'alliage. On comprend d'après cela la nécessité de procéder d'abord par une analyse qualitative.

Voici le meilleur moyen de faire l'analyse quantitative.

1. On traite 1 à 3 gr. par l'acide azotique (page 305 1. a.) on évapore

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIV, 163.

presque à siccité au bain-marie, et l'on traite le résidu par l'acide azotique étendu. Si le précipité ne se dépose pas, on ajoute un peu d'azotate d'ammoniaque. On filtre l'acide métastannique hydraté impur, et on le lave avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu d'azotate d'ammoniaque.

2. Le résidu insoluble contient tout l'étain, presque tout l'antimoine et en général de petites quantités de plomb, de cuivre, de zinc, etc. — On le sépare du filtre, on trempe celui-ci dans une dissolution d'azotate d'ammoniaque, on le sèche, on l'incinère, on ajoute les cendres au précipité, on chauffe au rouge, on pèse, on fond avec du carbonate de soude et du soufre (page 530, β), on traite la masse fondue par l'eau, on filtre, on lave le résidu insoluble, on l'épuise par l'acide azotique étendu et chaud, on fond de nouveau avec du carbonate de soude et du soufre le résidu qui pourrait rester encore, et on répète les opérations indiquées plus haut.

3. Dans la dissolution azotique obtenue en 2 on dose les petites proportions de *plomb*, de *cuivre*, de *zinc* et de *fer*, qui s'y trouvent en général, en employant une des méthodes décrites à propos du laiton (page 1026).

4. Avec de l'acide sulfurique étendu on acidifie la dissolution des sulfosels, préparée en 2, on laisse déposer, on filtre, on lave le précipité, on évapore le liquide filtré, et l'on y dose avec la solution molybdique l'acide phosphorique produit par le *phosphore* que pourrait contenir l'alliage. — La proportion d'étain s'obtient en retranchant du poids de l'oxyde d'étain impur les poids des oxydes métalliques trouvés en 3, et de l'acide phosphorique. On peut du reste l'obtenir directement en transformant l'oxyde en sulfure d'étain, que l'on pèse (page 306 c.).

5. Si l'y a de l'*antimoine* et peut-être aussi de l'*arsenic*, il faut oxyder avec de l'acide azotique fumant le sulfure d'étain obtenu en 4. et qui renferme du soufre, du sulfure d'antimoine et peut-être aussi du sulfure d'arsenic. On évapore l'excès d'acide et on opère la séparation et le dosage des métaux suivant la page 543 a.

6. Pour séparer et doser le *plomb*, on évapore avec un excès d'acide sulfurique étendu (page 549, 2.) la dissolution azotique obtenue en 1. et séparée par filtration de l'acide métastannique. Au liquide séparé du sulfate de plomb on ajoute environ 62 pour 100 d'acide chlorhydrique de densité 1,1 : on y fait passer à 70° un courant d'acide sulfhydrique, on filtre, on lave le précipité, on le traite par une solution de sulfure de sodium ou bien de sulhydrate d'ammoniaque s'il y avait du mercure, on filtre et on verse de l'acide chlorhydrique dans le liquide filtré. On traite par un peu d'acide chlorhydrique bromé le précipité formé en majeure partie de soufre et qui peut contenir le reste de l'antimoine et de l'arsenic, on filtre, on ajoute un excès d'ammoniaque et, après avoir acidifié avec l'acide chlorhydrique et laissé longtemps digérer, on précipite par l'hydrogène sulfuré. On rassemble dans un petit tube à amiante le peu de *sulfure d'antimoine* obtenu et on le dose (page 299). S'il y a de l'*arsenic* il suffit souvent de traiter le précipité encore humide par le carbonate d'ammoniaque pour le séparer.

7. Le précipité resté insoluble en 6. après le traitement par le sulfure

alcalin, et qui contient en général encore un peu de sulfure de zinc, est dissous dans l'acide chlorhydrique bromé; pour compléter la séparation du zinc dans les métaux du cinquième groupe, on fait digérer avec un excès d'ammoniaque, on ajoute 12 pour 100 d'acide chlorhydrique de densité 1,1, on précipite de nouveau à 70° avec l'acide sulfhydrique, on filtre, on réunit le liquide avec le liquide analogue obtenu en 6, on concentre par évaporation et par la méthode de *Zimmermann* (page 879), on sépare le zinc du fer, et s'il le faut aussi du nickel.

8. Le précipité obtenu en 7. par l'acide sulfhydrique, lorsqu'il ne contient que du sulfure de cuivre, est transformé en protosulfure de cuivre (page 281 a) et pesé. Mais s'il contient aussi du sulfure de mercure il faut les séparer tous deux suivant le procédé indiqué page 521, 3. c.

9. Le dosage du mercure fait en 8. donne généralement un résultat un peu trop faible, parce qu'une partie du mercure peut passer dans le précipité d'acide métastannique et est alors perdu dans le traitement ultérieur de celui-ci. Il faut donc pour doser le mercure prendre un nouvel essai de l'alliage, pour le chauffer dans un courant d'hydrogène dans une petite nacelle introduite dans un tube de verre. La perte de poids obtenue de cette façon donne exactement la quantité de mercure.

D. PRÉPARATIONS D'ÉTAIN

Nous avons déjà dit au § 126 comment il faut analyser les composés d'étain. Quant à l'essai du protochlorure, du sel d'étain, je vais ajouter ici quelques nouveaux procédés.

1. Pour essayer si le sel d'étain n'est pas falsifié (par du sulfate de zinc, ou du sulfate de magnésie, du chlorure de sodium, etc.). *G. Merz* (*) opère ainsi: on en prend un certain poids, environ 2 gr., que l'on met avec cinq fois son poids d'alcool absolu et l'on remue environ 5 minutes. Si le sel d'étain est récemment préparé et n'est pas additionné de substances insolubles dans l'alcool, on a une dissolution limpide. Mais si le sel a subi l'action de l'oxygène de l'air, il se produit un précipité pulvérulent dur ou floconneux, mais qui, lorsqu'il n'est pas abondant, se dissout facilement en chauffant le liquide, ou bien, lorsqu'il est en plus grande quantité, disparaît par l'addition d'acide chlorhydrique dans l'alcool. Mais si le sel d'étain renferme les substances étrangères avec lesquelles on le falsifie d'ordinaire, elles restent non dissoutes en formant un magma cristallin, que l'on peut séparer par filtration, laver avec de l'alcool et peser.

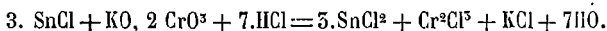
2. Si l'on veut doser la proportion de protochlorure d'étain on peut, outre les méthodes données à la page 307 appliquer un des procédés suivants, indiqués par *Fr. Goppelsræder* et *W. Trechsel* (**).

a. Dans un petit ballon on dissout dans peu d'eau un poids connu de bichromate de potasse, on ajoute à la dissolution chaude, mais non bouillante, de l'acide chlorhydrique puis un poids connu du sel d'étain, mesuré de façon à ne pas suffire pour réduire tout l'acide chromique. Lorsque le

(*) *Pharm., Centraltbl., XVII, 105. — Zeitschr. f. analyt. Chem., XV, 487.*

(**) *Bullet. de la Soc. industr. de Mulhouse, XLIV, 297.*

sel est dissous on ajoute une plus grande quantité d'acide chlorhydrique fort, on chauffe, on reçoit le chlore qui se dégage dans une dissolution d'iodure de potassium et l'on dose l'iode mis en liberté (page 321). Cette quantité d'iode donne celle de bichromate non réduit par le sel d'étain, tandis que la proportion de bichromate réduit fait connaître celle de sel d'étain d'après l'équation suivante :



b. On dissout à froid le sel d'étain dans l'acide chlorhydrique avec addition d'un poids connu de bichromate de potasse et cela dans un flacon à l'émeri : la réaction terminée on ajoute un excès d'une dissolution d'iodure de potassium, on laisse reposer cinq minutes et l'on dose l'iode précipité avec l'hyposulfite de soude. Ce procédé repose, comme on le voit, sur le dosage de l'acide chromique donné par *K. Zulkowsky* (*) et dont la rigueur laisse encore quelque chose à désirer. Dans leurs expériences *Goppelsræder* et *Trechsel* répétèrent plusieurs fois, d'après la méthode 3, l'analyse d'un même sel d'étain et eurent en somme des résultats assez concordants : la plus grande différence fut de 0,51 pour 100 dans un sel contenant 96 pour 100 de protochlorure.

3. S'il faut doser tout l'étain du sel, on le dissout dans l'acide chlorhydrique avec un peu de potasse et, après avoir saturé la majeure partie de l'acide libre, on précipite par l'azotate d'ammoniaque (page 305), ou bien on dissout dans l'acide chlorhydrique et l'on dose par voie électrolytique (page 1047).

23. Composés de l'arsenic.

§ 268.

Le dosage de l'arsenic et sa séparation d'avec les autres éléments ont été traités dans les §§ 127, 164 et 165 et à propos de l'analyse des minerais arsénifères, des alliages, etc., surtout en parlant de la pyrite ferrugineuse (page 962), des fahlerz (page 996), des diverses sortes de cuivre (pages 1015 et 1026), des minerais de bismuth (page 1033), des minerais d'antimoine (page 1039). Il ne serait donc pas nécessaire d'y revenir ici. Toutefois si nous en parlons, c'est pour attirer l'attention sur une méthode tout à fait convenable pour doser de petites quantités d'arsenic dans les ocres et autres couleurs, renfermant comme falsification des composés arsenicaux. Cette question, surtout depuis ces derniers temps, est assez importante, car souvent les chimistes ont à rechercher si de pareilles matières colorantes sont employées dans la teinture des étoffes, la fabrication des papiers, etc.

Il faut opérer sur une assez grande quantité de substance, de 50 à 100 gr., quantités qui ne permettent pas facilement soit de fondre avec le carbonate et l'azotate alcalin, ou avec le foie de soufre, soit de traiter la dissolution renfermant un acide fort par l'acide sulfhydrique.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 74.

Ce qu'il y a de mieux alors, c'est de prendre la méthode par distillation de *Schneider* (*) et *Fyfe* (**), qui du reste a été souvent appliquée et étudiée par d'autres chimistes (***). On emploiera surtout la modification de *Hager* (****), qui dans ces derniers temps a été de nouveau l'objet d'un travail de *E. Fischer* (*****), et essayée dans le cas où il y aurait aussi en présence de l'antimoine et de l'étain. Cette modification rend possible, lorsqu'il y a de l'acide arsénique, d'obtenir tout l'arsenic sous forme de protochlorure et ainsi de le trouver dans le produit de la distillation.

On commence par traiter la substance (environ 100 gr.), dans un ballon à fond rond et à long col, par 100 C.C. d'acide chlorhydrique de densité 1,15 et bien exempt d'arsenic. Si l'on craignait de ne pas obtenir ainsi la décomposition et la dissolution complètes de la combinaison arsenicale cherchée, on ajouterait quelques grammes de chlorate de potasse. Après avoir laissé réagir assez longtemps à froid, on ajoute 50 C.C. d'eau et l'on chauffe un peu et assez longtemps, jusqu'à ce que tout ce qui est soluble soit dissous. Si l'on avait dû employer le chlorate de potasse il faudrait ajouter une dissolution de protochlorure de fer (*****), tout à fait exempt d'arsenic, jusqu'à ce que ce sel domine, puis encore 20 C.C. de la même dissolution: si l'on n'a fait usage que de l'acide chlorhydrique 20 C.C. suffisent. On soumet alors à la distillation. Comme les bouchons en liège noircissent facilement le liquide distillé, et qu'il vaut mieux aussi laisser de côté ceux en caoutchouc, on fait l'opération dans une cornue tubulée. Le col est redressé, étiré à son extrémité et recourbé de façon à pouvoir être introduit facilement et assez loin dans le tube serpentin de l'appareil réfrigérant. Comme récipient on prend un petit ballon dans lequel plonge le bout du tube refroidi. On chauffe à l'ébullition, de façon que dans une minute il passe 2 ou 3 C.C. de liquide, et l'on continue jusqu'à ce que l'on ait recueilli 30 à 40 C.C. de liquide distillé. Après un refroidissement suffisant on reverse dans la cornue 100 C.C. d'acide chlorhydrique de densité 1,1 tout à fait pur d'arsenic, et l'on distille de nouveau comme plus haut. On recommence l'opération une troisième fois, en ajoutant toujours 100 C.C. d'acide chlorhydrique, mais l'on reçoit le liquide qui distille dans un autre vase. Ces liquides sont traités chacun séparément par l'acide sulfhydrique, après avoir été étendus d'eau. Si le dernier ne donne pas de précipité jaune, c'est que tout l'arsenic est dans les premiers. Mais si le dernier donne aussi un précipité, il faut refaire une quatrième

(*) *Wiener. akadem. Berichte*, VI, 409. — *Pogg. Ann.*, LXXXV, 453.

(**) *Journ. f. pract. Chem.*, LV, 103.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIV, 250.

(****) *Hager. Handbuch der pharm. Praxis*, I, 492.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XXI, 266.

(******) Pour préparer le protochlorure de fer, on traite un excès de petites aiguilles ou de limaille de fer par de l'acide chlorhydrique de densité 1,12, on chauffe lorsque le dégagement tumultueux d'hydrogène a cessé, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de gaz, et l'on filtre. On ajoute à la dissolution 100 C.C. d'acide chlorhydrique pur de densité 1,1 et l'on chauffe dans une cornue reliée à un réfrigérant et à un récipient jusqu'à ce que 80 C.C. soient passés. Si ce liquide distillé étendu d'eau ne donne pas la réaction de l'arsenic avec l'acide sulfhydrique, le chlorure peut être employé: dans le cas contraire, il faut ajouter une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique et recommencer la distillation, jusqu'à ce que le dernier liquide distillé soit exempt d'arsenic.

distillation avec une nouvelle addition d'acide chlorhydrique de densité 1,1.

On rassemble tous les sulfures d'arsenic sur un petit filtre, on lave, on fait digérer avec une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque, on filtre, on acidifie avec de l'acide chlorhydrique, au bout de quelque temps on fait passer un courant d'acide sulfhydrique, on rassemble le sulfure d'arsenic sur un petit filtre séché à 100° et pesé, on lave, on sèche et l'on pèse (page 313).

Si la substance soumise à l'analyse renferme du plomb, du cuivre, du bismuth, du cadmium, et du mercure, ces métaux restent tous dans le résidu de la distillation, mais s'il y a de l'antimoine et de l'étain, il en passe un peu dans le liquide distillé. On redistille alors celui-ci, après l'avoir additionné de quelques C.C. de protochlorure de fer, on recueille 50 C.C. de liquide condensé, qui renferment dans ce cas tout l'arsenic à l'état de protochlorure, tandis que l'antimoine et l'étain seront dans les résidus réunis des distillations. Pour être plus certain d'atteindre le but, il vaut mieux, d'après *Fischer*, distiller la première moitié de tout le liquide distillé obtenu au commencement et qui renferme la plus grande partie de l'arsenic, après l'avoir additionné de 3 à 5 C.C. de protochlorure de fer, et s'arrêter lorsqu'on a 50 C.C. ; puis on ajoute la seconde moitié et on ramène au même volume.

24. Composés du phosphore.

§ 269.

Phosphore rouge (amorphe).

Le phosphore rouge, que l'on fabrique en grand et dont on consomme des quantités considérables, n'est en général pas pur. Il renferme fréquemment plus ou moins de phosphore incolore ordinaire, et comme celui-ci s'oxyde peu à peu à l'air, il se forme peu à peu des quantités variables d'acide phosphorique et d'acide phosphoreux, qui communiquent à la marchandise une réaction acide et un degré de déliquescence assez prononcé.

Pour doser tous ces éléments la méthode suivante de *T. Leick* (*) est très convenable.

1. Dosage de l'acide phosphorique et de l'acide phosphoreux contenus dans le phosphore amorphe.

Dans un petit tube-filtre à amiante on place environ 5 C.C. du phosphore amorphe à essayer, en écrasant les grumeaux, et au moyen d'une trompe on lave avec de l'eau, tant que le liquide qui passe a une réaction acide. On fait alors 250 C.C. avec ce liquide.

1). On évapore au bain-marie 100 C.C. additionnés de 5 C.C. d'acide azotique concentré, jusqu'à ce que le résidu ne soit plus que de 1 C.C.,

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 65.

on ajoute quelques gouttes d'acide azotique fumant, on chauffe encore un peu, puis on précipite l'acide phosphorique avec la mixture magnésienne (s'il arrivait qu'avant la précipitation par le sel de magnésie la sursaturation par l'ammoniaque produisit un trouble, ce qui indiquerait que l'acide phosphorique n'est pas pur, il faudrait préalablement faire une précipitation par la solution molybdique (page 340 β).

Le poids de pyrophosphate de magnésie donnera le poids de l'acide phosphorique existant déjà dans le phosphore rouge et le poids de celui produit par l'oxydation de l'acide phosphoreux.

2). Dans un vase de Bohême on met 100 nouveaux C.C. de l'eau de lavage du phosphore amorphe, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique et un excès d'une dissolution de bichlorure de mercure, et l'on chauffe lentement au bain-marie à environ 60°, laquelle on maintient assez longtemps. On décante un peu du liquide limpide, pour y verser encore du bichlorure de mercure et s'assurer en chauffant s'il y a encore une nouvelle précipitation : dans ce cas il faudrait tout reverser dans le vase et continuer d'ajouter du bichlorure.

On rassemble le précipité de protochlorure sur un filtre pesé, on sèche à 100° et l'on calcule la quantité d'acide phosphoreux correspondant au poids de protochlorure d'après l'équation suivante : $\text{PhO}^3, 3\text{H}^2\text{O} + 4.\text{HgCl} + 2.\text{H}^2\text{O} = 2.\text{Hg}^2\text{Cl} + 2.\text{HCl} + \text{PhO}^3, 3\text{H}^2\text{O}$. — 2 équivalents de protochlorure de mercure = 470,92 correspondent donc à un équivalent d'acide phosphoreux anhydre = 55 ou d'acide hydraté = 82.

Dans la précipitation du protochlorure de mercure il faut se mettre à l'abri des rayons directs du soleil, sans quoi le précipité prend une teinte grise produite par du métal réduit.

En transformant l'acide phosphoreux trouvé en acide phosphorique et en le retranchant de celui trouvé en 1, la différence donne l'acide phosphorique existant tel quel dans le phosphore.

2. Dosage de la totalité du phosphore rouge et du phosphore incolore.

Comme plus haut on lave avec de l'eau environ 0^{sr},5 du phosphore à essayer dans un tube-filtre à amiante pour enlever tout l'acide phosphorique et l'acide phosphoreux ; on introduit le contenu du tube (avec l'amiante) dans un petit ballon, qui communique par un tube deux fois recourbé avec un tube en U. Dans ce dernier il y a 5 C.C. d'acide azotique rouge fumant ; on chauffe peu à peu jusqu'à l'ébullition le phosphore avec l'acide jusqu'à ce que tout soit dissous ; on réunit le liquide à l'acide qui s'est condensé dans le tube en U ; on évapore dans une capsule en ajoutant encore un peu d'acide fumant et on reprend par l'eau le résidu sirupeux. On filtre, on précipite par la mixture magnésienne, et du poids d'acide phosphorique on conclut celui des deux modifications du phosphore.

3. Dosage du phosphore rouge.

Dans le tube à amiante on lave encore 0^{sr},5 environ de phosphore jusqu'à ce que l'eau n'ait plus la moindre réaction acide, puis on transporte

le tube sur un autre petit ballon et on chasse l'eau qui mouille le phosphore avec de l'alcool absolu, puis celui-ci avec de l'éther anhydre. On met de côté le liquide alcoolique de lavage ainsi que l'éther et on lave le phosphore avec du sulfure de carbone pur, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide qui passe, évaporée sur un verre de montre, ne donne plus de lueur dans l'obscurité. On rassemble dans un petit ballon bien sec la dissolution de phosphore incolore dans le sulfure de carbone, et on la met de côté.

A travers le petit tube qui ne contient plus maintenant que le phosphore rouge, on fait passer un courant d'acide carbonique sec d'abord à la température ordinaire, puis à 40° ou 50°, et l'on prend directement le poids du phosphore rouge, ou mieux, après l'avoir changé en acide phosphorique par l'acide azotique, on le dose sous forme de pyrophosphate de magnésie.

4. Dosage du phosphore ordinaire (incolore).

On verse la dissolution du phosphore dans le sulfure de carbone préparée en 3. Dans une petite cornue tubulée, réunie à un tube réfrigérant, on ajoute assez d'iode pour avoir un liquide légèrement violet et l'on distille au bain-marie presque à siccité. Le sulfure de carbone doit passer un peu coloré par l'iode pour que l'on soit bien certain que la quantité d'iode ajoutée a été suffisante (pour 1 équivalent de phosphore il en faut au moins 3 d'iode).

Dans la petite cornue on ajoute au résidu l'alcool et l'éther avec lesquels on a lavé le phosphore pour éliminer l'eau, qui l'empêcherait d'être mouillé par le sulfure de carbone, et l'on distille de nouveau. On a alors dans le résidu, sous forme de triiodure de phosphore, le phosphore soluble dans le sulfure de carbone. Le plus souvent cependant le peu d'eau qui peut se trouver dans les dissolutions suffit pour décomposer l'iodure en I_3 et $\text{PhO}^3, 3\text{H}_2\text{O}$ parfois en $\text{PhO}^3, 3\text{H}_2\text{O}$. — On ajoute encore un peu d'eau, on chasse par distillation une partie de l'excès d'iode, on verse le contenu de la cornue dans une capsule, on ajoute de l'acide azotique, on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que tout l'iode soit expulsé, on reprend par de l'eau, on précipite l'acide phosphorique avec la dissolution molybdique (*), on le dose à l'état de pyrophosphate de magnésie et l'on en déduit le poids de phosphore ordinaire.

5. Quant aux *matières étrangères*, telles que du sable, etc., mélangées avec la marchandise, le moyen le plus simple d'en déterminer la proportion consiste à mettre l'essai dans un ballon avec de l'iode et de l'eau, à séparer le résidu par filtration et à le peser.

Connaissant les proportions des deux modifications du phosphore, de l'acide phosphoreux, de l'acide phosphorique et les mélanges mécaniques, on en conclut par différence la quantité d'eau.

(*) L'iode du commerce renferme souvent une petite quantité de fer, qui peut altérer l'exactitude des résultats si l'on précipite directement la solution d'acide phosphorique par la mixture magnésienne.

25. Composés du soufre.

§ 270.

A. SOUFRE DU COMMERCE

On trouve le soufre dans le commerce soit à l'état de soufre brut (provenant du traitement des terres sulfurées, des sulfures métalliques ou des résidus des fabriques de soude par le procédé *Leblanc*), soit à l'état de soufre raffiné (en bâtons ou en fleurs). Le soufre raffiné ne renferme en général que très peu de substances étrangères, mais il n'en est pas de même du soufre brut. Dans la manière de procéder à l'analyse d'un soufre que nous allons indiquer, nous tenons compte de toutes les substances que l'on peut rencontrer.

1. Pour mesurer l'*humidité*, on met de 3 à 5 gr. de soufre grossièrement pulvérisé dans un tube léger, on sèche à 70° (pas plus longtemps qu'il ne le faut) et l'on prend la perte de poids. S'il fallait opérer sur une plus grande quantité, on se servirait de la petite boîte métallique décrite à la page 1011, fig. 228.

2. Pour doser l'*arsenic*, on dissout environ 10 gr. du soufre dans une lessive de potasse pure et l'on y fait passer un courant de chlore, préparé avec des matières premières bien exemptes d'arsenic, jusqu'à ce que le liquide qui surnage le soufre éliminé soit limpide. On additionne le liquide filtré d'acide chlorhydrique et l'on dose l'arsenic (et aussi l'antimoine s'il y en a) par la méthode de *Bunsen* (page 962).

Si l'on trouve de l'arsenic, il faut chercher s'il est à l'état d'acide arsénieux ou de sulfure (*). Pour cela on traite une nouvelle portion du soufre broyé avec de l'acide chlorhydrique étendu à une douce chaleur et assez longtemps, on filtre et l'on essaye si la dissolution donne du sulfure d'arsenic avec l'acide sulfhydrique. Ce sulfure provient de l'arsenic contenu dans le soufre à l'état d'acide arsénieux. — S'il y a encore du sulfure d'arsenic, on l'enlèvera, mais bien difficilement en totalité, en épuisant avec de l'ammoniaque le soufre déjà traité par l'acide chlorhydrique : on acidifie avec de l'acide chlorhydrique le liquide filtré ammoniacal et l'on précipite par l'hydrogène sulfuré.

3. Pour doser l'acide *sulfurique*, le *chlore*, ainsi que pour rechercher l'acide *sulfureux* et l'acide *hyposulfureux*, on agite 100 gram. de soufre réduit en poudre fine dans 500 C.C. d'eau, on laisse déposer et l'on filtre.

a. A 100 C.C. du liquide on ajoute un peu d'acide azotique et d'azotate d'argent, et s'il y a du chlorure d'argent formé, on le réduit en argent métallique pour la pesée (page 254). Si, par suite de la présence d'un peu de sulfure d'argent, le chlorure était noirâtre, il faudrait le traiter par l'ammoniaque, acidifier le liquide filtré avec de l'acide azotique et alors réduire le chlorure ainsi purifié.

b. On acidule juste avec de l'acide chlorhydrique 100 C.C., et avec le chlorure de baryum, on précipite l'acide sulfurique (page 326).

(*) *H. Hager Pharm. Centralb.*, XV, 149. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIII, 346.

c. On essaye d'abord la réaction de 100 C.C., puis avec une goutte d'iode d'amidon on cherche l'acide sulfureux ou l'acide hyposulfureux. On pourrait aussi au besoin dans 100 nouveaux C.C. doser quantitativement ces acides avec une dissolution titrée d'iode (pages 327 et 328).

4. Pour doser les *substances non volatiles* (bismuth, sable, etc.), on chauffe avec précaution au bain de sable et dans un creuset en porcelaine 10 à 15 gr. de soufre, jusqu'à ce que presque tout le soufre soit vaporisé (il faut éviter la combustion du soufre). On ferme alors le creuset avec un couvercle percé d'un trou, traversé par un tube amenant un courant d'air pur et sec et l'on chauffe plus fort, jusqu'à ce que tout le soufre soit volatilisé. On pèse le résidu (charbon des matières organiques et sels). On chauffe ensuite ce résidu avec précaution au contact de l'air; on pèse après refroidissement, on a ainsi les matières minérales et la différence donne le charbon de la matière organique. On peut, au besoin, achever l'analyse par la recherche des substances inorganiques (peroxyde de fer, chaux, magnésie, soude, etc.).

5. S'il y avait du *sélénium*, on pourrait le doser par une des méthodes suivantes :

a. On chauffe longtemps, avec une dissolution de cyanure de potassium en grand excès le soufre réduit en poudre très fine : il ne faut pas chauffer trop fort pour éviter que le soufre se ramasse en pelotes; à la fin cependant on fait bouillir et l'on sépare par filtration le soufre resté non dissous. Le liquide renferme du sulfocyanure de potassium et aussi du sélénocyanure de potassium s'il y a du sélénium. On sursature avec de l'acide chlorhydrique, ce qui précipite le sélénium, mais il ne faut pas oublier que dans des dissolutions étendues la précipitation complète ne se fait que lentement, et même seulement au bout de quelques jours. On rassemble sur un petit filtre pesé, on sèche à une température inférieure à 100° et l'on pèse (*Oppenheim* (*), *H. Rose* (**)).

b. Si l'état physique du soufre faisait craindre que le sélénium ne fût pas complètement dissous par la solution de cyanure, on le ferait fondre avec 8 à 10 fois son poids de cyanure de potassium dans un ballon à long col dans lequel on ferait passer un courant d'hydrogène, et l'on achèverait comme il est dit à la page 326.

c. On broie le soufre avec 3 p. de salpêtre et 3 p. de carbonate de soude et l'on introduit le mélange par petites portions dans un creuset chauffé au rouge faible. On chauffe dans de l'eau la masse fondue, renfermant tout le soufre à l'état de sulfate et tout le sélénium en séléniat alcalin; on filtre, on sursature avec de l'acide chlorhydrique, on chauffe assez longtemps pour que l'acide séléniq. soit réduit en acide sélénieux et l'on précipite enfin le sélénium par l'acide sulfureux (page 326).

B. ACIDE SULFURIQUE FUMANT.

Depuis ces derniers temps, l'acide sulfurique fumant est souvent employé dans les fabriques de couleurs; il a aussi beaucoup d'autres usages et ren-

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXI, 280.

(**) *Pogg. Ann.*, CXIII, 621. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, I, 76.

ferme en général bien plus d'acide anhydre qu'autrefois. Comme la proportion de ce dernier est très variable et qu'il n'y a, en définitive, que lui qui ait ici de la valeur, on a souvent l'occasion d'avoir à analyser à ce point de vue l'acide sulfurique fumant. Cette opération présentant quelques difficultés, j'ai pensé qu'il ne serait pas inutile d'indiquer ici une marche à suivre.

1. Si l'acide fumant, comme cela arrive fréquemment, est plus ou moins solidifié, il faut d'abord le liquéfier complètement pour pouvoir en prendre un essai. Le mieux est de chauffer avec précaution le flacon au bain de sable ou sur une plaque de fer (il serait dangereux de chauffer dans un bain d'eau). Il faut, pendant le chauffage, que le bouchon joue librement dans le goulot. — Une fois l'acide liquéfié, on agite légèrement pour bien mélanger et avec une pipette on en fait couler environ 25 gram. dans deux petits flacons à large goulot, en verre mince, que l'on a pesés d'avance; on ferme aussitôt avec le bouchon à l'émeri, creux pour être plus léger et qui doit bien fermer; on laisse refroidir, si c'est nécessaire, et l'on pèse.

Suivant que l'on veut faire un seul essai ou deux simultanément, on place un des petits flacons, ou chacun d'eux, dans un vase de Bohême d'environ un litre de capacité, on enlève le bouchon, que l'on pose aussi dans le vase, au moyen d'une grosse pipette on verse de l'eau dans le vase, en quantité telle que le flacon ne chavire pas et en prenant la précaution de n'en pas laisser s'introduire dans l'acide. On ferme avec une lame de verre bien dressée sur les bords du vase de Bohême et dont la face inférieure est mouillée avec de l'eau, et enfin on abandonne au moins 24 heures afin que l'acide ait le temps d'absorber de l'eau. Ce but atteint, on verse une nouvelle quantité d'eau dans le vase de Bohême; on renverse le petit flacon de façon que l'acide se trouve tout d'un coup en contact avec la masse entière de l'eau, tout en laissant le vase de Bohême fermé.

Quant à la meilleure manière de faire la dissolution dans l'eau, les opinions varient: toutefois il est souvent désirable de la faire aussi rapidement qu'il est possible dans une expérience de ce genre. — *Fr. Becker* (*) pèse dans un petit creuset en platine d'une capacité de 10 C.C. et muni d'un couvercle fermant hermétiquement; puis, en donnant du jeu au couvercle, il laisse glisser le creuset dans un vase de Bohême contenant environ 100 C.C. d'eau et que l'on ferme aussitôt avec une lame de verre. — *Cl. Winkler* (**) conseille de peser les produits riches en anhydride dans des flacons à l'émeri pesés exactement et pouvant contenir de 10 à 15 C.C. de l'acide, puis de laisser couler l'acide dans l'eau; on peut aussi faire usage du tube à robinet qu'il a fait construire et qui est représenté dans la figure 229. — Le robinet doit fermer hermétiquement sans l'emploi de graisse, et la pointe doit être tirée bien régulièrement. Au moyen d'une disposition convenable, on fait arriver de l'acide par aspiration dans la moitié ou les deux tiers de la partie étirée du tube, on ferme le robinet, on retourne le tube la pointe en haut, on nettoie l'extérieur avec du

(*) *Chem. Zeitung*, IV, 600. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XX, 502.

(**) *Chem. Industr.*, 1880, n° 6. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XX, 302.

papier, on pèse le tube dans la position horizontale, on le plonge la pointe en bas, dans de l'eau ou, pour les acides très riches en anhydride, dans une couche de sulfate de soude cristallisé, bien neutre et grossièrement pulvérisé, puis on laisse couler lentement le contenu du tube. A la fin on projette avec la fiole à jet une goutte d'eau dans le tube, on l'y laisse quelques instants et on lave bien. — *Lunge* (*) regarde comme fort commode ce procédé. N'ayant pas de tube à robinet, il prend un tube à boule de 2 centim. de diamètre, dont les deux bouts sont étirés en tubes capillaires. Par aspiration on fait arriver de 3 à 5 gr. d'acide dans la boule, qui ne doit pas être remplie tout à fait à moitié; après avoir nettoyé l'extérieur, on fond un des tubes capillaires pour le fermer et l'on pèse dans la position horizontale (le mieux en soutenant le tube dans un petit creuset en platine). On vide le contenu dans l'eau en cassant la pointe.

Clar et *Gaior* (**) emploient aussi de semblables boules de verre. Pour peser l'anhydride, ils prennent un petit flacon en verre de 58 millimètres de haut, 17 millimètres de large, avec un bouchon usé à l'émeri, haut, élargi en haut en forme de boule, ayant à sa pointe une petite ouverture fermée avec un petit bouchon en verre. L'intérieur du bouchon est garni d'un peu de coton de verre humide. Le flacon étant rempli et pesé, on le laisse glisser retourné dans un ballon incliné d'environ 2 litres et contenant à peu près 500 C.C. d'eau à 50° ou 60°. Lorsque le mélange s'est bien effectué par la petite ouverture du bouchon, après refroidissement et absorption des vapeurs on étend le liquide au volume d'un litre.

Que l'on ait employé un moyen ou un autre, on a maintenant en dissolution tout l'acide sulfurique et, s'il y a de l'acide sulfureux, une partie seulement de celui-ci, l'autre s'étant échappée par suite de l'échauffement du liquide. — Supposons d'abord le cas le plus simple, où il n'y a pas d'acide sulfureux. Après complet refroidissement, on verse le liquide acide dans un ballon jaugé, on ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge, et l'on titre très exactement une partie aliquote avec la dissolution normale de soude (page 791). On en conclut la quantité d'acide sulfurique anhydre (SO_3) contenue dans tout le liquide; on retranche ce poids de celui de l'acide fumant employé; la différence donne l'eau d'hydratation et d'après celle-ci on calcule l'acide monohydraté. Le poids de ce dernier retranché du poids de l'acide fumant fait connaître le poids d'anhydride sulfurique.

Maintenant, pour apprécier l'influence de l'acide sulfureux, admettons :

a. Que l'acide sulfureux est tout entier dans la liqueur acide : nous calculerons d'après la soude normale neutralisée une quantité d'acide sulfurique anhydre qui sera la somme de l'acide sulfurique et de l'acide

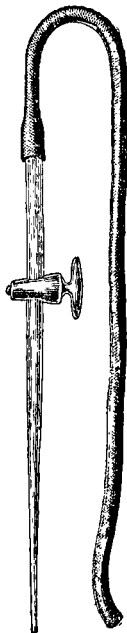


Fig. 220.

(*) *Lunge. Taschenbuch f. Soda, etc. Fabrication.* Berlin, 1885, p. 120.

(**) *Chem. Industr.*, IV, 251. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XXI, 441.

sulfureux. En retranchant ce poids de l'acide fumant employé, nous aurons un trop petit nombre pour l'eau d'hydratation, par conséquent aussi par l'acide monohydraté, et dès lors une évaluation trop forte pour l'acide anhydre.

b. Admettons, au contraire, que tout l'acide sulfureux se soit complètement échappé, nous avons alors, au lieu de l'eau d'hydratation, la somme de cette eau et de l'acide sulfurique. L'acide monohydraté calculé est trop fort et l'anhydride trop faible.

Comme, en réalité, en procédant à l'analyse, une partie de l'acide sulfureux part, tandis que l'autre reste, on obtient un résultat approximatif compris entre celui de *a*, trop fort, et celui de *b*, trop faible. En général on s'en contente, le dosage de l'acide sulfureux exigeant trop de temps.

Si cependant on voulait une grande exactitude, il faudrait doser l'acide sulfureux soit avec une solution d'iode (page 527), soit avec une dissolution de permanganate de potasse titrée avec le fer (Winkler (*)). Comme on opère avec des liquides très étendus, il faudra retrancher des volumes des liqueurs titrées employées les volumes de ces liqueurs nécessaires pour colorer, soit avec l'iodeure d'amidon, soit avec le permanganate, des volumes d'eau pure acidulée égaux aux volumes soumis à l'analyse.

Voici comment on fait le calcul :

Après avoir mesuré l'acidité de la dissolution acide et sa teneur en acide sulfureux, on calcule celui-ci en acide sulfurique anhydre que l'on retranche de l'anhydride correspondant aux C.C. de soude normal trouvés. En retranchant alors du poids de l'acide fumant employé le poids de l'acide anhydre corrigé, puis le poids de l'acide sulfureux, on a le poids de l'eau d'hydratation, avec lequel on calcule l'acide monohydraté. Retranchant enfin ce dernier, plus l'acide sulfureux de l'acide fumant, on a l'anhydride sulfurique.

Et encore on n'a un résultat absolument exact que si l'on fait la dissolution de l'acide fumant avec assez de précaution et en évitant le contact de l'air, de façon à être certain que tout l'acide sulfureux a bien réellement passé dans la dissolution acide.

26. Combinaisons de l'azote.

§ 271.

A. NITROSE.

On désigne sous le nom de nitrose le liquide acide qui, dans la fabrication de l'acide sulfurique anhydre, se rassemble au bas de la tour de *Gay-Lussac*. Il consiste essentiellement en une dissolution de ce que l'on appelle les cristaux des chambres de plomb, acide nitrosulfurique ou nitrosyle sulfurique dans l'acide sulfurique à environ 76 pour 100 d'acide monohydraté ; on peut aussi le regarder comme une solution d'acide azoteux dans l'acide sulfurique au degré que nous venons de dire. Suivant

(*) *Zeitschr f. analyt. Chem.*, XX, 504.

Lunge (*), l'acide azotique ne contient pas de nitrose normal. Comme la proportion d'acide azoteux varie de 1 à 2,5 pour 100 et que la connaissance de cette proportion est importante à connaître pour la marche de l'opération des chambres de plomb, le nitrose est fréquemment l'objet d'analyses chimiques.

On peut pour doser l'acide nitreux choisir une des méthodes suivantes :

1. Méthode de *Feldhaus* (page 328), modifiée par *Lunge* (**).

Il faut pour l'appliquer une dissolution de permanganate de potasse, contenant exactement 15^{gr},813 de sel solide dans un litre. 1 C.C. de cette dissolution peut donner 0^{gr},004 d'oxygène et par conséquent transformer 0^{gr},0095 d'acide azoteux en acide azotique.

Pour opérer on chauffe 100 C.C. d'eau à 40°, au plus à 45°; on y verse 20 C.C. de la dissolution de permanganate, et au moyen d'une burette à robinet on laisse couler peu à peu le nitrose à analyser en remuant constamment ou en secouant fréquemment, jusqu'à ce que le liquide soit juste décoloré. Comme 20 C.C. de permanganate correspondent à 0^{gr},170 d'acide azoteux, le nombre de centigrammes de nitrose employés pour la décoloration renfermera 0^{gr},190 d'acide azoteux. — Avec des nitroses concentrés, on prend 40 C.C. de caméléon qu'on étend avec 200 C.C. d'eau.

Cette méthode ne peut évidemment s'appliquer qu'autant qu'il n'y a pas, ou qu'il n'y a que des traces d'autres substances pouvant réduire le permanganate (acide arsénieux, acide sulfureux). La modification de *Lunge* se borne à verser le nitrose dans le permanganate jusqu'à décoloration, tandis que *Feldhaus* verse le permanganate dans la dissolution très étendue d'acide nitreux.

2. Méthode de *Walter Crum*, développée par *John Watts*, et dont l'application a été rendue très facile par l'emploi du nitromètre construit par *Lunge* (***) .

Elle repose sur ce fait que les composés acides de l'azote dissous dans l'acide sulfurique, agissant sur le mercure métallique, sont réduits à l'état de bioxyde d'azote, dont la mesure permet de calculer la quantité correspondante des composés nitreux acides. Il résulte de là que la méthode ne donne la proportion exacte d'acide azoteux qu'autant qu'il n'y a pas avec lui d'autres composés oxygénés de l'azotate : de sorte que s'il y a en même temps de l'acide azoteux et de l'acide azotique, on a l'azote des deux sous forme de bioxyde d'azote.

La figure 230 représente le nitromètre de *Lunge* dans sa forme la plus nouvelle.

Le tube gradué cylindrique *a* mesure plus de 50 C.C. et est divisé en dixièmes de centimètre cube. La clef du robinet en verre est à double

(*) *Ber. d. deutsch. Gesellsch.*, X, 1078.

(**) *Ber. d. deutsch. Gesellsch.*, X, 1075. — *Lunge. Taschenbuch f. die Soda-Fabricat.* Berlin, 1883, p. 114.

(***) *Handbuch der Soda-Industrie*, t. I, p. 59, et t. II, p. 932. — *Taschenbuch für die Soda-Fabrication.* Berlin, 1883, p. 116 — *Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch.*, XI, 438. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIX, 207.

voie, l'une en ligne droite, qui fait communiquer l'entonnoir avec le vase gradué, l'autre courbé de façon que le liquide de l'entonnoir peut s'écouler au dehors, dans la direction de l'axe du robinet. On peut aussi tourner ce

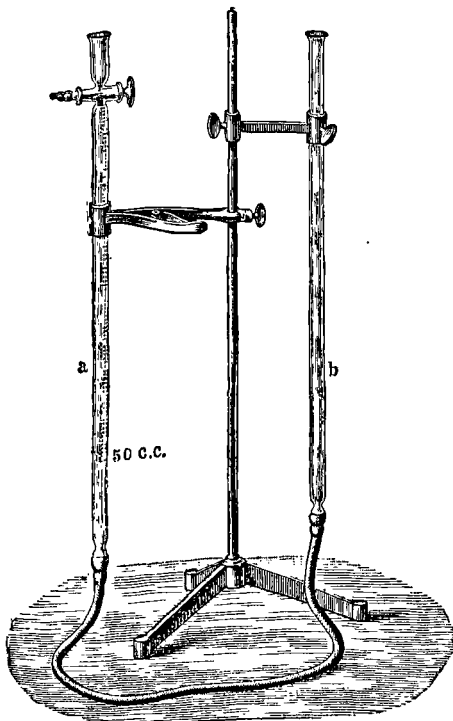


Fig. 250.

dernier de façon que l'entonnoir ne communique avec aucun des deux canaux. Pour que la clef ne puisse pas sortir on la fixe avec un fil de cuivre fin lié à l'étranglement de l'entonnoir et pour rendre la fermeture hermétique on frotte la clef avec un peu de vaseline, en ayant soin de n'en pas laisser pénétrer dans les canaux. — Le tube *b* est un fort tube en verre à peu près du même diamètre et de la même capacité que le tube *a*. Les deux tubes sont réunis par un tube en caoutchouc à fortes parois. La figure suffit pour faire comprendre le reste de l'appareil.

Pour opérer, on soulève le tube *b* de façon que sa partie inférieure soit un peu au-dessus du robinet de *a*, et celui-ci étant ouvert, on verse du mercure par *b* jusqu'à ce qu'il pénètre juste dans l'entonnoir de *a*. On

ferme alors le robinet; on fait couler par le canal latéral le mercure qui est dans l'entonnoir, on abaisse *b*; avec une pipette on introduit dans l'entonnoir un volume connu de nitrose : 2 à 5 C.C. si le liquide est faible, seulement 0,5 C.C. s'il est très concentré : en ouvrant le robinet avec précaution, on laisse arriver le liquide dans *a*, en ayant bien soin que l'air ne puisse pas pénétrer, et on lave deux fois l'entonnoir de la même façon, c'est-à-dire, en faisant passer le liquide en *a*, la première fois avec 2 à 3 C.C. d'acide sulfurique pur concentré, la seconde avec 1 à 2 C.C. du même acide. Il ne faut pas qu'il y ait, en tout, plus de 8 à 10 C.C. d'acide; il vaut mieux en avoir moins. La quantité de bioxyde d'azote ne devra en aucun cas dépasser 50 C.C. et l'espace non divisé au-dessous de 50 C.C. dans *a* doit être assez grand pour que, même quand il a 50 C.C. de bioxyde d'azote, le liquide acide ne puisse pas s'introduire dans le tube en caoutchouc. Dans tous les cas il faut, pour que la réaction réussisse, un excès d'acide sulfurique fort, et quand l'acide à analyser est

riche en acides de l'azote, il faut employer pour laver l'entonnoir beaucoup d'acide sulfurique concentré, environ 5 C.C., sans quoi le tube divisé serait trop fortement sali par la précipitation du sulfate de protoxyde de mercure qu'il faut éviter.

En ouvrant la pince à ressort on saisit le tube *a* et on le secoue. Le dégagement de gaz commence aussitôt, en même temps que l'acide se colore en violet. (Avec de l'acide sulfurique qui ne renferme pas d'acide azoteux comme le nitrosé, mais seulement de l'acide azotique, le dégagement gazeux ne se produit pas de suite). Le dégagement est plus rapide si l'on place plusieurs fois le tube presque horizontalement, pour le redresser brusquement dans la verticale, de façon que le mercure coule en quelque sorte au milieu du liquide. Une fois qu'on a une atmosphère gazeuse, l'agitation du liquide se fait faiblement. La réaction est terminée au bout d'une à deux minutes (il en faut rarement cinq). On attend maintenant que l'acide se soit clarifié et refroidi et que la mousse ait disparu, ce qui en général n'exige pas beaucoup de temps : en faisant glisser le tube *b*, on fait en sorte que le niveau du mercure y soit plus haut que dans *a*, de la quantité correspondant à la colonne d'acide sulfurique (7 millimètres d'acide pour un millimètre de mercure); on lit le volume du bioxyde d'azote, on le ramène à 0° et à la pression 760 millimètres, et l'on calcule la proportion correspondante d'acide azoteux (ou d'acide azotique si c'est celui-ci que le liquide contient), en comptant pour chaque centimètre cube de bioxyde d'azote à 0° et à 760 millimètres 1^{er},701 de AzO^s (ou 2^{es},417 de AzO^s (*).

Après la lecture, on s'assure si la colonne d'acide dans le tube gradué fait bien équilibre à l'excès de la colonne de mercure dans le tube voisin, en ouvrant le robinet. Si le niveau de l'acide monte, la force élastique du gaz au moment de la lecture était plus grande que la pression atmosphérique; on aurait donc dû lire pour le bioxyde un plus grand volume : si au contraire le niveau baisse, on aurait dû avoir un plus petit volume. Si, par exemple, on a trouvé un volume de 15,3 C.C. et que, en ouvrant le robinet, le niveau remonte 15,2 C.C., le vrai volume sera $15,3 + 0,1 = 15,4$ C.C. — On soulève maintenant le tube *b*, ce qui chasse d'abord le bioxyde d'azote, puis fait arriver dans l'entonnoir l'acide rendu trouble par le sulfate de protoxyde de mercure. Lorsque le mercure apparaît dans l'entonnoir, on ferme le robinet, on le tourne ensuite pour laisser couler le liquide dans le canal axial, on nettoie avec du papier à filtre, et l'on tourne le robinet de façon que l'entonnoir ne communique ni avec le tube ni latéralement avec le dehors : l'appareil est prêt pour une autre analyse. — L'exactitude des résultats ne serait pas altérée par la présence de l'acide arsénieux, des matières organiques, etc. — S'il y avait une quantité notable d'acide sulfureux, on ajouterait à l'acide, dans l'entonnoir du nitromètre, un peu de permanganate de potasse en poudre.

(*) *Lunge* a construit des tables spéciales pour l'usage du nitromètre, autant pour ramener à 0° et 760^{mm} un volume donné de gaz, que pour calculer les composés oxygénés d'azote correspondant à un volume connu de bioxyde d'azote.

B. ACIDE SULFURIQUE DES CHAMBRES DE PLOMB, ETC.

Je veux parler ici des produits formés dans la fabrication de l'acide sulfurique anglais et qui renferment de l'acide azoteux et de l'acide azotique, comme c'est le cas, par exemple, pour l'acide sulfurique sortant des chambres. Quant aux liquides qui contiennent de l'acide hypoazotique, on peut les considérer comme renfermant 1 équivalent d'acide azotique pour 1 équivalent d'acide azoteux.

Le dosage des acides de l'azote, dans l'acide sulfurique renfermant de l'acide azoteux avec de l'acide azotique, exige toujours des analyses séparées, dont l'une fixe la quantité d'acide azoteux, et l'autre la somme des deux acides, évalués comme acide azoteux ou comme acide azotique.

1. Mesure de l'acide azoteux.

On opère tout simplement suivant le § 271, A. 1. Si les acides renferment d'autres substances (acide arsénieux, acide sulfureux) pouvant réduire le permanganate de potasse, le dosage ne sera naturellement exact que si l'on tient compte de ces substances. Cette remarque s'applique du reste à tout procédé reposant sur la transformation de l'acide azoteux en acide azotique (méthode par l'acide chromique, méthode par le chlorure de chaux (*)).

2. Mesure de l'acide azoteux et de l'acide azotique.

Le dosage se fait très facilement au moyen du nitromètre de *Lunge*, § 271, A. 2. On peut aussi appliquer presque toutes les méthodes décrites dans le § 149, mais surtout suivant le § 149, d. α , ou β (page 438) ou suivant le § 149, e. (page 443). Dans le procédé de *Pelouze* (§ 149, d. α). *Lunge* (**), au lieu du protochlorure de fer, opère avec le sulfate de protoxyde de la façon suivante.

On prend une dissolution de fer contenant dans un litre 100 gr. de sulfate de fer pur avec 50 gr. d'acide sulfurique pur, et pour prendre le titre, une dissolution de 15,813 gr. de permanganate de potasse cristallisé dans un litre. On contrôle comme c'est indiqué à la page 231, aa. On commence d'abord par établir exactement combien il faut de la dissolution de permanganate pour peroxyder 25 C.C. de la solution de fer, puis on met 25 C.C. de cette dernière dans un ballon fermé par un tube de verre avec une soupape en caoutchouc de *Bunsen* (***) (fig. 231). On y verse la dissolution, obtenue suivant le § 271, B. 1. pour le dosage de l'acide azoteux (qui con-

(*) Voir *Lunge. Handbuch der Soda-Industrie*, t. I, p. 58 et 59.

(**) Voir *Lunge. Handbuch der Soda-Industrie*, t. I, p. 49 à 51.

(***) On le fait avec un morceau de tube de caoutchouc à paroi épaisse, que l'on ferme à un bout avec un bout de baguette en verre et qui porte une fente latéralement. Pour faire cette dernière on ploie le tube en caoutchouc autour de l'index de la main gauche, et dans la paroi en dessus du doigt, avec un rasoir trempé dans l'eau on fait une section de 20 à 15 mm. de long, dans le sens de l'axe du tube. (Voir *Krönig. Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 95.)

tient maintenant à l'état d'acide azotique tout l'azote combiné à l'oxygène), en y ajoutant une nouvelle quantité pas trop faible d'acide sulfurique pur, puis 1 à 2 gr. de bicarbonate de soude, pour chasser l'air par l'acide carbonique. Après avoir fermé rapidement avec le bouchon à soupape, on chauffe à l'ébullition, assez longtemps (souvent pendant une heure) pour chasser tout le bioxyde d'azote et obtenir un liquide tout à fait clair. On refroidit, on étend d'eau et l'on titre de nouveau avec le permanganate. D'après la différence entre les deux quantités de permanganate employées, on calcule l'acide azotique (1 C.C. de la solution de caméléon du titre donné plus haut correspond à 0,009 gr. de AzO^5).

Quant au calcul des résultats nous ferons les remarques suivantes. Si l'on a dosé les deux acides sous forme d'acide azotique, comme nous venons de le voir dans le procédé de *Pelouze* modifié par *Lunge*, ou dans une des méthodes où l'azotate des acides azotés est transformé d'abord en ammoniac ou en bioxyde d'azote pour être ensuite calculé en acide azotique, on augmente la quantité d'acide azoteux trouvé en 1. dans le rapport de 38 à 54, c'est-à-dire qu'on transforme cette quantité d'acide azoteux ($AzO^3 = 38$) en acide azotique ($AzO^5 = 54$): on retranche le résultat de l'acide azotique total et la différence donne l'acide azotique en réalité dans l'acide analysé. — Si l'on a fait l'analyse avec un essai de l'acide non modifié d'après l'oxydation du fer, le plus simple est de calculer comme si la peroxydation n'avait été opérée que par l'acide azoteux, c'est-à-dire, que pour 56 de fer transformé de protochlorure en perchlorure ou de protoxyde en sesquioxyle, on calcule 38 parties d'acide azoteux: on retranche de cette quantité d'acide azoteux celle trouvée en 1. et on abaisse la différence dans la proportion de 114 à 54, pour la transformer en acide azotique, c'est-à-dire dans la proportion de $3AzO^3 (= 114)$ à $AzO^5 (= 54)$, parce que 3 équivalents d'acide azoteux cèdent autant d'oxygène pour peroxyder ($3.AzO^3 = 3.AzO^5 + O^3$) que 1 équivalent d'acide azotique ($AzO^5 = AzO^3 + O^3$).

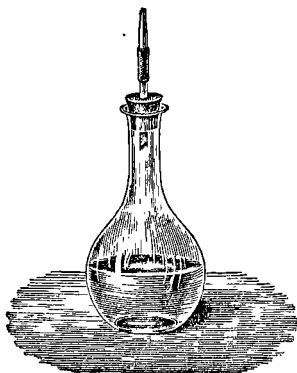


Fig. 231.

27. Composés du carbone.

§ 272.

Nous indiquerons ici l'analyse du graphite, ainsi que celle de la houille et du coke.

A. GRAPHITE.

Le graphite naturel, qui a de nombreux usages, qui sert surtout à fabriquer les crayons et les creusets, est livré à l'industrie à des états de pu-

reté différents et est dès lors assez souvent soumis à l'analyse. Mais celle-ci ne suffit pas pour donner une idée de la valeur du graphite, parce que l'état physique, la finesse du charbon le rendent plus ou moins propre à la confection des crayons, et d'un autre côté il faut prendre en considération ses différents degrés de combustibilité dans la fabrication des creusets. Il faut donc compléter l'analyse chimique par des essais pratiques.

I. Analyse complète exacte.

1. Pour doser l'humidité on dessèche un essai vers 150°. — Si l'on fait la dessiccation dans un tube à boule (page 49), on peut dans le même essai doser aussi l'eau chimiquement combinée (probablement dans l'argile). Pour cela on chauffe l'essai au rouge faible dans un courant d'air sec et l'on recueille l'eau dans un tube à chlorure de calcium (page 58).

2. Pour mesurer le carbone contenu dans le graphite, le procédé le plus certain (applicable à toutes les espèces de graphite) consiste à le changer par l'acide sulfurique et l'acide chromique en acide carbonique qu'on absorbe dans un tube à chaux sodée que l'on pèse. L'opération se fait dans l'un des appareils décrits aux pages 950 à 954 et tout à fait d'après la méthode de la page 950, c'est-à-dire que l'on emploie 2 p. en poids d'acide sulfurique avec 1 p. d'eau, puis un excès d'acide chromique, environ 5 à 10 gr. d'acide chromique pour 0,25 à 0,50 de graphite.

On peut aussi avec certains graphites doser le carbone en le brûlant dans un courant d'oxygène, à la manière des analyses organiques (page 60). Mais avant d'appliquer cette méthode avec certitude, il faut s'assurer par un essai préliminaire que le carbone sera bien complètement brûlé dans les conditions où il faut se placer pour faire une analyse organique. Si un graphite renferme des carbonates, par exemple du carbonate de chaux, il faut en doser l'acide carbonique, que l'on retranchera de celui fourni par la combustion du carbone du graphite.

3. La quantité totale des éléments minéraux sera donnée par différence en retranchant de 100 le carbone, l'humidité et l'eau chimiquement combinée. Si on voulait la mesurer directement, il suffirait pour beaucoup de graphites d'en chauffer pendant assez longtemps une petite quantité en poudre fine, à peu près 0,5 gr. dans un creuset de platine au contact de l'air à la plus haute température que peut fournir une lampe à gaz de Bunsen ou de Mastro (page 90, fig. 77). F. Stolba (*) se sert d'un creuset en platine muni d'un couvercle percé d'un trou et d'un diamètre un peu plus grand que le creuset. L'ouverture au centre du creuset a 5 millimètres de diamètre. Le creuset est incliné et couvert au trois quarts par le couvercle. On accélère la combustion du graphite en renouvelant de temps en temps sa surface, soit en tournant le creuset, soit en remuant avec un fil de platine. Comme l'opération dure 3 à 4 heures et que ce chauffage au rouge si prolongé peut changer le poids du creuset, il faut à la fin le peser encore une fois. Si l'on a un moufle à sa disposition, on peut brûler le graphite dans une capsule en platine peu profonde que l'on introduit dans le moufle

(*) *Dingl. polytech. Journ.*, CXCVIII, 213. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 369.

chauffé au rouge. Cette méthode, qui permet l'incinération d'une grande quantité de graphite, s'emploie surtout lorsqu'on veut soumettre les cendres à une analyse ultérieure.

Si le graphite renferme du carbonate de chaux, l'acide carbonique s'en va pendant la calcination au rouge : pour le réintégrer, il faut à plusieurs reprises humecter les cendres avec une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque, sécher et chauffer au rouge faible. — On ne retrouve pas toujours un accord parfait entre les éléments minéraux trouvés indirectement et ceux obtenus directement, même après traitement par le carbonate d'ammoniaque; c'est ce qui arrive, par exemple, si le graphite renferme du sulfure de fer ou du peroxyde de fer hydraté. *J. Stingl* (*) a attiré l'attention sur cette influence en donnant des exemples à l'appui.

Stolba n'a pas obtenu de résultats satisfaisants en brûlant le graphite dans un creuset de platine avec un courant d'oxygène : il y a des matières minérales entraînées avec le courant gazeux et il se forme de petits globules fondus, au milieu desquels il reste du graphite. — Pour s'assurer si les cendres ne renferment plus de carbone, on mélange un poids connu des cendres finement pulvérisées avec du bioxyde de mercure pur, on chauffe au rouge sous une hotte à bon tirage, et l'on pèse. Il ne doit pas y avoir de perte de poids, si les cendres ne renferment pas de charbon. Mais le meilleur moyen de s'en assurer c'est de traiter un essai des cendres, suivant 2., par l'acide chromique et l'acide sulfurique et examiner s'il y a ou non dégagement d'acide carbonique.

4. Pour doser *chacun des éléments minéraux* on peut, pour ce qui regarde la silice, l'alumine, le fer, etc., prendre les cendres obtenues en 3. et les traiter à la façon des silicates (page 386 b.). Mais on peut aussi désagréger immédiatement le graphite. Suivant *Wittstein* (**), on mélange environ 1 gr. de graphite en poudre fine avec 3 gr. de carbonate de soude et de potasse dans un creuset en platine, on recouvre le mélange avec à peu près 1 gr. d'hydrate de potasse et l'on chauffe lentement au rouge. De temps en temps avec un fil de platine fort on enfonce la croûte qui se forme à la surface de la matière fondue. Au bout d'une demi-heure on laisse refroidir, on ajoute de l'eau et l'on chauffe pour faire bouillir pendant un quart d'heure, on filtre et on lave. On traite par de l'acide chlorhydrique de densité 1,12 le contenu du filtre avec ses cendres, on laisse digérer une heure, on ajoute de l'eau, on sépare par filtration du charbon non dissous, on réunit cette dissolution chlorhydrique avec le liquide alcalin obtenu plus haut, on sature avec un léger excès d'acide chlorhydrique, on évapore à siccité au bain-marie, on sépare la silice et dans la dissolution filtrée on dose les bases (pages 385 et 386). Pour plus de sécurité, on brûle le carbone séparé par filtration pour s'assurer qu'il ne renferme plus d'éléments minéraux. La pesée de ce charbon n'offre aucun intérêt parce qu'il ne représente pas la totalité du carbone que renfermait le graphite employé, mais seulement environ les quatre cinquièmes.

(*) *Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. zu Berlin*, VI, 331. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.* XIV, 397.

(**) *Dingl. polyt. Journ.*, CCXVI, 43. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIV, 595.

5. Si les graphites renferment des carbonates, on en dose l'acide carbonique sur un essai un peu fort (page 378).

6. S'il y a des sulfures métalliques (pyrite de fer, pyrite cuivreuse), on traite un essai pour doser le soufre, comme il est dit à la page 966, 1. ou 2. En appliquant la méthode 1., il ne faut pas s'étonner si le carbone de graphite reste non oxydé en totalité ou seulement en partie, parce que certaines variétés de graphites ne sont pas attaquées par le salpêtre fondu (*Rammelsberg*) (*).

II. Méthode pour ne doser que le carbone.

Parmi les méthodes employées pour doser rapidement le carbone dans le graphite, nous n'indiquerons que celle de *Gintl* (**). Il faut pour cela un tube de verre difficilement fusible, à paroi épaisse, de 10 à 12 centimètres de long, environ 1 cm. de diamètre intérieur, fermé à un bout, et, ce qui vaudrait mieux, renflé en boule épaisse à cette extrémité. On y introduit 0,05 à 0,10 gr. de graphite desséché à 150° ou 180°, on ajoute 1,5 à 5 gr. d'oxyde de plomb pur, en poudre, préalablement chauffé au rouge, on pèse, on mélange avec soin l'oxyde de plomb avec le graphite à l'aide d'un fil métallique comme celui employé pour les analyses organiques, et enfin l'on chauffe la portion du tube contenant le mélange d'abord sur une lampe *Bunsen*, puis sur le chalumeau, jusqu'à ce que tout soit en pleine fusion et qu'il n'y ait plus de mousse. Suivant *Gintl*, l'opération dure environ 10 minutes. On laisse refroidir, on pèse, et d'après la perte de poids, provenant du départ de l'acide carbonique, on calcule le charbon. Naturellement les résultats n'ont de valeur qu'autant que le graphite ne renferme pas d'eau combinée, qui ne part pas encore à 150 ou 180°, ni de carbonate, et si par fusion avec l'oxyde de plomb tout le carbone est bien oxydé.

La méthode de *Gintl* est une transformation de celle donnée par *Schwarz* (***), dans laquelle on fond encore le graphite avec un excès de litharge, mais on pèse le plomb réduit (c'est la méthode de *Berthier* pour évaluer le pouvoir calorifique des combustibles appliqués au graphite). En opérant de cette façon, *Gintl* (loc. cit.) n'a pas obtenu de bons résultats.

Je renvoie au travail de *C. Bischof* (****) pour ce qui regarde la valeur pyrométrique aussi bien du graphite pur que du graphite mélangé avec l'argile et la silice.

B. HOUILLES ET COKE.

La houille, soit telle quelle, soit transformée en coke, est souvent soumise à l'analyse parce qu'elle est d'une composition très variable et que ses caractères extérieurs ne suffisent pas souvent pour tirer des conséquences sur sa valeur et l'avantage de son emploi. Mais pour que de telles recherches

(*) *Rammelsberg. Handbuch d. mineral Chem.* 2^e éd. Leipzig.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 423.

(***) *Breslauer Gewerbeblatt*, 1863, n° 18. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 215.

(****) *Dingl. polyt. Journal*, CCIV, 139.

aient de la valeur, il faut avant tout que les essais sur lesquels on opère représentent bien la valeur moyenne de la houille ou du coke analysé. Il faut donc en concasser une assez grande quantité et mélanger bien uniformément. Puis, en prenant une partie de ce premier mélange, le pulvériser de nouveau pour avoir des essais, formés de morceaux gros comme des haricots pour la houille, ou comme des noisettes pour le coke, que l'on gardera dans des flacons à l'émeri.

1. Dosage de l'eau. — Les houilles, chauffées à une température croissante, donnent d'abord de l'eau, puis des composés volatiles : beaucoup de variétés abandonnent aussi de l'oxygène à une haute température. Comme la houille desséchée a une grande tendance à reprendre de l'humidité à l'air, il n'est pas facile de doser l'eau dans cette substance. — En général, on se contente de mesurer la perte de poids produite par la dessiccation, bien que Britton (*) fasse remarquer que de cette façon on n'a pas de résultats exacts, à cause de la raison donnée plus haut et parce que dans la houille toute l'eau n'est pas également retenue fortement.

Pour doser l'eau dans la houille par la perte de poids, les petites boîtes en métal décrites à la page 1011 sont fort commodes : on en remplit plusieurs à moitié avec le charbon concassé en morceaux gros comme des haricots. On pèse les boîtes ensemble, on chauffe au bain-marie (page 1011) pour sécher à 100°. On pèse d'heure en heure jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids.

La température de 100° est celle que Muck (**) trouve la meilleure ; Lunge (***) préfère 105° et Hinrichs (****) 115°.

Si l'on préfère doser l'eau directement, on fait passer un courant d'air sec sur la houille chauffée au bain d'air dans un tube de verre et l'on fait passer le courant gazeux dans un tube à chlorure de calcium, dont l'augmentation de poids donne la quantité d'eau. On peut dans ce cas élever la température notablement au-dessus de 100°, en prenant soin toutefois qu'il ne se dégage pas de produits volatils provenant de la décomposition de la houille.

Avec le coke on peut avec exactitude avoir la proportion d'eau d'après la perte de poids. Muck (loc. cit.) recommande de chauffer à une température qui peut atteindre 200° ; Lunge préfère 110° (loc. cit.). — On n'a pas à craindre avec le coke le danger de chasser avec l'eau des produits volatils de décomposition.

2. Dosage des cendres. Cette opération du dosage des éléments minéraux de la houille et du coke se fait fréquemment. Avant d'indiquer la meilleure méthode d'incinération, je ferai observer que les cendres fournies par un même charbon peuvent varier de nature et de quantité suivant la température, le plus ou moins de temps pendant lequel on chauffe, l'accès plus ou moins facile de l'air. Ainsi avec des carbonés riches en soufre le poids variera nécessairement suivant la proportion de carbonate de chaux changé en sulfate, le plus ou moins de soufre de fer changé en per-

(*) *Engineering and Mining Journ.*, XX, 7. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, 501.

(**) *Handb. der Soda-Industrie.*

(***) *Traité complet d'analyse chimique de Post.* Édition française, 1884, p. 22.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VIII, 133.

oxyde, etc. — Cependant, suivant *Muck* (*), les variations dues à ces causes ne produisent pas de différences supérieures à 0,1 à 0,2 pour 100.

Ce à quoi il faut surtout faire attention pendant l'incinération, c'est que la houille ne se concrète pas, sans quoi la combustion complète du carbone serait fort difficile. D'après cela, si l'opération doit se faire sur la lampe à gaz, on met le charbon (1 à 3 gr.) réduit en poudre fine, desséché à 100°, dans un creuset de platine fermé ou dans une capsule couverte et l'on chauffe d'abord longtemps faiblement, ce qui évite d'abord les pertes par suite de décrépitation et empêche le charbon de se concréter plus tard : ensuite on chauffe au rouge faible au contact de l'air jusqu'à ce que tout le carbone paraisse brûlé. — Pour abrégé cette opération toujours fort longue, *Lunge* place le creuset dans un trou rond pratiqué dans une plaque d'argile ou dans un morceau de carton d'amiante que l'on tient incliné, et l'on chauffe la portion du creuset qui passe par dessous. L'air, nécessaire à l'oxydation, ne se mêle plus de cette façon avec les gaz de la flamme, et il agit bien plus énergiquement. — On verse un peu d'alcool sur les cendres en apparence pures et on reconnaît à la couleur et à des parcelles de charbon non brûlées qui voudraient flotter à la surface si l'opération est bien achevée (*Muck*, loc. cit., page 133). On brûle l'alcool, s'il le faut on chauffe encore au rouge jusqu'à ce qu'on ait atteint le but, et enfin on contrôle le poids du vase en platine.

Si l'on peut disposer d'un moufle, on peut faire plusieurs incinérations à la fois. On met les essais dans des capsules plates en platine ou en porcelaine, le mieux dans de petites boîtes rectangulaire faites avec une feuille de platine : on place dans le moufle froid, on élève peu à peu la température au rouge et on la maintient jusqu'à la fin.

Pour brûler complètement le carbone du *coke*, il faut une température bien plus élevée. On emploie de préférence des mouffes. On peut aussi chauffer l'essai dans une nacelle dans un courant d'oxygène.

5. Dosage du soufre. Les houilles renferment du soufre sous trois formes de combinaisons différentes, savoir : en sulfures métalliques, en sulfates et dans des matières organiques. Il faut donc distinguer le dosage du soufre total et le dosage du soufre dans chaque combinaison particulière.

a. *Dosage du soufre total.* Pour atteindre ce but la méthode de *Eschka*, décrite à la page 645, convient parfaitement. *Muck* (**) reprend par de l'eau chaude la masse provenant de la calcination au rouge avec de la magnésie et du carbonate de soude et y ajoute de l'eau bromée, jusqu'à ce que le liquide soit légèrement jaunâtre. On fait alors bouillir, on décante à travers un filtre, on lave avec de l'eau chaude, on acidifie le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique, on chauffe jusqu'à décoloration et enfin on précipite avec le chlorure de baryum l'acide sulfurique (correspondant à la totalité du soufre du charbon).

Si les réactifs n'étaient pas exempts d'acide sulfurique, il faudrait y doser celui-ci et le retrancher du résultat.

b. *Dosage simultané du soufre combiné aux métaux et de celui entrant dans*

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIX, 137.

(**) *Traité complet d'analyse chimique*, par Post, éd. française 1884.

de la matière organique. Cette quantité de soufre peut se mesurer soit *indirectement* en dosant d'après c. le soufre à l'état de sulfate et le retranchant de la quantité totale obtenue en a., ou bien *directement* par une des méthodes décrites à la page 639, 5. Suivant *Tschirikow* (*) il est bon, en employant l'oxygène, d'introduire dans le tube à combustion un tampon en toile métallique de fils de platine, aussi bien dans la partie antérieure du tube, qu'en arrière de la petite nacelle en platine, surtout lorsque l'on traite des charbons riches en principes volatils. De cette façon on rend la combustion complète et on empêche l'arrivée dans les récipients des produits de décomposition organique.

c. *Dosage du soufre dans les sulfates (surtout dans le gypse)*. On applique le procédé de *Crave-Calvert* (page 646).

d. *Dosage simultané du soufre des sulfures et des sulfates*. — Pour faire cette opération, et dès lors avoir par différence le soufre des matières organiques, on peut procéder comme l'indique *Th. M. Drown* (**) (je n'ai pas expérimenté par moi-même). On prépare une dissolution saturée de brome dans une lessive de soude, de densité 1,25, à laquelle on ajoute autant d'hydrate de soude qu'il y en a déjà, pour être certain qu'il n'y a plus de brome libre. Avec ce liquide, environ 10 C.C., on humecte à peu près 1 gram. du charbon *très finement* pulvérisé, on chauffe, on acidifie le tout avec de l'acide chlorhydrique. Au bout de 10 minutes, en maintenant toujours chaud, on ajoute une seconde fois 20 C.C. de la solution bromée et de nouveau de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide. On évapore à siccité, on chauffe de 110° à 115° pour éliminer l'acide chlorhydrique, on chauffe avec de l'acide chlorhydrique, on filtre, on étend d'eau et l'on précipite par le chlorure de baryum. Dans ce traitement le soufre entrant dans les matières organiques ne doit pas être attaqué. Si le sulfate de baryte était rougeâtre, c'est qu'il renfermerait du fer : il faudrait dans ce cas le fondre avec du carbonate de soude pour le purifier (page 330).

4. *Dosage du phosphore*. — Il réussit le mieux dans les cendres de la houille. On traite longtemps ces cendres au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique concentré, à la fin on évapore à siccité, on ajoute de l'acide chlorhydrique, puis un peu après de l'eau, on chauffe, on filtre, on évapore de nouveau à siccité en ajoutant à plusieurs reprises de l'acide azotique, on reprend avec de l'eau et de l'acide azotique, on précipite avec la dissolution molybdique et l'on dose l'acide phosphorique suivant le § 134, b. β.

5. *Dosage de l'azote*. — On l'effectue d'après l'une des méthodes indiquées aux pages 625 à 627 en opérant sur de la houille séchée à 100°.

6. *Dosage du carbone de l'hydrogène et de l'oxygène*. — Avec du charbon séché à 100°, ce qui convient le mieux c'est de le brûler avec du chromate de plomb (page 636) ou dans une nacelle, dans un courant d'oxygène (page 600). Si l'on opère d'après ce dernier procédé, il faut mettre dans la partie antérieure du tube une couche d'environ 10 C.C. de chromate de plomb, ou, suivant *Muck*, de morceaux de pierre ponce gros comme

(*) *Pharm. Zeit. f. Russland*, XIX, 335. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XX, 304.

(**) *Chem. News* XLIII, 87.

des pois, que l'on aura roulés dans du chromate de plomb en poudre et qui naturellement doivent être aussi complètement anhydres : de cette façon les produits de la combustion passent d'abord sur l'oxyde de cuivre en grains, puis sur le chromate de plomb maintenu au rouge faible. Cela suffit en général pour arrêter tout l'acide sulfureux. Cependant cela n'arriverait pas avec des charbons riches en soufre : il faudrait dans ce cas s'aider encore d'un petit tube à bioxyde de plomb (page 636).

Avant de calculer, d'après cette analyse élémentaire, l'acide carbonique obtenu, en carbone, et l'eau en hydrogène, il faut s'assurer si la houille ou le coke séché à 100° ne renferme ni carbonate, ni eau, ce qu'il faut chercher dans un essai particulier. Si l'on en trouvait, il faudrait, bien entendu, les retrancher de ceux fournis par l'analyse élémentaire.

On trouve l'oxygène par différence. Toutefois ce dosage n'est pas tout à fait exact, parce que la quantité de cendres, de soufre, d'azote, d'hydrogène, de carbone et aussi d'eau pouvant rester dans le charbon séché à 100°, ont de l'influence sur lui. — Voir au § 192 le dosage *direct* de l'oxygène.

7. *Rendement en coke.* — On entend par là le dosage du résidu non gazéifiable, obtenu lorsque l'on chauffe la houille dans un creuset imparfaitement fermé, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz combustibles. L'expérience apprend que dans cette opération on obtient des résultats fort différents, suivant la quantité de matière sur laquelle on opère, l'espèce de creuset qu'on emploie et la manière de chauffer.

Muck (*), qui s'est beaucoup occupé de cette question, donne les règles à suivre pour obtenir des résultats constants. On n'opérera pas sur plus d'un gramme, et sur moins encore avec un charbon qui se concrète fortement; on choisira donc un creuset fermant bien, dont la surface intérieure sera bien uniforme, et qui devra avoir plus de 3 C.C. de hauteur pour les charbons qui boursoufflent beaucoup; on le placera sur un triangle en fils de platine; le fond sera à 3 centimètres de l'ouverture d'un brûleur de *Bunsen*, garni de sa cheminée, et l'on chauffera jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de flamme entre le couvercle et les bords du creuset. En suivant ces prescriptions, les variations dans les rendements n'atteignent pas un pour 100. — En chauffant plus fortement avec le chalumeau à gaz, on n'abaisse les résultats que d'une façon tout à fait insignifiante.

Pour obtenir ces résultats comparables, il faut rapporter la proportion de coke au charbon exempt de cendres. Voir le travail de *Muck* (*loc. cit.*, page 15) pour l'influence des matières minérales sur la proportion de coke.

J'avais l'intention d'intercaler ici une méthode d'analyse en poids pour les mélanges gazeux renfermant de l'acide carbonique et des carbures d'hydrogène (page 367), mais j'y ai renoncé devant la publication du remarquable ouvrage de *Cl. Winckler*, « Méthode d'analyse des gaz de l'industrie », dans lequel se trouve le procédé en question avec tous les détails désirables. Voir à la page 192 de la seconde édition.

(*) *Chem. Beil. zur Kenntniss d. Steink.* Bonn, 1876, p. 14.

28. Composés de l'hydrogène.

§ 273.

Eau oxygénée.

Dans ces derniers temps l'eau oxygénée a été employée comme agent de blanchissement et aussi en chirurgie et en médecine; il en est résulté qu'on l'a préparée industriellement et qu'on la trouve dans le commerce en dissolutions plus ou moins concentrées. Je dirai tout d'abord que ce composé n'est pas aussi instable qu'on l'a cru et que si l'on a soin de conserver à l'abri de la lumière et à une température inférieure à 30°, il ne perd que très peu de sa concentration (*).

De tous les procédés de dosage dans les liquides qui ne renferment pas de matières organiques, le plus simple et le plus exact est encore celui qui repose sur la décomposition de l'eau oxygénée en dissolution acide par le permanganate de potasse. La réaction qui se produit dans ce cas ($\text{KO}, \text{Mn}^2\text{O}^7 + 5.\text{HO}, \text{SO}^5 + 5.\text{HO}^2 = \text{KO}, \text{SO}^3 + 2.\text{MnO}, \text{SO}^5 + 8\text{HO} + 10\text{O}$) a été observée pour la première fois par *Brodie* et employée par *Schœnbein* pour un dosage approximatif et par *Aschoff* pour le dosage rigoureux de l'eau oxygénée. *E. Schœne*, parmi d'autres nombreux chimistes, a surtout soumis cette méthode et aussi toutes les autres relatives à l'eau oxygénée, à une critique sérieuse.

Pour opérer il faut une dissolution de permanganate de potasse dont il faut choisir la force d'après la richesse de l'eau oxygénée. Pour l'eau du commerce il faut environ 3 gr. de caméléon dans un litre. On fixe le titre avec le fer métallique (page 251). Pour faire le calcul on s'appuie sur ce que 100 C.C. d'une dissolution de caméléon qui font passer 0,56 gr. de fer de l'état de protoxyde à celui de peroxyde correspondent à 0,17 gr. d'eau oxygénée.

La marche de l'opération est très simple. Avec une pipette on introduit de 2 à 10 C.C. d'eau oxygénée dans environ 300 C.C. d'eau fortement acidifiée avec de l'acide sulfurique, et en remuant, on laisse couler la dissolution de caméléon jusqu'à coloration rougeâtre persistante. Parfois, surtout, suivant *Schœne* (**), quand l'eau oxygénée a subi l'action de la lumière du soleil, les premières portions de permanganate ne sont pas de suite décolorées (comme on le remarque quand on titre le caméléon avec l'acide oxalique); mais une fois la réaction commencée, les nouvelles additions de caméléon sont aussitôt décolorées. *Brodie*, qui fit le premier cette remarque (***), crut pouvoir attribuer cela au degré de dilution de la substance, mais *Schœne* observa la même chose avec les liquides relativement concentrés.

(*) Voir *P. Evell. Das Wasserstoffhyperoxyd u. seine Verwendung in d. Technik. Chirurgie u. Medizin*, rapport fait au Congrès des ingénieurs allemands du Hanovre, le 9 décembre 1881.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 140.

(***) *Pogg. Ann.*, CXX, 518.

Le permanganate de potasse peut servir non seulement pour des liqueurs concentrées, mais aussi pour des dissolutions étendues, et *Schæne* a obtenu de bons résultats avec des dissolutions qui ne contenaient que quelques milligrammes.

Outre ce procédé, il y en a plusieurs autres : on peut employer l'iodure de potassium dans une dissolution acide et évaluer avec l'hyposulfite de soude l'iode éliminé, ou bien mesurer l'oxygène mis en liberté par la décomposition de l'eau oxygénée par le noir de platine (ce qu'on peut faire avec l'appareil de *Scheibler* (page 381); etc. Mais toutes ces méthodes sont moins simples et moins exactes que celle par le permanganate.

S'il s'agit de doser le bioxyde d'hydrogène dans des liquides renfermant des matières organiques, alors il faut donner la préférence à la décomposition par le noir de platine. A ce sujet je rappellerai que, d'après les expériences de *Ebell* le noir non calciné décompose très rapidement le bioxyde, celui qui l'a été, agit plus lentement mais aussi complètement.

Lorsqu'il faut mesurer l'eau oxygénée dans des dépôts d'eau atmosphérique, là où elle se trouve en très faible proportion, les méthodes précédentes ne sont plus applicables. *Schæne* (*), qui a cherché à résoudre cette question, fait usage d'un procédé colorimétrique qui repose sur l'élimination de l'iode par le bioxyde d'hydrogène dans une dissolution neutre d'iodure de potassium, sans addition de sulfate de protoxyde de fer ou de tout autre réactif agissant de même. Je renvoie à l'original pour les détails sur la méthode.

APPENDICE AU CHAPITRE II DES SPÉCIALITÉS

I. Dosage du sucre de raisins (dextrose), du sucre de fruits (lévulose), du sucre interverti, du maltose, du sucre de lait, du sucre de cannes (saccharose), de l'amidon et de la dextrine.

Comme ces composés se présentent fréquemment dans les analyses des produits agricoles et industriels, dans les préparations pharmaceutiques, et qu'ils ont une grande importance dans les recherches sur les urines diabétiques, je donnerai dans cet appendice quelques-unes des meilleures méthodes qui servent à doser ces substances.

En laissant de côté les procédés purement physiques basés sur le poids spécifique des dissolutions sucrées (**), ou sur leur action sur la lumière

(*) *Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch.*, VII, 1693. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIV, 90 et 91 et surtout XVIII, 154.

(**) Pour doser le sucre de cannes d'après la densité de ses dissolutions on peut faire usage des tables de *Balling*, surtout de celles de *Balling-Brix*. On en trouve dans beaucoup d'ouvrages, surtout dans : le *Traité de fabrication et raffinage du sucre de betteraves de Walkhoff*, trad. *Mérijot*, Paris, 1874, 2 vol. avec 180 gravures et tableaux. — Le *Manuel de fabrication et raffinage du sucre de betteraves*, par *L. Gautier*, 1880, 1 vol. avec gravures et tables. — Le *Traité complet d'analyse chimique appliquée aux essais industriels*, par *J. Post*, traduit de l'allemand, 1884, 1 vol. gr. in-8 de 1150 pages avec 274 grav. et nombreux tableaux d'analyse. — Le *Manuel pratique d'essais et de recherches chimiques de Bolley et Kopp*, 4^e édition, 1877, avec 126 gravures et tableaux. — *Nouveau Traité de Chimie industrielle de Wagner et Gautier*, trad. française, 2^e édition, 1878-1879, 2 vol. gr. in-8, avec 487 gr. — *Fleischer*, *Traité pratique d'analyse chimique*,

polarisée (*), les méthodes qui s'offrent surtout pour le dosage des diverses sortes de sucre sont les suivantes :

A. Méthodes basées sur la réduction du bioxyde de cuivre en protoxyde.

B. Méthodes reposant sur la réduction des composés mercuriels.

C. Méthodes qui s'appuient sur la décomposition du sucre dans la fermentation alcoolique.

Nous allons les exposer successivement.

A. MÉTHODES BASÉES SUR LA RÉDUCTION DU BIOXYDE DE CUIVRE EN PROTOXYDE.

§ 274.

I. Principes généraux.

C'est *Barreswill* (**) qui a le premier appliqué au dosage du sucre ce fait qu'une dissolution de sulfate de cuivre, additionnée de tartrate de potasse ou de soude avec de l'hydrate de potasse ou de soude (qui faite en proportion convenable, ne change pas par l'ébullition), est décomposée par le sucre de raisins à la température de l'ébullition en déposant du protoxyde de cuivre. Plus tard la méthode fut étudiée surtout par *Fehling* (***), qui perfectionna particulièrement le procédé indiqué par *Barreswill* pour la préparation de liqueur alcaline de cuivre (****). Puis *Neubauer* (*****) et d'autres confirmèrent ce fait que 1 équivalent de sucre de raisins ($C^{12}H^{12}O^{12}$) = 180 réduit 10 équivalents d'oxyde de cuivre = 39,7. Cette méthode importante fut par la suite étudiée de tous côtés et modifiée de mille façons. Dans ces derniers temps *Soxhlet* (*****) l'a soumise à des essais très rigoureux. Les

1880, 1 vol. in-8 avec figures. — Bien que les tables de *Balling-Brix* aient été établies pour le sucre de canne, on les emploie cependant souvent pour le sucre de raisin, parce que, à proportion égale de sucre, les différences de densités des solutions de ces deux sortes de sucre sont très faibles : voir *Graham*, *Hofmann* et *Redwood*. *Jahresb. d. Chem.*, 1852, 803. — *Pohl*, *Ber. d. Wien. Acad.*, 1854, II, 664. — *Hoppe-Seyler*. *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIV, 503. On trouve dans le *Manuel de Bolley* un tableau comparatif des différences de densités. Quant à une table particulière pour le dosage du sucre de raisin d'après les densités de ses dissolutions aqueuses, il y en a une de *Salomon* dans le *Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. zu Berlin*, XIV, 2714, et une correspondance de *Chanrel* pour le sucre interverti.

(*) Le dosage du sucre par la polarisation se trouve également décrit dans les ouvrages cités dans la note précédente, mais les instructions les plus détaillées se trouvent dans l'ouvrage de *Landolt* : « Pouvoir rotatoire optique des substances organiques, etc. ». Brunswick.

(**) *Archives d'anatomie*, 1846, 50. — *Journ. de pharm.*, XXV, 556.

(***) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXII, 106 et CVI, 75.

(****) Voici comment au début on préparait la liqueur dite de *Fehling*. Dans environ 160 C.C. d'eau on dissolvait 40 gr. de sulfate de cuivre pur cristallisé, débarrassé de toute humidité. — Dans un autre vase on dissolvait dans peu d'eau 160 gr. de tartrate neutre de potasse, on ajoutait 600 à 700 gr. d'une lessive de soude pure de densité 1,12, on versait peu à peu la première solution dans la seconde et on étendait le liquide limpide bleu foncé à 1154,4 C.C. à 15°. Cela correspond, en rapportant à 1000 C.C. et en prenant au lieu de l'équivalent 124,75 de sulfate de cuivre celui 124,0 admis maintenant, à 34,639 gr. de sulfate de cuivre, 156,6 gr. de tartrate de potasse et 54,68 à 63,67 d'hydrate de soude solide.

(*****) *Arch. de Pharm.*, II, série 72, 278.

(*****) *Chem. Centralbl.*, 3^e série, IX, 218 et 256. — *Journ. f. pract. Chem.*, N. F., XXI, 227. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 548 et XX, 425.

travaux les plus importants sont en outre ceux de *Gratama* (*), *Ulbricht* (**), *Maercker*, *Behrend* et *Morgen* (***), *Rodewald* et *Tollens* (****), *Allihn* (*****), *Degener* (*****), *Meisel* (*****), etc. De toutes ces études on peut d'abord conclure les résultats suivants, formulés par *Soxhlet* :

1. Lorsqu'on dit que 1 équivalent de sucre de raisins (180) réduit 10 équivalents de bioxyde de cuivre et que par conséquent 10 C.C. de la liqueur de *Fehling* correspondent à 0,050 gr. de sucre de raisins anhydre cela n'est exact ou, plus rigoureusement, à peu près exact, qu'avec des liquides étendus comme ceux de *Fehling* (10 C.C. de solution de cuivre + 40 C.C. d'eau) et avec des liquides sucrés de 1/2 à 1 pour 100 de sucre. En opérant sur une dissolution de sucre de raisins à 1 pour 100, *Soxhlet* au lieu du rapport de 1 équivalent à 10, a trouvé 1 équivalent à 10,11. — Dès lors 10 C.C. de la liqueur de *Fehling* ne correspondent plus à 0,05, mais à 0,0495 gr. de sucre de raisins.

2. Si l'on change la concentration de la liqueur, on modifie aussi sa puissance réductrice : c'est ainsi que *Soxhlet*, avec la liqueur non étendue et un liquide sucré à 1 pour 100, a obtenu le rapport de 1 équivalent à 10,52.

3. En faisant réagir la solution sucrée sur la solution de cuivre, la quantité de cette dernière agissant sur la première a aussi de l'influence. Ainsi en laissant couler la solution de sucre dans celle de cuivre bouillant, les premières portions en présence d'un grand excès de sel de cuivre réduisent plus que les suivantes. Le pouvoir réducteur n'est donc pas constant, mais varie continuellement.

4. Le sucre de raisins, le sucre de fruits, le sucre interverti, le maltose n'ont pas le même pouvoir réducteur : ainsi avec les proportions indiquées en 1., c'est-à-dire en employant une dissolution à 1 pour 100 de sucre et de la liqueur de *Fehling* étendue de quatre fois son volume d'eau, on trouve que 10 C.C. de liqueur de *Fehling* correspondent à

0,0495 gr. de sucre de raisins	(C ¹² H ¹² O ¹²)
0,0515 gr. de sucre interverti	(C ¹² H ¹² O ¹²)
0,0740 gr. de maltose	(C ¹² H ¹⁴ O ¹⁴)

On savait depuis longtemps que l'action réductrice du sucre de lait différerait essentiellement de celle du sucre de raisins, mais on n'était pas d'accord sur la valeur du pouvoir réducteur. *Soxhlet* a trouvé que

10 C.C. de liqueur de *Fehling* correspondent à 0,0676 gr. de sucre de lait séché à 100° (C¹²H¹²O¹²).

En outre avec ce sucre la concentration des deux liquides, sucré et cuprique, n'a pas ou presque pas d'influence sur les résultats.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVII, 155.

(**) *Chem. Centralbl.*, 3^e série, IX, 392. — *Landwirthschaftl.-Versuchsstat.* XXVII, 81

(***) *Chem. Centralbl.*, 3^e série, IX, 584.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVIII, 605.

(*****) *News Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie*, III, 250 et *Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie*, XIX, 865. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XX, 454 et XXII, 448.

(*****) *Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie*, XVIII, 349. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XXII, 444.

(*****) *Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie*, 1879, 1054.

5. Si l'on fait agir sur des dissolutions à 1 pour 100. des divers sucres de la liqueur de *Fehling non étendue*, on a, suivant *Soxhlet*, les rapports de réduction suivants : 50 C.C. de liq. de *Fehling* correspondent à

0,2375 gr. sucre de raisins	(C ¹² H ²² O ¹²)
0,2470 gr. sucre interverti	(C ¹² H ²² O ¹²)
0,2572 gr. lévulose	(C ¹² H ²² O ¹²)
0,3890 gr. maltose	(C ¹² H ²² O ¹⁴)
0,5380 gr. sucre de lait cristallisé	(C ¹² H ²² O ¹⁴)

6. Les différents sucres ne mettent pas le même temps à produire leur effet réducteur à la température de l'ébullition : c'est ainsi que

pour le sucre de raisins il faut	2 minutes
sucre interverti	2 »
lévulose	2 »
maltose	3 à 4 »
sucre de lait	6 à 7 »

En tenant compte de ces nouveaux faits, *Soxhlet* a modifié le procédé de *Fehling*, de façon que les résultats qu'on en obtient ne laissent rien à désirer du côté de l'exactitude. D'autre part *Mærcker*, en collaboration avec *Behrend* et *Morgen*, ont montré, *Soxhlet* a reconnu et *Allihn* avec *Meissl* ont plus rigoureusement prouvé qu'on pouvait aussi arriver à des dosages exacts en employant des pesées.

II. Méthodes de dosage des sucres.

Dans ce qui suit je décrirai :

1. La méthode volumétrique de *Fehling* dans sa forme primitive ou seulement un peu modifiée, parce que telle, elle suffit parfaitement pour le dosage du sucre dans les moûts et l'urine des diabétiques, etc.
2. La modification apportée par *Soxhlet* au procédé de *Fehling* pour le dosage exact des divers sucres également par les liqueurs titrées.
3. La méthode par les pesées.

1. Méthode de *Fehling*.

Comme la liqueur primitive de *Fehling*, dont nous avons donné la préparation dans une note de la page 1077, ne se conserve pas, il est préférable de la remplacer par deux dissolutions, savoir : *a.* une dissolution aqueuse de sulfate de cuivre pur, cristallisé, renfermant 34,639 gr. du sel par litre ; et *b.* une dissolution que l'on prépare en mettant dans un ballon d'un litre 173 gr. de tartrate double de potasse et de soude cristallisé avec de l'eau, puis 572 gr. de lessive de soude de densité 1,12 (contenant 60 gr. d'hydrate de soude) et étendant d'eau jusqu'au trait de jauge. — Quant à ce liquide *b* (qui ne se conserve pas non plus longtemps), on peut n'en préparer que 250 C.C. avec 43,3 gr. de tartrate double, 143 C.C. de lessive de soude de densité 1,12 ou 15 gr. d'hydrate.

On reconnaît qu'on aura exactement le même rapport de réactif et le même degré de dilution, qu'on prenne 10 C.C. de la liqueur primitive de *Fehling* (page 1078, note 1) étendus de 40 C.C. d'eau, ou bien qu'on ajoute à 10 C.C. de la solution aqueuse de sulfate de cuivre (a) 10 C.C. de la solution alcaline de tartrate double de potasse et de soude (b) et qu'on étende avec 30 C.C. d'eau.

Chacun des deux liquides correspond donc, dans les conditions convenables (§ 274. I. 1), presque exactement à 0,05 gr. de sucre de raisins.

Maintenant on étend la dissolution sucrée à analyser de façon qu'elle ne renferme que de 0,5 à 1 pour 100 de sucre, ce que l'on peut obtenir en général d'après la densité. Pour faciliter cette opération, je donne ici un extrait de la table de *Salomon*, relatif aux cas les plus ordinaires.

SUCRE DE RAISINS, EN GRAMMES, DANS 100 C.C. DE SOLUTION AQUEUSE A 17°,5.

GRAMMES DE SUCRE.	DENSITÉS.	GRAMMES DE SUCRE.	DENSITÉS.
1	1,00375	14	1,0353
2	1,0075	15	1,0371
3	1,0115	16	1,0610
4	1,0153	17	1,0649
5	1,0192	18	1,0687
6	1,0230	19	1,0725
7	1,0267	20	1,0762
8	1,0305	21	1,0800
9	1,0342	22	1,0858
10	1,0381	23	1,0876
11	1,0420	24	1,0910
12	1,0457	25	1,0946
13	1,0495	26	1,0985

Dans un petit ballon, on porte à l'ébullition l'une des dissolutions de cuivre I ou II, étendue, en quantité correspondant à 0,05 gr. de sucre, et à l'aide d'une pipette divisée en 1/10 de C.C. on y laisse couler lentement et par portions la dissolution de sucre. Après l'addition des premières gouttes le liquide paraît brun verdâtre, à cause du protoxyde de cuivre hydraté et anhydre en suspension dans le liquide bleu : plus on ajoute de sucre, plus le précipité est abondant et rouge et plus promptement il se dépose. Lorsqu'il apparaît très rouge, on enlève la lampe, on le laisse un instant déposer et l'on place le petit ballon sur une feuille de papier blanc ou bien on l'élève entre l'œil et une fenêtre et l'on regarde le liquide éclairé par la lumière qui le traverse horizontalement. De cette façon on peut saisir très facilement la moindre teinte vert bleuâtre. Si l'on veut être tout à fait certain de la fin de l'opération, on décante un peu du liquide clair dans un tube à essais, on y fait tomber une goutte du liquide sucré et l'on chauffe. Avec la moindre trace de sel de cuivre non décomposé il se forme un précipité rouge jaunâtre qui a d'abord un aspect floconneux. S'il s'en,

forme un, on rejette l'essai dans le ballon, et l'on continue à ajouter de la solution sucrée jusqu'à ce que la réaction soit complète. Le volume de la liqueur sucrée employée renferme 0,050 gr. de sucre de raisins.

L'expérience achevée, on s'assure que l'on a bien réellement atteint la limite de la réduction complète, c'est-à-dire qu'il n'y a dans le liquide ni cuivre, ni sucre ou produit brun de sa décomposition. A cet effet on filtre rapidement un essai du liquide encore très chaud. Il doit être tout à fait incolore ou très faiblement jaunâtre, mais pas brun ; en outre, en prenant deux portions de ce liquide filtré elles ne doivent pas changer lorsqu'on les chauffe, l'une avec une goutte de la liqueur de cuivre, l'autre avec un peu de la dissolution de sucre de raisins ; ou bien lorsqu'on ajoute à l'une, acidulée avec de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfhydrique, et à l'autre, acidulée avec de l'acide acétique, du ferrocyanure de potassium. Si l'on trouve qu'il y a soit du cuivre, soit du sucre encore en excès appréciable, il faut recommencer l'essai. En général le premier dosage ne fournit qu'un résultat approché. Dans le second essai il vaudra mieux verser tout d'abord dans la liqueur de cuivre la quantité à peu près convenable de liquide sucré, connue par le premier essai, puis chauffer, maintenir deux minutes en ébullition et achever avec précaution, en n'ajoutant que deux gouttes de sucre à la fois jusqu'à la fin.

Les résultats sont d'accord et très approximativement exacts. Si la dilution de la solution sucrée est convenable, il n'en faut guère que de 5 à 10 C.C. pour un dosage. Il faut que la liqueur de cuivre soit toujours fortement alcaline. Si le liquide sucré était acide, il faudrait, avant de l'étendre d'eau, le rendre faiblement alcalin.

Si l'on applique le procédé à l'urine de diabète, il ne faut pas oublier que par l'ébullition de l'urine avec la lessive de soude il se dégage de l'ammoniaque qui maintient le protoxyde de cuivre en dissolution. Comme cette dissolution bleuit au contact de l'air, il faut autant que possible l'empêcher en n'abandonnant le liquide chaud pour saisir la couleur que juste le temps nécessaire pour avoir une couche de liquide exempte de protoxyde de cuivre. Pour la même raison, il ne faudra pas filtrer le liquide, et du reste les essais du liquide filtré avec le ferrocyanure ou l'acide sulfhydrique n'auraient aucun intérêt, car on peut y trouver du cuivre (à l'état de protoxyde de cuivre dissous dans l'ammoniaque), et l'on en trouve souvent, quand bien même tout le bioxyde de cuivre aurait été réduit par le sucre.

2. Modification de Soxhlet à la méthode de Fehling.

a. On dissout 54^{gr},639 de sulfate de cuivre (*) dans de l'eau, de façon à faire 500 C.C.

(*) Soxhlet recommande de faire recristalliser le sulfate dit pur dans le commerce, en remuant jusqu'à refroidissement la solution saturée de chaux et filtrée ; on étale ensuite en couche mince dans un endroit chaud, pendant 24 heures, la farine cristalline pressée à sec entre deux feuilles de papier à filtre. Alors le sel renferme la proportion exacte d'eau.

b. On dissout 175 gr. de tartrate double de potasse et de soude cristallisé dans 400 C.C. et l'on ajoute 100 C.C. de lessive de soude faite avec 500 gr. d'hydrate de soude dans un litre. — On peut faire tout simplement la même solution en mettant dans un ballon jaugé de 500 C.C. 175 gr. de tartrate double alcalin, 400 C.C. d'eau, 50 gr. d'hydrate de soude et, quand tout est dissous et froid, complétant avec de l'eau les 500 C.C. (*).

c. Dans une capsule en porcelaine profonde on verse 25 C.C. de la dissolution de sulfate de cuivre (a.) et 25 C.C. de la solution alcaline de sel de Seignette (b.) (**); on porte à l'ébullition, et l'on ajoute par portions successives de la liqueur sucrée, jusqu'à ce que le liquide n'offre plus de teinte bleue après une durée d'ébullition suffisante, correspondant à l'espèce de sucre essayé (§ 274. I. 6). D'après cet essai préliminaire, en calculant d'après le § 274. I. 5., la quantité de l'espèce de sucre employé correspondant à 50 C.C. de la liqueur de *Fehling*, on étend la dissolution de sucre de façon à ce qu'elle contienne 1 pour 100, plus exactement, à peu près 1 pour 100 de sucre.

d. Alors on chauffe de nouveau un mélange de 25 C.C. de la liqueur de cuivre (a.) et 25 C.C. de la solution alcaline de sel de Seignette (b.), mais sans étendre d'eau, et l'on y verse autant de liquide sucré, préparé plus haut de façon à contenir à peu près 1 pour 100 de sucre (environ 25 C.C. pour le sucre de raisin, 24 pour le sucre interverti, 25 pour la lévulose, 38 pour le maltose, ou 33 pour le sucre de lait), qu'il en faut pour l'espèce de sucre (§ 274. I. 6.), et enfin on jette le tout sur un filtre à plis. Si le liquide filtré est vert, ou verdâtre bien net, il est inutile d'essayer s'il renferme du cuivre, mais s'il est jaune il peut encore y avoir un peu de cuivre dissous. Pour s'en assurer, lorsqu'un tiers du liquide a passé, on l'acidule avec de l'acide acétique et on ajoute du ferrocyanure de potassium. S'il y a beaucoup de cuivre, il se produira une coloration rouge foncée, tandis que ce ne sera qu'une teinte rose pâle s'il n'y a que des traces du métal : si la couleur ne change pas, c'est que tout le cuivre a été précipité. S'il y a du cuivre dans la dissolution, on prend pour faire une nouvelle expérience, en tout du reste semblable à la précédente, une plus grande quantité de liquide sucré, que l'on appréciera d'après l'intensité de la réaction du cuivre ; — si au contraire le liquide filtré est exempt de cuivre, on mettra dans le second essai 1 C.C. environ de liquide sucré en moins.

On recommence ces expériences jusqu'à ce que, dans deux essais, pour lesquels on a employé des quantités de liqueur sucrée ne différant que de 0,1 C.C., on a des liquides filtrés dont l'un contient du cuivre tandis que l'autre n'en contient pas. La quantité de dissolution sucrée comprise entre ces deux limites est considérée comme celle juste néces-

(*) *Soxhlet* fait chaque jour une dissolution fraîche de tartrate double alcalin et il dit que l'on ne doit pas employer une solution de sel de Seignette préparée depuis longtemps, pas plus qu'une liqueur de *Fehling* complète, quand bien même le flacon serait bien bouché. D'après mes propres expériences, dit *Fresenius*, il n'est pas nécessaire de préparer chaque jour une dissolution fraîche de sel de *Seignette*.

(**) On reconnaît facilement que les 50 C.C. contenus dans la capsule renferment autant de sel de *Seignette* et de sulfate de cuivre que 50 C.C. de la liqueur de *Fehling* préparée directement.

saire pour décomposer 50 C.C. de liqueur de *Fehling*. En général on atteint le but après 5 ou 6 pareils essais. Le calcul est fait ensuite en partant des rapports indiqués au § 274. I. 5. Si par exemple on a employé 24 C.C. de sucre de raisins, ils renferment 0^{gr},2575 de sucre de raisins : 40 C.C. de maltose contiennent 0^{gr},389 de ce sucre.

Avec des liquides colorés on ne peut que difficilement reconnaître le cuivre dans le liquide filtré au moyen du ferrocyanure et l'essai par l'acide sulfhydrique est encore plus incertain. Dans ces circonstances *Soxhlet* fait bouillir pendant environ une minute le liquide filtré dans un vase de Bohême, avec quelques gouttes de la dissolution de sucre; il laisse reposer 3 à 4 minutes, puis il décante le liquide et essuie le fond du vase avec un morceau de papier à filtre blanc enveloppé autour d'une baguette en verre : s'il y avait du cuivre dans le liquide filtré, le papier se colore en rouge par le protoxyde de cuivre qui y adhère. S'il y avait beaucoup de cuivre, on le reconnaîtrait déjà au dépôt rouge adhérent aux parois et sur le fond du vase.

e. La méthode de *Soxhlet* est aussi en général applicable à l'urine des diabètes : mais il faut se contenter, après une ébullition de deux minutes, de ne laisser déposer que très peu de temps, pour voir si le liquide surnageant est encore vert, car il ne faut pas compter pouvoir s'assurer de la présence du cuivre dans le liquide filtré. (Voir plus haut, la méthode de *Fehling*.)

f. Comme dans le procédé modifié par *Soxhlet* la durée de l'ébullition est tout à fait déterminée, et qu'il ne faut pas la prolonger au delà du temps nécessaire, les résultats obtenus sont encore bons si, à côté du sucre réducteur, il y a dans la liqueur des corps qui réduisent la liqueur de *Fehling* après une action prolongée. C'est ainsi que l'on pourra doser, par exemple, du sucre de raisins ou du sucre interverti, en présence du sucre de cannes. (Voir § 277. I.)

3. Dosage des sucres par pesées.

a. Dosage du sucre de raisins.

Il repose sur un fait reconnu par *Mærcker*, que si dans la réaction du sucre de raisins sur la liqueur de *Fehling* à l'ébullition il n'y a pas de proportionnalité en équivalents entre la quantité de sucre et celle de protoxyde de cuivre précipité, il y a cependant une relation constante entre ces quantités si, dans tous les cas, on fait intervenir des quantités égales de dissolution de cuivre, dans les mêmes conditions. La méthode a donc un point de départ tout à fait empirique. *Mærcker*, pour établir la formule qui sert à faire les calculs, s'appuie sur trois dosages faits avec des quantités différentes de sucre. *Allihn* a donné au procédé plus de rigueur en faisant onze déterminations; il a singulièrement facilité l'application de la méthode en calculant une table qui donne de suite le rapport entre le poids de protoxyde précipité et celui de sucre de raisins. Pour que cette table ait de la valeur, il ne faut en rien l'écartier des prescriptions que nous allons donner pour l'application de la méthode d'*Allihn*, car celle-ci,

nous le répétons, ne repose que sur une donnée purement empirique. Il faut pour opérer : a) une dissolution de 34^{gr},6 de sulfate de cuivre pur cristallisé dans de l'eau occupant 500 C.C.; b) une dissolution de sel de *Seignette*, préparée en dissolvant 173 gr. de sel et 125 gr. d'hydrate de potasse dans 500 C.C. — On conserve les deux liquides dans des flacons séparés.

Dans un vase de Bohême d'environ 300 C.C. on verse 30 C.C. de la solution (b) de sel de *Seignette* et 30 C.C. de la solution (a) de sulfate de cuivre, et l'on chauffe à l'ébullition à feu nu ou au bain de sable. Au liquide bouillant on ajoute avec une pipette, à chaque expérience, 25 C.C. de la liqueur sucrée (qui ne doit pas renfermer plus de 1 pour 100 de sucre); on fait encore une fois bouillir et l'on filtre aussitôt le protoxyde de cuivre précipité. *Soxhlet* recommande de prendre pour cette opération un tube à filtrer avec de l'amiante. *Allihn* le fait avec un bout de tube à combustion de 10 C.C. de longueur, que l'on réduit à un bout à un diamètre moitié à peu près en l'étirant. On remplit le quart environ de la partie large avec de l'amiante en longs fils, souple et récemment chauffé au rouge. Au-dessous de l'asbeste, dans la portion conique du tube, on place un petit tampon en charpie de verre pour arrêter les petites parcelles d'amiante qui pourraient être entraînées (fig. 252). Il ne faut pas que l'amiante soit trop lâche. ni trop comprimé : dans le premier cas, un peu de protoxyde de cuivre pourrait passer avec le liquide; dans le second, la filtration serait trop lente. On fera bien de mettre sur l'amiante convenablement tassé un tampon de la même matière mais non tassé. Le protoxyde se dissémine dans ce tampon au lieu de former une couche qui rend difficile la filtration.

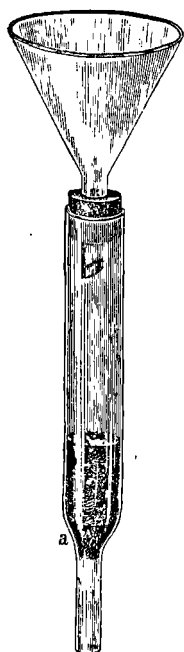


Fig. 252.

Le tube à filtration préparé, on le fait traverser par un courant d'air sec à l'aide de la trompe, en même temps qu'on le chauffe avec précaution avec une lampe, jusqu'à ce que l'on ait enlevé toute l'humidité. On le pèse après refroidissement sous le dessiccateur. Pour faire l'opération, on ferme le tube avec un petit entonnoir, comme le montre la figure, et l'on active la filtration en reliant le ballon qui reçoit le liquide avec la trompe. Après avoir lavé à plusieurs reprises par décantation, on jette le protoxyde sur le filtre, on lave avec de l'eau froide, que l'on déplace ensuite avec de l'alcool, puis de l'éther pour rendre plus prompte la dessiccation. On enlève avec une baguette en verre, dont l'extrémité est couverte avec un bout de tube en caoutchouc, les parcelles de protoxyde adhérentes aux parois du vase de Bohême.

On fera la dessiccation dans un bain d'air chaud et elle ne devra pas durer plus d'un quart d'heure (*).

(*) Voir page 1086.

TABLE

POUR TROUVER LE POIDS DE SUCRE DE RAISINS CORRESPONDANT A UN POIDS
DONNÉ DE CUIVRE DOSÉ ANALYTIQUEMENT.

CUIVRE.	SUCRE DE RAISINS.	CUIVRE.	SUCRE DE RAISINS.	CUIVRE.	SUCRE DE RAISINS.	CUIVRE.	SUCRE DE RAISINS.	CUIVRE.	SUCRE DE RAISINS.
m.m. gr.	m.m. gr.	m.m. gr.	m.m. gr.	m.m. gr.	m.m. gr.	m.m. gr.	m.m. gr.	m.m. gr.	m.m. gr.
10	6,1	61	51,5	112	57,0	165	85,5	214	110,0
11	6,6	62	51,8	115	57,5	164	85,8	215	110,6
12	7,1	63	52,3	114	58,0	165	84,5	216	111,1
13	7,6	64	52,8	115	58,6	166	84,8	217	111,6
14	8,1	65	53,5	116	59,1	167	85,5	218	112,1
15	8,6	66	53,8	117	59,6	168	85,9	219	112,7
16	9,0	67	54,3	118	60,1	169	86,4	220	113,2
17	9,5	68	54,8	119	60,6	170	86,9	221	113,7
18	10,0	69	55,5	120	61,1	171	87,4	222	114,5
19	10,5	70	55,8	121	61,6	172	87,9	223	114,8
20	11,0	71	56,3	122	62,1	173	88,5	224	115,5
21	11,5	72	56,8	125	62,6	174	89,0	225	115,9
22	12,0	73	57,5	124	63,1	175	89,5	226	116,4
23	12,5	74	57,8	125	63,7	176	90,0	227	116,9
24	13,0	75	58,5	126	64,2	177	90,5	228	117,4
25	13,5	76	58,8	127	64,7	178	91,1	229	118,0
26	14,0	77	59,5	128	65,2	179	91,6	230	118,5
27	14,5	78	59,8	129	65,7	180	92,1	231	119,0
28	15,0	79	60,5	150	66,2	181	92,6	232	119,6
29	15,5	80	60,8	151	66,7	182	93,1	233	120,1
30	16,0	81	41,3	152	67,2	185	93,7	254	120,7
31	16,5	82	41,8	153	67,7	184	94,2	235	121,2
32	17,0	83	42,5	154	68,2	185	94,7	236	121,7
33	17,5	84	42,8	155	68,8	186	95,2	237	122,5
34	18,0	85	43,4	156	69,3	187	95,7	238	122,8
35	18,5	86	43,9	157	69,8	188	96,3	239	123,4
36	18,9	87	44,4	158	70,5	189	96,8	240	123,9
37	19,4	88	44,9	159	70,8	190	97,5	241	124,4
38	19,9	89	45,4	140	71,5	191	97,8	242	125,0
39	20,4	90	45,9	141	71,8	192	98,4	243	125,5
40	20,9	91	46,4	142	72,3	193	98,9	244	126,0
41	21,4	92	46,9	143	72,9	194	99,4	245	126,6
42	21,9	93	47,4	144	73,4	195	100,0	246	127,1
43	22,4	94	47,9	145	73,9	196	100,5	247	127,6
44	22,9	95	48,4	146	74,4	197	101,0	248	128,1
45	23,4	96	48,9	147	74,9	198	101,5	249	128,7
46	23,9	97	49,4	148	75,5	199	102,0	250	129,2
47	24,4	98	49,9	149	76,0	200	102,6	251	129,7
48	24,9	99	50,4	150	76,5	201	103,1	252	130,3
49	25,4	100	50,9	151	77,0	202	103,7	253	13,8
50	25,9	101	51,4	152	77,5	203	104,2	254	134,4
51	26,4	102	51,9	153	78,1	204	104,7	255	134,9
52	26,9	103	52,4	154	78,6	205	105,3	256	135,4
53	27,4	104	52,9	155	79,1	206	105,8	257	135,9
54	27,9	105	53,5	156	79,7	207	106,3	258	136,4
55	28,4	106	54,0	157	80,1	208	106,8	259	136,9
56	28,8	107	54,5	158	80,7	209	107,4	260	137,4
57	29,5	108	55,0	159	81,2	210	107,9	261	137,9
58	29,8	109	55,5	160	81,7	211	108,4	262	138,4
59	30,3	110	56,0	161	82,2	212	109,0	263	138,9
60	30,8	111	56,5	162	82,7	215	109,5	264	139,4

CUIVRE.		SUCRE DE RAISINS.		CUIVRE.		SUCRE DE RAISINS.		CUIVRE.		SUCRE DE RAISINS.		CUIVRE.		SUCRE DE RAISINS.	
m.m. gr.	m.m. gr.	m.m. gr.	m.m. gr.	m.m. gr.	m.m. gr.	m.m. gr.	m.m. gr.	m.m. gr.	m.m. gr.	m.m. gr.	m.m. gr.	m.m. gr.	m.m. gr.	m.m. gr.	m.m. gr.
263	157,5	305	159,5	345	181,5	385	204,5	425	227,5						
266	157,8	306	159,8	346	182,1	386	204,8	426	228,0						
267	158,4	307	160,4	347	182,6	387	205,4	427	228,6						
268	158,9	308	160,9	348	183,2	388	206,0	428	229,2						
269	159,5	309	161,5	349	183,7	389	206,5	429	229,8						
270	140,0	310	162,0	350	184,3	390	207,1	430	230,4						
271	140,6	311	162,6	351	184,9	391	207,7	431	231,0						
272	141,1	312	163,1	352	185,4	392	208,3	432	231,6						
273	141,7	313	163,7	353	186,0	393	208,8	433	232,2						
274	142,2	314	164,2	354	186,6	394	209,4	434	232,8						
275	142,8	315	164,8	355	187,2	395	210,0	435	233,4						
276	143,3	316	165,3	356	187,7	396	210,6	436	233,9						
277	143,9	317	165,9	357	188,3	397	211,2	437	234,5						
278	144,4	318	166,4	358	188,9	398	211,7	438	235,1						
279	145,0	319	167,0	359	189,4	399	212,3	439	235,7						
280	145,5	320	167,5	360	190,0	400	212,9	440	236,3						
281	146,1	321	168,1	361	190,6	401	213,5	441	236,9						
282	146,6	322	168,6	362	191,1	402	214,1	442	237,5						
285	147,2	325	169,2	365	191,7	405	214,6	445	238,1						
284	147,7	324	169,7	364	192,3	404	215,2	444	238,7						
285	148,3	325	170,3	365	192,9	405	215,8	445	239,3						
286	148,8	326	170,9	366	193,4	406	216,4	446	239,9						
287	149,4	327	171,4	367	194,0	407	217,0	447	240,4						
288	149,9	328	172,0	368	194,6	408	217,5	448	241,0						
289	150,5	329	172,5	369	195,1	409	218,1	449	241,6						
290	151,0	330	173,1	370	195,7	410	218,7	450	242,2						
291	151,6	331	173,7	371	196,3	411	219,3	451	242,8						
292	152,2	332	174,2	372	196,8	412	219,9	452	243,4						
293	152,7	333	174,8	373	197,4	413	220,4	453	244,0						
294	153,2	334	175,3	374	198,0	414	221,0	454	244,6						
295	153,8	335	175,9	375	198,6	415	221,6	455	245,2						
296	154,3	336	176,5	376	199,1	416	222,2	456	245,7						
297	154,9	337	177,0	377	199,7	417	222,8	457	246,3						
298	155,4	338	177,6	378	200,3	418	223,3	458	246,9						
299	156,0	339	178,1	379	200,8	419	223,9	459	247,5						
300	156,5	340	178,7	380	201,4	420	224,5	460	248,1						
301	157,1	341	179,3	381	202,0	421	225,1	461	248,7						
302	157,6	342	179,8	382	202,5	422	225,7	462	249,3						
303	158,2	343	180,4	383	203,1	423	226,3	463	249,9						
304	158,7	344	180,9	384	203,7	424	226,9								

On procède alors à la réduction du protoxyde de cuivre, car c'est le métal qui sera pesé. Pour cela on fait passer un courant d'hydrogène sec et pur dans le tube légèrement incliné et un peu chauffé. La réduction commence à une température relativement faible (suivant Soxhlet entre 130° et 135°). Il n'est donc pas nécessaire que la flamme touche le tube et il faut éviter surtout de chauffer la partie du tube où se trouve la charpie de verre, afin de ne pas réduire l'oxyde de plomb entrant dans sa composition. Tout est fini quand le précipité a pris la couleur caractéristique du cuivre et qu'il ne se forme plus de gouttelettes d'eau à l'extrémité froide du tube (en général cela ne dure que quelques minutes). On laisse refroidir dans le courant d'hydrogène, on fait passer un courant d'air sec et l'on pèse. Dans la table précédente on cherche le poids évalué en milligrammes et l'on trouve à côté la quantité de sucre de raisins

b. Dosage du sucre interverti.

Bien que le sucre interverti se comporte comme le sucre de raisins avec la solution alcaline de cuivre et de tartrate alcalin, comme son pouvoir réducteur n'est pas le même, la table précédente ne peut pas servir pour lui: il faudrait en construire une nouvelle empiriquement. C'est ce qu'a fait *Meissl* (*). Pour doser ce genre de sucre par pesée, on opérera donc exactement comme pour le sucre de raisins, mais pour déduire du poids de cuivre celui de sucre interverti, on fera usage de la table suivante:

TABLE

POUR LES DISSOLUTIONS DE SUCRE INTERVERTI PUR.

MILLIGRAMMES DE SUCRE INTERVERTI.	MILLIGRAMMES DE CUIVRE RÉDUIT.	MILLIGRAMME DE CUIVRE RÉDUIT CORRESPONDANT A UN MILLI- GRAMME DE SUCRE INTERVERTI.	MILLIGRAMMES DE SUCRE INTERVERTI.	MILLIGRAMMES DE CUIVRE RÉDUIT.	MILLIGRAMME DE CUIVRE RÉDUIT CORRESPONDANT A UN MILLI- GRAMME DE SUCRE INTERVERTI.
50	96,0	1,876	140	259,4	1,744
55	103,4		145	258,1	
60	114,8		150	276,8	
65	124,2		155	285,2	
70	135,5		160	295,6	
75	142,9	1,840	165	302,1	1,684
80	152,1		170	310,5	
85	161,5		175	318,9	
90	170,5		180	327,2	
95	179,7		185	335,5	
100	188,9	1,772	190	343,7	1,656
105	197,8		195	352,0	
110	206,6		200	360,3	
115	215,5		205	368,2	
120	224,4		210	376,2	
125	233,2	1,744	215	384,2	1,592
130	241,9		220	392,4	
135	250,6		225	400,1	

Exemple de l'application de cette table :

Poids du cuivre = 0^{gr},1750.

D'après la table 0,1705 cuivre : = 0^{gr},090 sucre interverti; 0,1750 — 0,1705 = 0,0045 de cuivre; à 1 milligr. de sucre interverti correspond 1,84 milligr. de cuivre, donc 1 milligr. correspond à $\frac{1}{1,84}$ de sucre, et 4,5 à $\frac{4,5}{1,84}$ = 2,5 milligr. de sucre. Donc 0^{gr},1750 de cuivre = 0,090 + 0^{gr},0025 0^{gr},0925 de sucre interverti.

(*) *Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie*, 1879, p. 1034.

c. Dosage du sucre de lait.

Suivant les expériences de *Soxhlet*, avec le sucre de lait la concentration de la liqueur n'a pas d'influence, mais seulement le plus ou moins d'excès de solution de cuivre. Ce dernier fait a été aussi confirmé par *Rodewald* et *Tollens*. Il faut donc encore ici procéder empiriquement.

La table ci-dessous a été dressée par *Soxhlet* et suppose qu'on a opéré de la façon suivante.

A 25 C.C. de la solution (a) de cuivre (page 1084) et 25 C.C. de la solution (b) de sel de *Seignette* on ajoute de 20 à 60 C.C. d'une dissolution de sucre de lait à environ un et demi pour cent, et avec ce mélange on fait 150 C.C. On chauffe pendant 6 minutes à l'ébullition, on rassemble le protoxyde de cuivre sur le filtre en amiante, et on pèse le cuivre réduit (comme pour le sucre de raisins). On déduit la quantité de sucre de lait du poids de cuivre au moyen de la table de *Soxhlet*, que l'on complète par interpolation.

Cuivre pesé en milligrammes.	Sucre de lait correspondant en milligrammes.
592,7	300
565,6	275
535,0	250
500,8	225
469,6	200
437,5	175
404,0	150
371,4	125
338,5	100

S'il faut doser le sucre dans du lait, on précipite d'abord les matières albuminoïdes (et la graisse) avec le sulfate de cuivre et la lessive de potasse, comme l'indique *Ritthausen* (*). On étend ensuite 25 C.C. de lait avec 400 C.C. d'eau, on ajoute 10 C.C. de la dissolution de cuivre (34^{gr},639 dans 500 C.C.) indiquée à la page 1084 et ensuite 6,5 à 7,5 C.C. d'une dissolution de potasse préparée de façon que 1 C.C. de la liqueur alcaline précipite juste 1 C.C. de la solution de cuivre. Après addition de la lessive, le liquide doit avoir encore une réaction acide et contenir un peu de cuivre dissous. On remplit le vase pour faire 500 C.C., et l'on jette sur un filtre à plis. De la dissolution de sucre de lait renfermant à peu près un quart pour cent de sucre, on mélange 100 C.C. avec 25 C.C. de la dissolution alcaline de sel de *Seignette* et 25 C.C. de la dissolution de sulfate de cuivre (page 1084) dans un vase de Bohême, et l'on fait bouillir, le vase couvert et posé sur une double toile métallique. Au bout de 5 minutes d'ébullition, on filtre et l'on achève à la manière ordinaire. Supposons que l'on ait obtenu 0^{gr},29½ de cuivre, cela correspondra, suivant *Soxhlet*, à 0^{gr},2236 de sucre de lait.

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, N^o. XV, 332

d. Dosage du maltose.

Comme d'après les recherches de *Soxhlet*, la liqueur de *Fehling non étendue* (et seulement non étendue) n'augmente pas le pouvoir réducteur du maltose, contrairement aux autres acides, et que par conséquent une quantité donnée de maltose réduit toujours la même quantité de bioxyde de cuivre, le dosage en poids de ce sucre est des plus simples. On opère avec une dissolution environ à un pour cent, et l'on calcule d'après le rapport trouvé par *Soxhlet*, 115 de cuivre = 100 de maltose anhydre (C¹²H¹⁴O¹¹). On n'aura qu'une précaution à observer : employer le mélange à volumes égaux des dissolutions (a) et (b) de sel de *Seignette* et de sulfate de cuivre, sans l'étendre et en excès ; on mélange à froid, on fait bouillir 4 minutes et l'on filtre.

Outre les chimistes que nous avons cités, il y en a beaucoup d'autres qui ont modifié la méthode de *Fehling* ; les différences portent tantôt pour la préparation de la solution de cuivre, tantôt sur la manière de doser le protoxyde de cuivre précipité.

Pour ce qui est du premier point, je citerai les travaux de *J. Löwe* (*), qui prend une dissolution de glycérine, soude et bioxyde de cuivre, ceux de *Lagrange* (**) et de *Degener* (***), qui donnent la préférence à des solutions de tartrate de cuivre dans une lessive de soude préparée de diverses façons, et aussi ceux de *Pavy* (****), qui ajoute de l'ammoniaque à la liqueur de *Fehling*.

Ceux qui ont modifié le dosage du protoxyde de cuivre sont surtout : *Fr. Mohr* (*****), qui redissout le protoxyde de cuivre dans une dissolution acide le sulfate de peroxyde de fer, et dose avec le permanganate de potasse le sulfate de protoxyde de fer formé. — *W. Pillitz* (*****), qui remplace le sulfate de peroxyde de fer par une dissolution de chlorure de sodium dans l'acide sulfurique étendu, et oxyde directement par le caméléon la dissolution de protoxyde de cuivre. — *Fr. Weill* (*****), qui titre avec le protochlorure d'étain (page 285) l'excès de bioxyde de cuivre restant dans la dissolution et déduit de la différence le protoxyde précipité. — *Holdefeiss* et *Gratama* qui transforment le protoxyde filtré en bioxyde par l'acide azotique, et *Arnold* qui dissout le protoxyde dans l'acide azotique et dose d'après la méthode de *Volhard* (page 1009).

Toutes ces modifications n'offrent aucun avantage et toutes celles qui supposent la filtration du liquide renfermant un excès de liqueur de *Fehling*, à travers du papier, ont en outre un inconvénient, c'est que le papier retient toujours un peu de cuivre dont la quantité varie suivant la concentration et la proportion de cuivre de la solution.

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 20 et X, 452.

(**) *Comptes rendus*, 1874, 1005.

(***) *Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker-Industrie*, XVIII, 349 et XIX, 756. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XXII, 444.

(****) *Chem. News*, XXXIX, 77. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIX, 98.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 296.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, 48.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 284.

B. MÉTHODES FONDÉES SUR LA RÉDUCTION DES COMPOSÉS DE MERCURE

§ 275.

Il y a trois méthodes :

1. Celle de *Knapp* (*).
2. Celle de *Sachsse* (**).
3. Celle de *Hager* (***)

Les deux premières ont été plusieurs fois l'objet d'examens sérieux, surtout de la part de *Soxhlet* (****).

1. Méthode de *K. Knapp*.

Elle a servi à *Knapp*, d'après les indications de *Liebig*, à doser quantitativement le sucre de raisins. — La dissolution de mercure se prépare en dissolvant 10 gr. de cyanure de mercure pur et sec dans l'eau, ajoutant 100 C.C. d'une lessive de soude de densité 1,145 et étendant d'eau pour faire 1000 C.C. — La dissolution de sucre sera à peu près à un demi pour cent.

Suivant les observations de *Brumme* (*****), confirmées par *Soxhlet* le pouvoir réducteur du sucre étant plus grand si l'on ajoute d'un coup toute la dissolution, et moindre si l'on ne la verse que peu à peu, la méthode de *Knapp* sous sa forme primitive, c'est-à-dire lorsqu'on verse la liqueur sucrée peu à peu à la solution bouillante de mercure, ne donne pas de résultats satisfaisants. Mais suivant *Soxhlet*, on a des dosages exacts et concordants si, comme dans la méthode de *Fehling* modifiée, on verse d'un coup dans la dissolution de mercure, le mieux dans 100 C.C., la totalité de la dissolution sucrée (à un demi ou 1 pour 100 peu importe), on fait bouillir 2 à 3 minutes, on essaye s'il y a encore du mercure en dissolution et l'on recommence de nouveaux essais avec de nouvelles quantités de solution mercurielle additionnée de plus ou de moins de liqueur sucrée, jusqu'à ce que dans deux expériences faites avec des quantités de sucre à peine différentes on ait, d'un côté, un liquide contenant encore à peine du mercure dissous et un autre n'en renfermant plus.

Pour reconnaître s'il y a du mercure dissous, la meilleure réaction est celle indiquée par *Sachsse*. On prend quelques gouttes ou, vers la fin de l'opération, 5 C.C. environ du liquide qui recouvre le précipité et on les dépose dans une petite capsule en porcelaine, avec une dissolution alcaline de protoxyde d'étain. Alors, s'il y a encore une grande quantité de mercure, on a un précipité noir; s'il y en a moins, le précipité est brun, et s'il y en a très peu, on n'aperçoit qu'une coloration brune. On prépare

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CLIV, 252. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 395.

(**) *Pharmaceut. Zeitschr. f. Russland*, 1876, 519. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, 121.

(***) *Pharm. Centralbl.*, XVII, 515. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVII, 580.

(****) *Journ. f. prakt. Chem.*, N. F., XXI, 500. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XX, 417.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, 121.

la solution d'étain tout simplement en sursaturant avec une lessive de soude une dissolution de protochlorure d'étain. — *Haas* (*) recommande de filtrer le liquide dans lequel on cherche le mercure à travers un filtre à triple papier.

En opérant *comme il vient d'être dit*, voici les rapports entre les diverses espèces de sucre et la solution de *Knapp*, d'après lesquels il faudra faire les calculs.

100 C.C. de la liqueur de *Knapp* sont réduits par les quantités suivantes des divers sucres, en dissolution à un demi pour 100 :

Sucre de raisins (C ¹² H ¹² O ¹²)	202 milligrammes.
Sucre interverti (C ¹² H ¹² O ¹²)	200 —
Lévulose (C ¹² H ¹² O ¹²)	198 —
Maltose (C ¹² H ¹¹ O ¹¹)	508 —
Sucre de lait (C ¹² H ¹² O ¹²)	311 —

Suivant *Worm Muller* et *J. Hagen* (**), en ajoutant peu à peu la liqueur sucrée à un demi jusqu'à 1 pour 100, les résultats sont exacts, ce qu'ont confirmé de nouveaux travaux de *Worm Muller* (***) et *J.-G. Otto* (****). Ces derniers conseillent d'employer, avec des liqueurs sucrées à 1 pour 100, 100 C.C. de la liqueur de *Knapp*, et 50 C.C. avec des liquides sucrés à un demi pour 100 : on étend de 3 ou 4 fois le volume d'eau, on chauffe à l'ébullition, on verse la dissolution de sucre, par portions de 2 C.C. pour la majeure partie, et entre chaque addition on fait bouillir une demi à une minute. Comme réaction finale, *W. Muller* prend celle de *Pillitz* (*****), *Otto* préfère celle de *Lessen* (*****).

En opérant de cette façon, les chimistes susnommés confirmèrent le rapport de réduction donné par *Knapp*, savoir que 100 C.C. de la solution de mercure correspondent à 0^{re},250 de sucre de raisins ; mais d'autre part, en opérant à la façon de *Soxhlet*, ils vérifièrent aussi l'exactitude de ses rapports de déduction.

2. Méthode de *R. Sachsse*.

Comme solution mercurielle on prend une solution alcaline de biiodure de mercure. On dissout dans l'eau à l'aide de 25 gr. d'iodure de potassium 18 gr. de biiodure de mercure pur et sec ; d'autre part on dissout 80 gr. d'hydrate de potasse dans de l'eau. On ajoute le second liquide au premier et on fait du tout 1000 C.C. — Suivant *Sachsse*, il faut verser la dissolution de sucre par portions dans la dissolution bouillante de mercure jusqu'à

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XXII, 216.

(**) *Pflugers. Arch. f. d. gesammte Physiol.*, XVI, 569 et 590 ; — XXIII, 220.

(***) *Journ. f. prakt. Chem.*, N. F., XXVI, 78.

(****) *Journ. f. prakt. Chem.*, XXVI, 87.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 459. — *Pillitz* met une goutte de la solution sur du papier à filtre de Suède, ou l'expose à des vapeurs d'acide chlorhydrique puis à l'acide sulfhydrique.

(******) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 455. — *Lessen* acidule l'essai filtré avec de l'acide acétique et cherche le mercure avec l'acide sulfhydrique.

ce que presque tout le mercure soit précipité. Mais, comme *Sachsse* l'a reconnu, le titrage avec additions fractionnées et interrompues de la liqueur sucrée donne d'autres résultats que si on verse la solution sucrée en une seule fois, et dès lors pour avoir un résultat exact, il faut opérer avec la liqueur de *Sachsse*, comme *Soxhlet* recommande de le faire avec celle de *Knapp*.

Une chose à remarquer, c'est que l'effet produit par la différence d'opérer n'est pas le même dans les deux méthodes: en versant le sucre peu à peu, il faut pour la réduction *plus* de sucre avec le procédé de *Knapp* et *moins* avec celui de *Sachsse*. Il faut tenir compte de cela lorsqu'on cherche par un essai préliminaire la quantité de solution sucrée avec laquelle il faudra commencer l'analyse vraie.

En outre, dans la méthode de *Sachsse*, l'action réductrice du sucre est différente si l'on prend une dissolution à un demi ou à 1 pour 100: il ne faut pas trop s'écarter de la concentration à un demi pour 100.

Pour opérer on prendra 100 C.C. de liqueur de *Sachsse*, on fera bouillir 2 à 3 minutes et on cherchera avec la dissolution alcaline de protoxyde d'étain s'il y a encore du mercure.

Dans ces circonstances, *Soxhlet* a cherché le rapport entre la solution de *Sachsse* et les différents sucres, et il a trouvé que pour 100 C.C. de liqueur de *Sachsse* il fallait, en opérant avec des solutions sucrées à un demi pour 100, compter pour les différents sucres:

235	milligrammes de sucre de raisins	(C ¹² H ¹² O ¹²)
269	— de sucre interverti	(C ¹² H ¹² O ¹²)
213	— de lévulose	(C ¹² H ¹² O ¹²)
491	— de maltose	(C ¹² H ¹⁴ O ¹¹)
587	— de sucre de lait	(C ¹² H ¹² O ¹²)

Dans ces deux méthodes, fondées sur la précipitation du mercure, je ferai remarquer que les nombres donnés par *Soxhlet* se rapportent aux diverses espèces de sucres supposés purs. Avec ceux-ci, en prenant les rapports de réduction trouvés empiriquement par *Soxhlet*, on aura des résultats identiques, que l'on emploie le procédé de *Fehling*, celui de *Knapp* ou celui de *Sachsse* dans leur modification indiquée par *Soxhlet*. Mais il n'en est plus ainsi si l'on applique ces diverses méthodes à des dissolutions sucrées dans lesquelles, comme dans le sucre de raisins du commerce, il y a des produits intermédiaires entre la dextrine et le sucre ou bien à des extraits de vin, contenant de la glycérine. Cela tient à ce que ces produits réduisent les dissolutions de mercure (cela a été démontré par *Haas*, au moins pour la liqueur de *Sachsse*) (*), mais non pas celle de *Fehling*. Dès lors si l'on fait emploi, pour ces sucres impurs, de la méthode de *Sachsse* (et suivant toute vraisemblance de celle de *Knapp*), on aura des résultats trop élevés. Il est donc bon dans tous les cas de donner la préférence à la méthode de *Fehling*, avec les modifications de *Soxhlet*.

(*) Suivant *Haas*, 2^o, 1618 de glycérine réduisent 20 C.C. de la solution mercurielle de *Sachsse*.

3. Méthode par pesée de *H. Hager*.

Elle n'a encore été appliquée qu'au dosage du sucre de raisins, et d'autre part je ne sache pas qu'elle ait été contrôlée.

Pour préparer le réactif, on broie 30 gr. de bioxyde de mercure avec 30 gr. d'acétate de soude, on les met dans un ballon avec 25 gr. d'acide acétique concentré (ou 100 C.C. d'acide acétique étendu de densité 1,04, on ajoute 50 gr. de chlorure de sodium et assez d'eau chaude pour faire en tout environ 1000 C.C. On secoue et on accélère la dissolution en chauffant un peu.

Après refroidissement, on filtre et l'on conserve dans un endroit frais à l'abri de la lumière.

Pour faire un dosage, on met la dissolution de sucre avec un excès de la dissolution de mercure (environ 200 C.C. pour 1 gr. de sucre de raisins) dans un ballon en verre que l'on ferme avec un bouchon traversé par un tube en verre de 15 centimètres environ de longueur et l'on chauffe soit au bain-marie, soit à feu nu pendant une ou deux heures, en ayant soin que le liquide soit toujours acide. A mesure que le sucre réagit, il se précipite du protochlorure de mercure. La réaction est terminée lorsqu'une petite portion du liquide clair se trouble par addition d'ammoniaque, preuve qu'il y a encore de l'acétate de bioxyde de mercure et qu'en outre le liquide filtré reste limpide lorsqu'on le fait bouillir. On rassemble le protochlorure de mercure sur un filtre séché à 100° et pesé; on le lave d'abord avec de l'eau à 5 pour 100 d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure, enfin avec de l'esprit-de-vin, on sèche au bain-marie et l'on pèse. Comme suivant *Hager* 2 équivalents de sucre de raisins = 360 décomposent 18 équivalents de bioxyde de mercure = 1944 en donnant 9 équivalents de protochlorure = 2119,14, il en résulte que 5^{gr},886 de protochlorure correspondent à 1 gr. de sucre de raisins (C¹²H¹²O¹²).

La dissolution acide d'acétate de bioxyde de mercure, additionnée de chlorure de sodium, n'agit pas sur le sucre de cannes, la glycérine, la gomme arabique, la dextrine, l'acide urique, mais sur les autres substances contenues dans l'urine. On ne peut donc pas appliquer cette méthode à l'étude des urines de diabétiques.

C. MÉTHODE QUI S'APPUIE SUR LA DÉCOMPOSITION DU SUCRE DANS LA FERMENTATION ALCOOLIQUE (*).

§ 276.

Du liquide renfermant du sucre de raisins, avec un ferment convenable ou de la levure de bière, et à une température convenable, subit la fermentation alcoolique. On admettait autrefois que les éléments d'un équivalent

(*) Voir *Krocker* sur le dosage de la fécule dans les aliments végétaux. *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LVIII, 212.

de sucre de raisins anhydre donnait naissance à 2 équivalents d'alcool et à 4 d'acide carbonique ($C^{12}H^{12}O^{12} = 2(C^6H^6O^6) + 4.CO^2$).

D'après cela, 48,89 p. d'acide carbonique correspondraient à 100 p. de sucre de raisins anhydre. — Mais M. *Pasteur* (*) a montré que cela n'était pas exact, parce que avec les éléments du sucre il se forme encore toute une série d'autres produits, surtout de la glycérine, de l'acide succinique, de la cellulose, de la matière grasse, outre les produits déjà connus et d'autres en petites quantités (alcool amylique, butylique, etc.).

Si donc on veut doser le sucre d'après la quantité d'acide carbonique, on ne pourra pas se baser sur l'équation chimique citée plus haut, mais il faudra le faire empiriquement. Et encore, comme les produits de la décomposition ne se forment pas toujours dans les mêmes proportions, on voit qu'on ne pourra pas baser sur le dosage de l'acide carbonique une évaluation exacte du sucre de raisins. — D'après les recherches de M. *Pasteur*, il n'y a que 95 pour 100 environ du sucre qui se décompose en alcool et acide carbonique d'après l'équation, le reste donne 2,5 à 3,6 de glycérine, 0,4 à 0,7 d'acide succinique, 0,6 à 0,7 d'acide carbonique et 1,2 à 1,5 de cellulose, de matière grasse et de produits non déterminés. D'après cela, on ne s'écartera pas trop de la vérité en calculant 100 p. de sucre anhydre pour 47 p. d'acide carbonique fourni par la fermentation.

2. Pour mesurer l'acide carbonique dégagé, on se servira avec avantage de l'appareil fig. 94, page 379; on laissera de côté le tube *b* à pierre ponce imprégnée de sulfate de cuivre et on aura soin que les tubes *u* et *o* renferment assez de chaux sodée pour arrêter tout l'acide carbonique dégagé. — Si l'on veut doser l'acide carbonique par la perte de poids de l'appareil, on prendra un ballon disposé comme en A dans la figure 90, page 374. Pour éviter le reflux du liquide, on remplacera le ballon B par un tube en U rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique. On prendra une quantité d'acide sulfurique telle que la communication des deux branches du tube en U soit juste interceptée. La branche opposée à l'appareil sera réunie à un tube à chlorure de calcium non pesé, afin que l'acide sulfurique ne puisse pas absorber d'humidité dans l'air atmosphérique.

3. On prend une quantité du liquide sucré contenant environ 2 à 3 gr. de sucre anhydre. Si l'on en prend plus, la fermentation dure trop longtemps; si l'on en prend moins, le dosage de l'acide carbonique, surtout par la perte de poids de l'appareil, est inexact, parce qu'il se dégage trop peu d'acide carbonique.

4. Quant à la concentration, il faut à peu près 1 p. de sucre pour 4 à 5 parties d'eau. Si donc on a des dissolutions plus étendues, il faut les concentrer par évaporation au bain-marie.

5. On verse la solution sucrée dans le ballon, on y ajoute quelques gouttes d'une dissolution d'acide tartrique et une quantité pesée et relativement notable de levure lavée, par exemple 20 gr. de levure fraîche ou un poids correspondant de levure comprimée (comme la levure elle-même peut dégager aussi un peu d'acide carbonique, on peut en mettre en même temps un poids connu dans un appareil semblable, pour mesurer

(*) *Comptes rendus*, XLVIII, 1149.

la quantité d'acide carbonique que ce poids peut dégager, et en déduire ce que peuvent fournir les 20 gr. employés).

6. L'appareil monté et les pesées faites, on le place, au moins le ballon contenant le sucre et la levure, dans un endroit dont la température soit à peu près constante et à 25°. Bientôt la fermentation commence; elle marche vite au début, puis plus tard se ralentit de plus en plus. L'opération est terminée quand il ne se dégage plus de bulles de gaz, à peu près au bout de 4 en 5 jours. On chauffe alors à 40° le ballon à fermentation, on aspire l'acide carbonique qui remplit l'appareil, on laisse refroidir et l'on pèse. L'augmentation de poids de l'appareil à absorption ou la perte de poids de l'appareil à fermentation, avec les tubes à dessécher, donne la quantité d'acide carbonique formé. Pour 47 p. de cet acide on calculera 100 p. de sucre de raisins anhydre.

B. DOSAGE DU SUCRE DE CANNES, DE LA DEXTRINE ET DE LA FÉCULE.

§ 277.

1. Sucre de cannes.

En général le dosage du sucre de cannes se fait par les procédés optiques ou par des moyens aréométriques, voir plus haut page 1076 (*). Parmi les autres méthodes, il y a encore celle par inversion et aussi par fermentation.

a. L'inversion se fait en général le plus simplement en chauffant le sucre de cannes avec de l'acide chlorhydrique très étendu. Les rapports les plus convenables ont été indiqués par Nicol (*) et confirmés par Soxhlet (**).

Nicol dissout dans un ballon jaugé de un quart de litre 1^{er},25 de sucre dans 200 C.C. d'eau, il ajoute 10 gouttes d'acide chlorhydrique de densité 1,11 et chauffe pendant une demi-heure au bain-marie à 40°. On neutralise ensuite avec du carbonate de soude, on remplit le ballon jusqu'au trait de jauge avec de l'eau et l'on mélange bien le liquide. — Si l'on chauffait plus longtemps, il y aurait une portion, très faible il est vrai, de sucre interverti qui serait décomposé : cela diminuerait donc un peu le pouvoir réducteur de la dissolution, par exemple dans le rapport de 100 à 99,3 après une heure et demie suivant Soxhlet. — Ce dernier, pour produire l'inversion, prend les rapports suivants, qui, avec du sucre de cannes pur et sec, donnent une dissolution de sucre interverti renfermant

(*) Pour le dosage optique du sucre de cannes en présence d'autres espèces de sucres ou de certains hydrates de carbone, voir Clerget (*Ann. de phys. et de chim.*, 3^e série, XXVI, 175. — H. Reichardt et C. Bittmann (*Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzucker-Industrie*, 1882, 764). — S. Casamajor (*Chem. News*, XLV, 150). — K. Zulkowsky (*Ber. der österr. Gesellsch. zur Förderung der chem. Industrie*, II, 1883). — J. Kjeldahl (*Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet* 3. Hest; Kopenhagen, bei H. Hagerup). — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XXII, 588.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIV, 177

(***) *Journ. f. pract. Chem.*, N. F., XXI, 228.

(****) *Journ. f. pract. Chem.*, N. F., XXI, 235.

dans 100 C.C. juste 1 gr. ou un demi-gramme de sucre interverti. On dissout 9^{gr},5 de sucre de cannes dans 700 C.C. d'eau chaude, on ajoute 100 C.C. d'acide chlorhydrique $\frac{N}{5}$ (renfermant 0,729 d'acide chlorhydrique), on chauffe 30 minutes à 100° au bain-marie, on neutralise exactement avec la soude normale titrée, et l'on fait 1000 ou 2000 C.C.

Dans la dissolution préparée de l'une ou l'autre façon, on dose le sucre interverti soit volumétriquement, d'après le procédé de *Soxhlet*, soit en poids, d'après *Meissl* (voir plus haut pages 1081 et 1087): pour 100 p. de sucre interverti (C¹²H²²O¹¹) on compte 95 p. de sucre de cannes (C¹²H²²O¹¹).

S'il faut appliquer la méthode au *jus de betteraves*, aux extraits aqueux des pulpes comprimées, etc., on ajoute d'abord à une quantité connue en poids ou en volume du sous-acétate de plomb, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipité, on filtre, on enlève l'excès de plomb par une quantité convenable de sulfate de soude, et l'on fait l'inversion en chauffant avec l'acide chlorhydrique.

Si l'on avait à craindre qu'en chauffant avec l'acide chlorhydrique, d'autres substances dissoutes avec le sucre de cannes ne se transforment de façon à acquérir une action réductrice sur la liqueur de *Fehling*, par exemple la dextrine se changeant en glucose, on intervertirait avec l'invertine (le ferment intervertissant de la levure) suivant la méthode donnée par *J. Kjeldahl* (*). On emploie l'invertine soit sous forme d'extrait aqueux de la levure, auparavant bien lavée, ou bien on prend un mélange de levure lavée avec un peu d'une solution alcoolique de thymol, dont l'addition annule complètement l'action fermentante de la levure, sans avoir aucune influence sur l'invertine.

L'invertine transforme facilement et complètement le sucre de cannes en sucre interverti, sans la moindre action sur les autres hydrates de carbone (**). La température la plus convenable est entre 50° et 56°. Les sels alcalins contrarient l'action, tandis que de *petites* quantités d'acide la favorisent.

S'il s'agit de doser le *sucre de cannes en présence du sucre de raisins*, dans une partie de la dissolution on dose celui-ci d'après la méthode de *Soxhlet* (page 1081). Puis on intervertit une nouvelle quantité égale de la liqueur soit avec l'acide chlorhydrique à chaud, soit avec l'invertine. Dans cette portion on a avec le sucre de raisins le sucre interverti provenant du sucre de cannes. On mesure le volume de la liqueur de *Fehling* réduite par le mélange des deux sucres, on en retranche la partie afférente au sucre de raisins, et la différence, correspondant au sucre interverti, permet de calculer ce dernier et d'en conclure le sucre de cannes à raison de 95 p. de ce dernier pour 100 p. de sucre interverti.

On peut de même doser le *sucre de cannes en présence du sucre interverti*. *Kjeldahl*, en produisant l'inversion avec l'invertine, dose de la même

(*) *Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet, Kopenhagen, 1881, p. 339, p. 189. Zeitschr. f. analyt. Chem., XXII, 588.*

(**) Excepté quelques-uns que l'on rencontre très rarement, il n'y a guère encore que la *Synanthrose* qui soit transformée par l'invertine.

façon le sucre de cannes, non seulement en présence du sucre de raisins et du sucre interverti, mais encore avec le maltose, la dextrine, l'inuline.

Dans toutes ces méthodes on suppose que la présence du sucre de cannes est sans influence sur l'action réductrice du glucose et du sucre interverti, ce que *Soxhlet* admet à cause du peu de temps que dure l'ébullition dans sa manière d'opérer, mais ce qui semble ne pas être tout à fait vrai d'après les expériences de *Meissl*. Dans tous les cas on peut l'admettre seulement pour le procédé de *Soxhlet*, mais pas du tout pour le dosage en poids du sucre interverti (et aussi du sucre de raisins). Toutefois pour permettre le dosage en poids du sucre interverti en présence du sucre de cannes, *Meissl* (*) a calculé une table particulière dans laquelle il tient compte de l'influence du sucre de cannes, et plus tard cette table a été encore étendue par *Zulkowsky* (**).

b. *Méthode par fermentation*. La méthode décrite à la page 1093 pour doser le sucre de raisins d'après la quantité d'acide carbonique qu'il donne par la fermentation, peut s'appliquer aussi au sucre de cannes. Comme cette fermentation dans ce cas se produit plus difficilement, il faut prendre une plus grande quantité de levure.

Celle-ci agit d'abord par le ferment qu'elle contient, l'invertine, pour transformer le sucre de cannes, puis elle détermine d'abord la fermentation de la dextrose, et ensuite celle de la lévulose. Les produits sont les mêmes que dans la fermentation du sucre de raisins. Pour 49 parties d'acide carbonique, on calculera 100 parties de sucre de cannes. Le nombre 49 est la moyenne des deux valeurs 48,889 et 49,20 trouvées par *Balling* et par *Pasteur*.

2. Dextrine et féculés.

De toutes les différentes méthodes employées pour doser la dextrine et les féculés, nous ne parlerons ici que de celles qui s'appuient sur la transformation de ces substances en sucre de raisins. Autrefois on opérait la transformation avec l'acide sulfurique dans un bain-marie au chlorure de sodium (*Musculus*) ou en tube scellé (*Pillitz*) (***). On arrive au but plus simplement et plus complètement en chauffant avec de l'acide chlorhydrique. Pour cela *R. Sachsse* (****) recommande de chauffer de 2,5 à 3 gr. de féculé dans un ballon avec 200 C.C. d'eau et 20 C.C. d'acide chlorhydrique de densité 1,125 : le ballon, placé dans un bain-marie que l'on maintient en vive ébullition, est muni d'un réfrigérant ascendant et l'on fait durer l'action pendant 3 heures. Suivant *Schasse*, la réaction est complète, c'est-à-dire qu'avec un même poids de féculé, quels que soient les changements qu'on fasse subir à la proportion d'eau ou d'acide, quelles que soient la durée de la réaction et la température, on n'aura pas

(*) *Zeitschr. der Vereins f. Rübenzucker-Industrie*, 1879, 1034.

(**) *Bericht. der österreich. Gesellsch. zur Förderung der chem. Indust.*, II, 1883.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XI, 57. — Voir les recherches de *Allihn* (*Journ. f. prakt. Chem.*, N. F., XXII, 84. — Suivant lui, dans les meilleures conditions (0,5 pour 100 d'acide sulfurique à 108°), 94,5 pour 100 seulement de la féculé sont saccharifiés au bout de 24 heures.

(****) *Chem. Centralbl.*, 1877, 731. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVII, 231.

une plus grande quantité de dextrose qu'en opérant comme il est dit plus haut. On filtre, on neutralise presque complètement avec de la soude (il faut éviter que le liquide soit alcalin), on étend à 500 C.C., on dose en poids ou par la méthode volumétrique le sucre de raisins formé, et pour 1080 parties de ce dernier on calcule 990 p. de fécule ou pour 100 on compte 91,67 de fécule. Ce rapport, que *Sachsse* a trouvé dans ses expériences sur la fécule de pommes de terre, ne correspond pas à la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$ généralement adoptée pour la fécule, mais à celle proposée par *Nægeli* $C^{36}H^{54}O^{54}$. Si pour faire le calcul on prenait la formule ordinaire de la fécule, il faudrait compter 90 parties de fécule pour 100 de sucre de raisins, c'est-à-dire le même rapport que dans le calcul de la dextrine d'après le sucre de raisins trouvé.

Salomon (*), en employant le procédé d'inversion de *Sachsse* sur de la fécule de pommes de terre séchée à 120° et en dosant le sucre formé suivant le procédé d'*Allihn*, a trouvé la proportion de sucre de raisins correspondant à la formule ordinaire ($C^{12}H^{10}O^{10}$) de la fécule (100 p. de sucre pour 90 p. de fécule): il attribue les différences obtenues par *Sachsse* en partie à une dessiccation insuffisante de la fécule (séchée seulement de 100° à 110°), en partie au mode de dosage du sucre.

On admettait autrefois que les fécules des différentes plantes chauffées avec les acides se comportaient de la même façon, que par conséquent des poids égaux de fécule, quelle qu'en soit l'origine, donnaient le même poids de sucre. Mais maintenant, si l'on admet que les travaux de *Sachsse* et *Salomon* (**) soient complets, il n'en serait pas ainsi, au moins pour les diverses variétés de fécules du commerce. Ainsi la fécule de riz et celle de froment n'ont pas fourni autant de sucre que le même poids de fécule de pommes de terre.

Cela ne résout cependant pas la question de savoir si ces différences proviennent bien réellement de la nature même de ces fécules retirées de plantes différentes, parce qu'on pourrait les attribuer à la différence des procédés d'extraction. *Salomon* explique les résultats qu'il a obtenus, en admettant que certaines fécules, celle de riz par exemple, chauffées avec les acides étendues, se dissolvent bien complètement; seulement une partie n'est pas transformée en sucre, mais en dérivés sans action réductrice sur la liqueur de *Fehling*. Le rapport trouvé par *Salomon* pour la fécule de riz est de 100 p. de sucre pour 93,50 de fécule.

Avec la fécule des céréales, *L. Schulze* (***) a trouvé dernièrement que 100 de sucre de raisins = 90 de fécule. C'est pour cela que je pense que la question pour le riz n'est pas résolue.

Si l'on applique la méthode indiquée plus haut pour doser la fécule aux graines farineuses elles-mêmes, on obtient, suivant *G. Francke* (****), des

(*) *Repertor. d. analyt. Chem.*, I, 274. — *Journ. f. prakt. Chem.* (N. E.), XXV, 348). — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XXII, 411.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.* (N. F.), XXVI, 524. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XXII, 594.

(***) *Journ. f. prakt. Chem.* (N. F.), XXVIII, 511.

(****) *Zeitschr. f. Spiritus Indust.*, 1882, 306. — *Bericht. d. deutsch. Chem. Gesellsch.*, XVI, 976.

résultats trop élevés, parce qu'en chauffant avec de l'acide chlorhydrique il y a aussi de la cellulose changée en sucre. — Le traitement de la fécule par l'extrait de malt (diastase) à 65° amène, il est vrai, facilement la dissolution complète de l'amidon, mais elle ne produit pas ou seulement très lentement la transformation complète en maltose. La dissolution renferme bien plutôt avec le maltose, toujours de la dextrine ou plus exactement différentes sortes de dextrines et dans des proportions qui varient avec la température à laquelle agit la diastase (O'Sullivan) (*). Si l'on veut, d'après ce procédé, doser directement la fécule, on peut choisir une des deux méthodes suivantes, proposées dans ces derniers temps.

a. *Faulenbach* (**) emploie la dissolution suivante de diastase : on concasse 5,5 kilogr. de malt vert, on verse dans un mélange de 2 litres d'eau avec 4 litres de glycérine et en remuant souvent on laisse tremper huit jours. On presse et l'on filtre. Cinq gouttes de ce liquide dissolvent 1 gr. de fécule, 15 gouttes renferment une quantité d'hydrate de carbone correspondant à 1 milligramme de sucre de raisins. La dissolution se conserve très bien. Dans une quantité de substance alimentaire, qui pourra contenir environ 2 gr. de fécule, après avoir transformé celle-ci en empois, on en détermine la dissolution avec 15 gouttes de la solution de diastase (en faisant digérer à 65°), on sépare par filtration la cellulose non dissoute, on chauffe trois heures au bain-marie avec 20 C.C. d'acide chlorhydrique, on neutralise juste avec la lessive de soude, on dose le sucre, on en retranche 1 milligr. et d'après le sucre on conclut la fécule.

b. *O'Sullivan* (***) se sert de diastase pure (****), et pour mesurer la fécule dans les graisses de céréales, il en prend 5 gr. qu'il réduit en fine farine et qu'il traite successivement d'abord par l'éther, puis l'alcool à la température de 35° à 40° et enfin par l'eau (à la même température) : cela pour enlever les matières grasses, le sucre, les albuminates et les hydrates de carbone solubles ; il fait bouillir le résidu quelques minutes avec 40 à 45 C.C. d'eau pour changer l'amidon en empois, il laisse refroidir à 62° ou 63°, ajoute 0,025 à 0^{re},035 de diastase dissoute dans un peu d'eau et abandonne pendant une heure à 62° ou 65°. On chauffe alors à l'ébullition, on filtre, on lave avec de l'eau chaude, on fait 100 C.C. avec le liquide filtré refroidi, et l'on y dose d'une part le maltose (§ 274) et d'autre part la dextrine par polarisation, en retranchant de la rotation totale celle correspondant au maltose. On calcule alors maltose et dextrine en fécule et l'on fait la somme.

(*) *Journ. of the Chem. Soc.*, (2), X, 579 ; — (3) I, 478, et II, 125.

(**) *Zeitschrift f. physiol. Chem.*, VII, 510. — *Chem. Centrabl.*, 1885, p. 652.

(***) *Journal of the chem. Soc.* 1884, p. 1.

(****) On la prépare de la façon suivante : on écrase aussi finement que possible 2 à 3 kil. de malt d'orge et on les couvre juste d'eau. Après 3 ou 4 heures on presse, on filtre et l'on ajoute au liquide clair de l'alcool de densité 0,85, jusqu'à ce que le liquide qui est au-dessus d'un précipité floconneux, soit opalin ou laiteux. On lave le précipité séparé par filtration, d'abord avec de l'alcool de densité 0,86 à 0,88, puis avec de l'alcool absolu, on presse entre des linges, et l'on sèche dans le vide à côté de l'acide sulfurique.

II. Dosage de l'alcool.

§ 278.

Pour doser l'alcool (éthylque) dans les mélanges d'alcool et d'eau on emploie presque exclusivement les procédés aréométriques, soit que l'on se serve d'alcoomètres donnant directement la quantité pour cent en poids ou en volumes, soit qu'on fasse usage des aréomètres ordinaires pour déduire de la densité la proportion d'alcool, d'après des tables nombreuses. Celles calculées par *O. Hechner* (*), d'après le même principe que celles de *Fowne*, celles-ci ne donnant le tant pour cent qu'en nombres ronds, sont très complètes et font connaître la richesse en poids ou en volumes.

Nous n'avons aucune raison pour nous étendre davantage ici sur ce mode de dosage de l'alcool, pas plus que sur l'emploi du vaporimètre, dans lequel l'exactitude des résultats est tout entière dans la bonne installation de l'instrument (**). J'indiquerai seulement dans ce qui suit une méthode qu'on emploie pour mesurer l'alcool dans le vin et les divers liquides alcooliques obtenus par fermentation. Ce procédé, que l'on applique depuis longtemps dans mon laboratoire, est tout à fait indépendant de l'exactitude d'appareils spéciaux.

Le principe de la méthode est du reste connu. On distille le liquide alcoolique, jusqu'à ce que tout l'alcool ait passé dans le liquide condensé, en ayant soin que ce dernier ne renferme pas d'autres substances volatiles : on mesure le poids spécifique du liquide distillé pesé et au moyen de tables on conclut la quantité d'alcool.

Pour opérer on peut choisir un grand nombre d'appareils distillatoires. Celui représenté dans la figure 233 est très simple : il ne demande pas d'explication : il est fort commode surtout parce qu'il ne tient pas beaucoup de place et qu'il n'est pas nécessaire d'y renouveler l'eau du réfrigérant.

Si l'on a à sa disposition une grande quantité du liquide alcoolique à essayer, que l'on supposera ne pas renfermer plus de 20 pour 100 d'alcool en volumes, on en met 150 C.C. en grammes dans le petit ballon *a*, on ajoute un peu d'acide tannique, pour empêcher le liquide de mousser quand il s'agit de vin, de bière, etc. ; on distille et l'on recueille le liquide condensé dans le petit ballon *b*, pesé ou taré et qui porte sur le col un trait, marquant environ 100 C.C. (en $\frac{2}{3}$ par conséquent du liquide employé). Lorsqu'il est rempli jusqu'à la marque on peut être certain que tout l'alcool a passé dans ce liquide condensé. On pèse le ballon *b* avec son contenu.

Pour prendre la densité du liquide, que l'on a *soin tout d'abord de bien mélanger*, on se sert d'un picnomètre de 25 à 60 C.C. comme il est

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XIX, 485.

(**) Voir *A. Kraft. Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 50, et *A. Salomon. Ann. d. OEnologie*, I, 374.

représenté en *c*. Le col a un diamètre de 5 à 6 millimètres. Par des mesures répétées, on détermine tout d'abord son poids (*) et le nombre de grammes d'eau distillée qu'il contient à la température de 15°,5 jusqu'à un trait tracé sur le col. Avec un petit entonnoir à bec étiré en pointe on remplit l'instrument du liquide alcoolique, un peu au-dessus du trait, et on le plonge dans un vase *d*, contenant de l'eau à 15°,5. Lorsqu'on juge que le contenu du picnomètre est à la température de l'eau ambiante, on enlève avec une petite bandelette de papier à filtre le liquide au-dessus du trait, on essuie et l'on pèse. En divisant le poids du liquide par le poids de l'eau

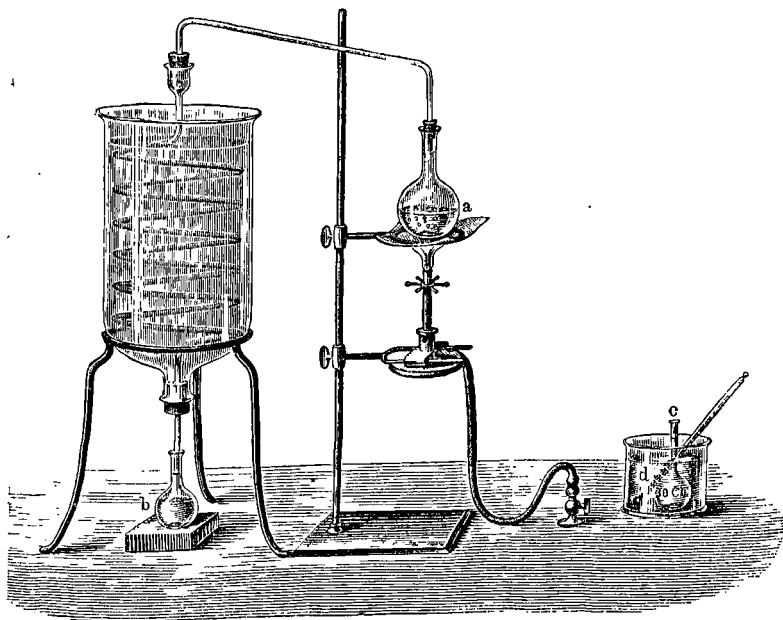


Fig. 233.

distillée à 15°,5 on aura le poids spécifique du liquide alcoolique distillé et par suite la proportion d'alcool avec les tables de *Hebner*.

Si l'on n'a que peu de liquide à essayer, on n'en distille que 50 C.C. ou grammes, et il faut alors dans le petit ballon *b* marquer le niveau correspondant à environ 35 C.C. Puis il faudra prendre un picnomètre de 25 à 30 C.C. de capacité, ou bien ajouter avant la pesée une quantité connue d'eau au liquide distillé.

Voici un exemple : 150 C.C. de vin ont donné 102^{gr},0 de liquide distillé de densité 0,9809 à 15°,5. Dès lors, suivant les tables de *Hebner* 100 gr. du

(*) Pour sécher un pareil picnomètre, on le chauffe et à l'aide d'un tube de verre on y fait passer un courant d'air par aspiration. On peut encore bien essuyer le col avec du papier à filtre.

liquide renferment 12,46 gr. d'alcool absolu; alors dans 102 gr. il y en a 12,709 gr. Comme tout l'alcool a passé dans le liquide distillé, il y a donc 12,709 gr. d'alcool dans les 150 C.C. de vin et alors 8^{rs},47 dans 100 C.C. — Si l'on voulait savoir combien d'alcool il y a dans 100 gr. de vin, il faudrait prendre la densité du vin pour calculer le poids de 100 C.C.

S'il faut doser l'alcool dans des liquides qui n'en renferment que fort peu, on recueille le liquide distillé dans un ballon non pesé. Quand tout l'alcool a passé, on redistille le produit, comme plus haut, en prenant maintenant le poids et le poids spécifique du second produit condensé.

Si les liquides sont trop épais pour que la distillation soit facile, on opère d'abord une distillation à la vapeur (page 850 b). Le liquide obtenu est ensuite redistillé comme plus haut. *E. Borgmann* (*) a procédé ainsi avec succès pour doser les petites quantités d'alcool qui sont dans les extraits de malt américain.

Si les liquides à distiller renferment beaucoup d'acide carbonique comme cela est le cas avec les vins jeunes ou les vins nouveaux, avec la bière, on en enlève d'abord la majeure partie en secouant le liquide dans un flacon à moitié rempli: puis on ajoute un peu de lait de chaux, jusqu'à réaction presque alcaline et l'on distille. Il faut de même ajouter de la chaux si le liquide contient une quantité notable d'acide acétique ou de tout autre acide volatil. — Seulement, quand on opère la distillation après addition de chaux, il faut toujours s'assurer que le produit distillé ne renferme pas d'ammoniaque, car il en renfermerait certainement si le liquide à essayer contenait des sels ammoniacaux. Si l'on trouvait donc de l'ammoniaque, il faudrait ajouter au liquide distillé une dissolution aqueuse d'acide tartrique, jusqu'à réaction acide et rectifier de nouveau.

III. Dosage de l'acide tannique.

Le dosage de l'acide tannique dans le tan et les autres matériaux employés pour le tannage, dans les extraits renfermant de l'acide tannique, dans l'acide tannique lui-même du commerce, se présente si souvent dans les laboratoires, qu'une description des méthodes à employer doit trouver place ici. Parmi les nombreux procédés préconisés je choisirai ceux qui me semblent mériter le plus de confiance.

A. MÉTHODE DE LÆWENTHAL (**)

§ 279.

Ce procédé repose sur l'oxydation de l'acide tannique dans une dissolution sulfurique par le permanganate de potasse (au début on prenait le chlorure de chaux) en présence d'une grande quantité de carmin d'indigo. Si l'on a soin de donner à la liqueur le degré de dilution convenable, l'oxydation marche normalement (**); si l'on a soin en outre d'ajouter

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XXII, 534.

(**) Elle se trouve dans sa forme primitive dans le *Journ. f. prakt. Chem.*, 1860, III, 150.

(***) Voir *F. Gauhe. Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 123.

assez d'indigo, pour que sa décoloration complète exige environ deux fois plus de l'agent oxydant qu'il en faut pour l'oxydation de l'acide tannique ; on peut être certain que la dernière trace d'acide tannique sera oxydée en même temps que l'indigo.

Au début (*), on admettait avec *Læwenthal* que, de toutes les substances contenues dans l'extrait des matières tannantes, l'acide tannique seul s'oxydait : mais on ne tarda pas longtemps à reconnaître qu'il y avait aussi certaines substances passées dans la dissolution — et que pour abrégé j'appellerai non tannantes — qui consumaient une quantité non négligeable de permanganate de potasse (**). *Neubauer* (***) dès lors modifia la méthode dans ce sens ; il mesure d'abord l'acide tannique avec les matières non tannantes, puis celles-ci, après avoir éliminé l'acide tannique avec le noir animal, et il conclut l'acide tannique par différence. *Læwenthal* (****), dans un nouveau travail, conserva le principe de la modification de *Neubauer*, mais il remplaça, pour précipiter l'acide tannique, le noir animal par une dissolution de gélatine contenant beaucoup de chlorure de calcium, ou bien par de la raclure de peau animale préparée pour le tannage et dont *Hammer* fit usage le premier (voir la méthode B). Toutefois dans la méthode perfectionnée de *Læwenthal* on ne fait presque usage que de la solution de colle.

Puis *Siemand* (*****) trouva que la méthode perfectionnée de *Læwenthal*, qui donnait des résultats concordants pour des liquides de même degré de concentration, conduisait à des nombres différents si l'on faisait varier les concentrations, et cela à cause d'une certaine solubilité du tannate de gélatine. Il montre alors qu'on pouvait modifier convenablement la méthode en mesurant la proportion de caméléon réduit par le tannate de gélatine dissous, et en le retranchant de la quantité employée pour les matières non tannantes et le tannate de gélatine dissous.

Mais cette correction rend l'opération fastidieuse, parce qu'il faut la mesurer pour chaque analyse où la concentration change, et *Siemand* revint enfin au moyen employé déjà par *Læwenthal* et indiqué par *Hammer*, savoir, enlever l'acide tannique avec un corps solide qui le retient. Il trouve que le tissu des os qui forme la colle ou le noyau d'apparence osseuse qui constitue le support des cornes et que nous appellerons noyau ou partie médullaire des cornes, est préférable aux raclures de peau proposées par *Hammer* et employées par *Læwenthal*, parce que le premier est plus facile à préparer, cède par digestion dans l'eau moins de substances solubles (*****) et enfin précipite plus rapidement l'acide tannique.

Par suite de ces divers perfectionnements la méthode de *Læwenthal* a

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, 1850, 160. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 122.

(**) Voir *F. Gauhe. Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 125.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, X, 1.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, 53 et 201 ; XX, 91.

(*****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XXII, 595.

(*****) Après un traitement de 48 heures de 10 gr. de chacun de ces corps par 200 C.C. d'eau et l'évaporation de 100 C.C. du liquide filtré, *Siemand* a obtenu les résidus suivants : 0^{gr},25 avec les raclures de peau, 0^{gr},008 avec la matière gélatineuse des os et 0^{gr},004 avec le noyau des cornes. Mais les solutions aqueuses de ces trois substances ne renferment pas de matières oxydables par le caméléon en quantité appréciable.

gagné beaucoup en exactitude et nous allons la décrire sous sa forme la plus nouvelle et la meilleure.

I. Objets nécessaires.

1° Une dissolution de permanganate de potasse. On dissout 1 gr. de sel pur dans 1 litre d'eau.

2° Une dissolution de carmin d'indigo. On dissout dans de l'eau 40 gr. du plus pur carmin d'indigo en pâte, on ajoute 60 C.C. d'acide sulfurique monohydraté, on étend d'eau pour faire 1 litre et l'on filtre.

3° Du tissu gélatineux des os ou la partie médullaire des cornes.

a. D'après *Siemand*, voici comment on prépare le premier. On concasse en gros morceaux des os tubulaires, dont on a enlevé les têtes des articulations et qu'on a débarrassés de la moelle, on les laisse digérer deux jours dans une lessive de soude à 5 pour 100, on les brosse, et on les lave à plusieurs reprises avec de l'eau, dans laquelle on les laisse toujours au moins quelques heures en contact. On les concasse en morceaux comme des noix et on laisse jusqu'à ramollissement complet dans de l'acide chlorhydrique étendu contenant, dans 8 litres, 1 litre d'acide chlorhydrique brut du commerce. Alors on enlève à peu près tout l'acide avec de l'eau, et encore *humides* on les fait passer à travers un petit moulin (*). Pour enlever les dernières traces de sels calcaires et aussi un peu de peroxyde de fer, on laisse encore digérer souvent la masse tout à fait désagrégée en fibres avec de l'acide chlorhydrique plus étendu (1 : 20), puis avec de l'eau de pluie ou de fontaine, et lorsqu'il n'y a plus de réaction acide, on lave parfaitement avec de l'eau distillée, on presse et l'on sèche. Il est bon de séparer diverses grosseurs du produit au tamis et d'employer chaque sorte séparément.

b. Partie médullaire, d'apparence osseuse, des cornes.

On les débarrasse comme les os des sels calcaires. Le produit ramolli avec de l'eau a un aspect cartilagineux.

A la place de ces substances, auxquelles toutefois il vaut mieux donner la préférence, on peut aussi prendre de la raclure de peau fraîche (préparée pour le tannage) : on se les procurera dans une tannerie et, pour leur préparation ultérieure, voir la méthode B.

II. Marche de l'opération.

1. On prépare une dissolution aqueuse convenable de la substance dans laquelle on doit doser le tannin et l'on a soin d'avoir un liquide qui, dans un litre, renferme de 0,5 à 1 gr. d'acide tannique. Dès lors on prendra :

Écorces de sapin	de 10 à 15 grammes.
Écorces de chêne	de 8 à 10 —
Bois de marronnier	de 6 à 8 —
Valonia	de 3 à 4 —
Sumac	de 6 à 8 —

(*) D'après les expériences faites dans mon laboratoire, on arrive mieux au but en prenant la matière desséchée, pour la moudre.

Les substances végétales plus ou moins herbacées, coupées en morceaux, seront bouillies au moins quatre fois avec de l'eau, puis avec les liquides on fera un litre. Avec les bois il faudra faire durer au moins un quart d'heure chaque traitement par l'eau bouillante, parce qu'ils sont moins faciles à lessiver.

Si l'on a des extraits, dont on connaît en général la richesse approximative, on saura facilement évaluer la quantité qu'il en faut dissoudre dans un litre pour avoir la concentration convenable recommandée plus haut.

Si les extraits sont clairs ou se clarifient par le repos, on peut les employer directement : sinon il faut en filtrer la quantité convenable à travers un filtre sec. En prenant des extraits troubles, on aurait des résultats un peu trop forts, et dont l'inexactitude doit être attribuée à ce que les matières organiques en suspension réduisent aussi du permanganate (*).

Si les extraits tannifères renferment des substances pectiques, celles-ci, pour avoir des résultats exacts, doivent être d'abord éliminées, parce que, ainsi que l'a constaté le premier *J. Læwe* (**), les matières pectiques sont aussi précipitées par les préparations qui précipitent le tannin (en particulier surtout par la peau en poudre). Il faudra donc, suivant *Læwe*, évaporer à siccité au bain-marie, avec addition d'une goutte d'acide acétique l'extrait, par exemple celui de l'écorce de chêne qui contient toujours des substances pectiques : on épuise le résidu avec de l'esprit-de-vin fort (qui dissout l'acide tannique et laisse la matière pectique), on évapore de nouveau au bain-marie la solution alcoolique, jusqu'à ce que l'on ait chassé tout l'alcool, et l'on reprend le résidu par de l'eau.

2. On établit exactement le titre de la solution de caméléon soit avec le fer, soit avec l'acide oxalique (pages 252 et 253).

3. On mesure 20 C.C. de la dissolution d'indigo, on y ajoute 1 litre d'eau, on pose le vase à précipité en verre contenant le liquide dans une capsule en porcelaine blanche, puis, pendant environ quatre minutes, en remuant constamment, on fait couler goutte à goutte de la dissolution d'indigo, à l'aide d'une burette à robinet de verre. La liqueur, d'abord bleu foncé, passe peu à peu au vert foncé, puis au vert pâle, et prend plus tard un ton jaune verdâtre, d'où les dernières gouttes de caméléon font disparaître les derniers reflets verts. Pour reconnaître nettement la fin de la réaction, il faut avoir soin, vers la fin, d'ajouter le permanganate par gouttes uniques se succédant lentement. Si le passage de la nuance jaune verdâtre au jaune pur n'est pas net, c'est que le carmin d'indigo n'est pas pur et qu'il doit surtout renfermer encore du rouge d'indigo. Dans ce cas la dissolution ne peut pas servir pour des dosages exacts. Si pour 20 C.C. d'indigo il faut à peu près autant de C.C. de caméléon, la première dissolution est convenable, mais s'il en faut beaucoup moins ou

(*) Des expériences faites dans mon laboratoire ont donné les différences suivantes : Avec un extrait d'écorce de chêne, avec la solution filtrée 26,04, avec la liqueur non filtrée 27,52 pour 100 de tannin du chêne. Avec un extrait et la solution trouble 15,66 pour 100 de tannin.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IV, 568.

beaucoup plus, il faut à la solution d'indigo ajouter de l'eau ou du carmin pour rétablir à peu près l'équivalence et fixer de nouveau le rapport des deux dissolutions. On conserve le liquide jaune comme terme de comparaison.

4. Dans 1 litre d'eau on verse 20 C.C. de la solution d'indigo, et 10 C.C. de l'extrait de la matière tannifère; puis dans l'espace de temps d'environ 4 minutes on ajoute le caméléon jusqu'à la production de la teinte jaune pur que l'on a obtenue en prenant le rapport entre le caméléon et l'indigo au n° 5. S'il faut sensiblement plus de 30 C.C. de caméléon la quantité d'extrait employée est trop grande. On recommence l'essai avec moins de centimètres cubes et, après avoir retranché la quantité de caméléon correspondant à l'indigo, on a la quantité de caméléon correspondant à la somme de l'acide tannique et de la matière non tannique.

5. Dans un petit ballon on humecte 5 gr. d'os gélatinisés ou de noyau de corne avec 50 C.C. d'eau, on ajoute 50 C.C. de liquide renfermant l'acide tannique, on ferme, on abandonne pendant 12 heures en secouant de temps en temps, puis on filtre un peu de liquide pour s'assurer que tout l'acide tannique est précipité. Pour cela, on concentre par évaporation le petit excès filtré et l'on y ajoute une dissolution claire de gélatine saturée de sel marin; s'il se forme encore un précipité, on ajoute dans le petit ballon une nouvelle quantité d'os ou de noyau de corne et on laisse encore digérer jusqu'à ce que le but soit atteint. Quand tout l'acide tannique est précipité, on filtre, on prend 40 C.C., correspondant à 20 C.C. du liquide contenant l'acide à doser, on ajoute 20 C.C. d'indigo, 1 litre d'eau, puis la solution de caméléon jusqu'à production de la teinte jaune. On a ainsi la quantité de caméléon désoxydée par les matières non tanniques contenues dans 20 C.C. de l'extrait; en prenant la moitié on aura ce qui répond à 10 C.C. d'extrait et par différence on en conclura le caméléon décoloré par le tannin lui-même.

Voici un exemple :

10 gr. de bois de châtaignier ont fourni 1000 C.C. d'extrait.

100 C.C. de la solution de permanganate correspondent à 0^{sr},1819 d'acide oxalique cristallisé.

20 C.C. de la solution d'indigo exigent 21 C.C. de caméléon.

20 C.C. de la solution d'indigo + 10 C.C. d'extrait décolorent 32 C.C. de caméléon : en en retranchant les 21 C.C. correspondant à l'indigo, il reste 11 C.C. pour l'acide tannique et les matières non tanniques.

5 gr. d'os préparés + 50 C.C. d'eau + 50 C.C. d'extrait de bois de châtaignier fournirent un liquide filtré exempt d'acide tannique et dont 40 C.C. (correspondant à 20 C.C. d'extrait) + 20 C.C. d'indigo exigèrent 22,6 C.C. de caméléon. Donc les matières non tanniques décolorent, dans 20 C.C. d'extrait, $22,6 - 21 = 1,6$ C.C. de caméléon, et par conséquent 0,8 C.C. dans 10 C.C. d'extrait.

En retranchant ces 0,8 C.C. des 11 obtenus plus haut, il reste 10,2 C.C. de caméléon ayant oxydé l'acide tannique contenu dans les 10 C.C. d'extrait.

III. Calcul.

D'après les expériences de *Neubauer*, il est bien établi que 65 gr. d'acide oxalique cristallisé (ou 56 p. de fer à l'état de protoxyde) et 41,57 gr. de tannin décolorent la même quantité de caméléon : ces poids sous ce rapport sont donc équivalents (*). Si les substances tannifères renferment le même acide que la noix de galle, c'est-à-dire le tannin proprement dit, l'acide tannique, on peut, d'après les nombres de l'exemple cité plus haut, déduire facilement de la quantité de caméléon la proportion en centièmes de tannin. Mais les différents matériaux tannifères ne contiennent en général pas un tannin identique, mais d'autres acides tanniques, différents de celui de la noix de galle, que l'on ne connaît pour ainsi dire pas à l'état pur et pour lesquels on ne sait pas dans quelle proportion ils décomposent le permanganate de potasse. C'est donc seulement par une sorte de convention que malgré cela on évalue, d'après le rapport d'équivalence indiqué plus haut, la proportion de tannin des matériaux de tannerie d'après la quantité de permanganate décolorée. C'est ainsi que dans l'exemple cité en II, on trouve 12,24 pour 100 de tannin dans le bois de châtaignier essayé. Le calcul est simple.

65 gr. d'acide oxalique étant équivalents à 41,57 gr. de tannin, 1 gr. équivalait à 0,66 gr. de tannin, et les 0,1819 gr. d'acide oxalique qui décolorent 100 C.C. de caméléon représentent $0,1819 + 0,66 = 0,120$ gr. de tannin. Ainsi 100 C.C. de caméléon correspondant à 0,120 gr. de tannin, 1 C.C. correspond à 0,0012 gr. et les 10,2 employés à $0,0012 \times 10,2 = 0,01224$ gr. de tannin contenus dans les 10 C.C. d'extrait de bois de châtaignier ou à 1,224 gr. dans un litre. Ce litre d'extrait provenait de 10 gr. de bois, donc dans 100 gr. il y en aura 12,24.

Je répète ici que ce calcul ne repose sur aucune donnée scientifique exacte et la donnée du tant pour cent de tannin ne signifie rien autre chose que ceci, savoir : la matière tannante contenue dans 100 gr. de bois de châtaignier réduit autant d'une dissolution de caméléon que 12,24 gr. d'acide tannique, en prenant pour base du calcul que sous ce rapport 41,57 de tannin de galle équivalent à 65 gr. d'acide oxalique cristallisé.

Comme *Neubauer* et d'autres l'ont fait pour le tannin, *Oser* (**) a cherché pour le tannin du chêne son rapport d'équivalence avec l'acide oxalique, par rapport à une solution de caméléon. Il a trouvé que 65 gr. d'acide oxalique cristallisé décolorent autant de caméléon que 62,3 gr. de tannin du chêne : toutefois il ne regarde pas encore ce nombre comme définitif. *Siemand* trouve le rapport 65 : 60,11.

Il n'est pas nécessaire de démontrer quelles différences on obtiendra dans le calcul de la matière tannante renfermée dans une matière première donnée, par exemple dans le bois de châtaignier, suivant que l'on prendra

(*) Je dois ajouter que ce rapport est confirmé par celui trouvé par *Ulbricht* (*Ann. der Oenologie*, III, 65) et par *Oser* (*Sitzungsber. d. mathem. und. naturwissensch. Classe der K. Acad. in Wien*, LXXII, 186) ; mais dernièrement il a été mis en doute par *Councler* et *Schröder* (*Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. zur Berlin*, XV, 1373. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XXII, 274. Ces derniers ont trouvé le rapport 65 : 34,25.

(**) *Sitzungsber. d. mathem. u. naturwissensch. Classe d. K. Academie in Wien*, LXXII, 186.

pour base du calcul soit le rapport de *Neubauer*, 65 : 41,57, soit celui de *Councler et Schræder*, 63 : 34,25, ou bien celui fourni pour le bois de chêne 65 : 62,32 ou 63 : 60,41. Il est donc nécessaire d'indiquer toujours avec le résultat le rapport de l'acide oxalique au tannin que l'on a pris pour point de départ des calculs.

B. Méthode de *K. Hammer* (*).

§ 280.

Cette méthode, étudiée dans mon laboratoire en 1860, lorsqu'il s'agit des dissolutions de tannin et qu'elle est bien appliquée, donne des résultats exacts ; elle est d'une manipulation facile et convient également aux besoins scientifiques et industriels. Voyez aussi : *Fr. Gauhe* (**), *W. Hallwachs* (***), *Th. Salzer* (****), *Fr. Rathreiner* (*****), *Procter et Hewitt* (*****). *Neubauer* (******) s'est servi de cette méthode pour doser le tannin dans une dissolution, afin d'en déduire le rapport d'équivalence du tannin à l'acide oxalique vis-à-vis du permanganate de potasse.

S'il s'agit de dissolutions d'autres tannins que celui de la noix de galle, on peut reprocher à la méthode qu'on ne sait pas si les rapports entre les poids spécifiques et la proportion de ce tannin sont les mêmes pour les autres acides tanniques, reproche qui sans doute n'a pas un grand poids, mais qui cependant ne sera complètement écarté que lorsqu'on aura mesuré ces rapports pour les dissolutions des différentes sortes de tannins.

Avec des solutions de tannin renfermant des substances pectiques, il faut, comme l'a montré *Jul. Læwe* (*****), modifier le procédé primitif de *Hammer*, si l'on veut des résultats exacts : nous indiquerons comment, plus bas.

a. Principe. — Si l'on mesure le poids spécifique d'une dissolution d'acide tannique renfermant aussi d'autres matières dissoutes, puis si l'on enlève l'acide tannique seul et cela sans étendre le liquide et sans, en un mot, le modifier en rien, puis qu'on détermine de nouveau le poids spécifique, la diminution de ce dernier doit être proportionnelle à la quantité d'acide tannique. Il suffira d'après cela d'avoir une table exacte donnant le rapport entre les densités de dissolutions d'acide tannique à différents degrés de concentration, et ces concentrations, pour, de la différence trouvée, déduire la quantité d'acide tannique.

b. Objets nécessaires. — Pour prendre le poids spécifique on peut employer un picnomètre, ou un aréomètre sensible gradué pour donner soit les densités de 1 à 1,0204, soit les quantités de tannin correspondant à ces densités dans des dissolutions aqueuses de l'acide tannique pur (voir la table ci-contre).

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXI, 459.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 128.

(***) Même recueil, V, 231.

(****) Même recueil, VII, 70.

(*****) Même recueil, XVIII, 115.

(*****) Même recueil, XVIII, 115.

(*****) Même recueil, X, 2.

(*****) Même recueil, IV, 368.

Pour enlever au liquide le tannin, *Hammer* emploie la peau préparée pour le tannage et réduite en poudre grossière à l'aide d'une râpe. On lave d'abord la peau avec de l'eau jusqu'à épuisement, on l'étend sur une planche, on la fait sécher à une douce chaleur et on la râpe en poudre grossière que l'on garde, pour l'usage, en flacon bien bouché. On peut remplacer avec avantage ces raclures de peau par la partie gélatineuse des os ou le noyau de la corne de bœuf, préparés comme il est dit à la page 1104 : ces substances donnent à l'eau moins de principes solubles. 4 parties de peau en poudre ou d'os ou de corne suffisent pour enlever 1 p. de tannin dans une dissolution. Pour opérer, on pèse la matière organique absorbante, on la ramollit dans l'eau, on la presse pour en extraire le plus possible l'eau, afin de ne pas diluer le liquide que l'on va analyser. — Si l'on voulait éliminer la légère cause d'erreur que cela pourrait apporter, il faudrait peser de nouveau la matière absorbante humide : on aurait le poids d'eau contenu et l'on en tiendrait compte dans le calcul (*).

La table suivante donne la proportion d'acide tannique correspondant aux diverses densités. Il faudra s'en servir, comme on a fait jusqu'à présent, pour les dissolutions des diverses sortes de tannin, tant que pour chacune d'elles on n'aura pas fait une table particulière.

TANNIN POUR 100	DENSITÉ A 15°	TANNIN POUR 100	DENSITÉ A 15°	TANNIN POUR 100	DENSITÉ A 15°
0,0	1,0000	1,7	1,0068	3,4	1,0156
0,1	1,0004	1,8	1,0072	3,5	1,0140
0,2	1,0008	1,9	1,0076	3,6	1,0144
0,3	1,0012	2,0	1,0080	3,7	1,0148
0,4	1,0016	2,1	1,0084	3,8	1,0152
0,5	1,0020	2,2	1,0088	3,9	1,0156
0,6	1,0024	2,5	1,0092	4,0	1,0160
0,7	1,0028	2,4	1,0096	4,1	1,0164
0,8	1,0032	2,5	1,0100	4,2	1,0168
0,9	1,0036	2,6	1,0104	4,3	1,0172
1,0	1,0040	2,7	1,0108	4,4	1,0176
1,1	1,0044	2,8	1,0112	4,5	1,0180
1,2	1,0048	2,9	1,0116	4,6	1,0184
1,3	1,0052	3,0	1,0120	4,7	1,0188
1,4	1,0056	3,1	1,0124	4,8	1,0192
1,5	1,0060	3,2	1,0128	4,9	1,0196
1,6	1,0064	3,3	1,0132	5,0	1,0201

c. *Manière d'opérer.* — On a soin d'abord que le tannin à doser soit en dissolution limpide et pas trop étendue. Les écorces ou d'autres matériaux

(*) *Th. Salzer (Zeitschr. f. analyt. Chem., VII, 71)* a obtenu des résultats sans différences sensibles, en traitant la même dissolution de tannin une fois avec de la poudre de peau séchée à 100° et une autre fois avec la même peau ramollie dans l'eau et seulement un peu exprimée par une légère pression. Avec la peau séchée à 100° il put contrôler (et avec des résultats satisfaisants) le dosage fait par la diminution de la densité du liquide. La peau séchée à 100° ayant absorbé le tannin, fut bien lavée, mise sur un double filtre, séchée de nouveau à 100°, et son augmentation de poids donna le tannin.

analogues sont d'abord divisés en petits morceaux, puis on les fait bouillir avec de l'eau et on les épuise complètement dans un appareil à déplacement; — les extraits de plantes secs sont broyés avec de l'eau dans un mortier, puis on filtre à travers un linge fin et on lave bien le résidu. Avec une partie de substances on fera environ 10 parties de solution. Si après complet épuisement le liquide est trop étendu, on le concentrera par évaporation. On préparera 200 à 500 C.C. de dissolution convenablement concentrée. Si l'extrait renfermait des matières pectiques, il faudrait d'abord les éliminer d'après le procédé de *J. Lawe* (page 1105).

On pèsera maintenant la dissolution préparée pour le traitement ultérieur. Pour simplifier les calculs on ajoutera, s'il le faut, un peu d'eau pour avoir un poids en nombres entiers de grammes, on mélange bien uniformément et l'on prend la densité avec le picnomètre ou l'aréomètre. En prenant ce dernier, on aura soin qu'il soit bien essuyé ou mouillé avec un peu du liquide soumis à l'analyse; on fera attention qu'il ne reste pas de bulles d'air adhérentes au verre, et pour faire la lecture on placera bien l'œil dans le même plan avec le bord inférieur du ménisque liquide.

Maintenant, dans un ballon bien sec ou lavé avec un peu du liquide, on pèse de celui-ci un peu plus qu'il n'en faut pour remplir le picnomètre ou l'éprouvette de l'aréomètre; on pèse de la peau ou des autres préparations gélatineuses avec une quantité quatre fois plus grande que la quantité de tannin que l'on calculera d'après le poids spécifique de la solution, on ferme le ballon avec un bouchon, on secoue quelque temps avec force, et on laisse reposer 24 heures en secouant de temps en temps (*). Bien entendu que le poids du liquide à précipiter et celui de la substance précipitante ne doivent être pris qu'approximativement. — On filtre alors à travers une toile fine la dissolution débarrassée de tannin, directement dans le picnomètre ou dans l'éprouvette de l'aréomètre, et l'on prend de nouveau la densité.

Si l'aréomètre est un pèse-tannin, la différence des deux lectures donne de suite la proportion de tannin dans la liqueur. Mais si l'aréomètre ne donne que la densité ou si l'on a mesuré celle-ci avec le picnomètre, à la différence des densités on ajoute 1 et dans la table on cherche la proportion pour cent de tannin correspondant au nombre ainsi obtenu. — Connaissant par là la proportion de tannin dans 100 parties de la dissolution, on trouvera par un calcul simple la quantité d'acide tannique contenu dans le poids de la matière première employée.

d. *Exemple de calcul.* Avec 40 gr. d'écorce de chêne on a fait 500 C.C. de dissolution. A 15° l'aréomètre a donné 1,7 pour 100 de richesse apparente en tannin, ou un poids spécifique de 1,0068. On a pesé 200 C.C. de liquide, et d'après la proportion apparente 1,7 pour 100 de tannin, soit 3,4 gr., on a pris quatre fois le poids ou 13,6 gr. de peau, qu'on a ajouté au liquide après l'avoir ramollie et pressée. Après la filtration, l'aréomètre donna une richesse apparente de 0,8 ou une densité de 1,0052. — La différence des deux dosages 1,7 et 0,8 est 0,9. Donc la dissolution renferme

(*) Suivant *Hammer*, la précipitation du tannin est complète après qu'on a secoué le liquide quelque temps: cependant, d'après les essais faits avec la méthode de *Lawenthal* modifiée, il est plus sage de laisser agir la peau plus longtemps.

0,9 pour 100 de tannin. Si donc 100 gr. contiennent 0,9 gr., il y en aura 4,5 gr. dans les 500 gr. Cette quantité provient de 40 gr. d'écorce de chêne: celle-ci contient donc 11,25 pour 100 de tannin. — On arrive au même résultat en prenant la différence des densités. 1,0068 — 1,0052 = 0,0036. Ajoutons 1, cela donnera 1,0036, qui correspond, suivant la table, à 0,9 pour 100.

C. MODIFICATION PAR PESÉES A LA MÉTHODE DE HAMMER

§ 281.

Comme il est facile de le voir, on peut, tout en appliquant le principe de *Hammer*, doser le tannin en poids. Cette modification a d'abord été proposée par *A. Muntz et Ramspacher* (*) et de nouveau dernièrement par *Simand* (**). Ce dernier s'en est servi pour contrôler le rapport d'équivalence, vis-à-vis du permanganate de potasse, entre le tannin de la noix de galle, celui du chêne et l'acide oxalique ou le fer dissous en sel de protoxyde.

Pour opérer on prépare d'abord un extrait comme dans la méthode de *Hammer* (en ayant soin d'éliminer aussi les matières pectiques).

On évapore une quantité convenable (*Simand* prend 100 C.C.) dans une capsule en platine pesée, on sèche le résidu à 100° jusqu'à poids constant; on pèse, on incinère, on retranche du résidu le poids des cendres minérales et l'on trouve la quantité totale des substances organiques dissoutes.

Puis dans un nouveau volume égal de l'extrait on introduit la quantité convenable de matière absorbante du tannin, on laisse agir pendant 24 heures, pour enlever tout le tannin; au bout de ce temps on filtre, on lave complètement, on évapore comme plus haut le liquide filtré, on sèche à 100° et on incinère. On retranche encore les cendres du résidu séché à 100° et l'on a le poids de la substance organique (non tannante) non absorbée par la peau. Enfin ce dernier poids étant retranché de celui donné dans la première opération, la différence donne la quantité de tannin

D. MÉTHODES PARTICULIÈRES POUR LE DOSAGE DU TANNIN

Ce serait dépasser le but de cet ouvrage que d'indiquer les nombreuses méthodes que l'on a proposées et vantées pour doser le tannin; on pourra les trouver dans le *Zeitschrift für analytische Chemie*, savoir: I. 103, 104. — II. 137, 287, 419. — III. 484. — V. 1, 455 à 456. — X. 1. — XIII. 243. — XIV, 204. — XV, 112. — XVI, 123. — XVIII, 112, — XXI, 414, 552.

Des travaux de critique sur ces méthodes ont été publiés surtout dans le *Zeitschrift* par *Fr. Gauhe* (III. 122). — *Hallwachs* (V, 231). — *Th. Salzer* (VII, 70). — *G. O. Cech*. (VII, 150). — *Ph. Büchner* (VII, 159). — *Neubauer* (X. 1). — *Gunther* (X, 354). — *Kathreiner* (XVIII, 115), etc.

(*) *Comptes rendus*, LXXIX, 580.

(**) *Journ. de Dingl.*, CCXLVI, 41. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XXII, 532

IV. ESSAI DE L'ANTHRACÈNE

§ 282.

Depuis que l'on fabrique industriellement l'alizarine avec l'antracène, le dosage de ce carbure pur dans les produits bruts est une opération qui se présente assez souvent dans les laboratoires. La méthode (*) indiquée pour la première fois en 1873 par *E. Luck*, et étudiée dans le laboratoire de *Meister, Lucius et Brüning*, consistant à transformer l'antracène en anthraquinone, s'est peu à peu modifiée; et depuis 1876 elle est généralement employée sous la forme que lui ont donnée *Meister, Lucius et Brüning* (**). Je crois donc bon de la donner ici, en y ajoutant les modifications que son application dans notre laboratoire a montré devoir la rendre encore plus apte à remplir son but.

1° Avant tout il faut prendre un essai représentant bien la composition moyenne et, pendant qu'on le choisit, faire en sorte que l'essai ne se modifie pas par la volatilisation des carbures volatils qui adhèrent à la masse. On vide donc dans une capsule l'antracène brut, on mélange *rapidement* avec une spatule ou une carte, en écrasant les gros grumeaux s'il y en a, et l'on reverse dans un flacon en verre à l'émeri. Pour peser l'essai on le met dans un petit tube fermé, que l'on repèse après l'introduction de l'antracène. Pour chaque analyse on prend environ 1 gr. (0,97 à 1,03 gr.).

2° L'antracène pesé est mis dans un ballon d'environ 500 C.C. avec 45 C.C. d'acide acétique cristallisable. Le ballon est fermé par un bouchon percé de deux trous: dans l'un passe un tube à entonnoir fermé en haut par un robinet et effilé par en bas; dans l'autre trou est un tube recourbé à angle obtus relié à un réfrigérant ascendant. On chauffe le contenu du ballon à l'ébullition et l'on y fait tomber goutte à goutte, de façon que l'opération dure 2 heures, une dissolution de 15 gr. d'acide chromique (***) dans 10 C.C. d'acide acétique cristallisable et 100 C.C. d'eau. Après l'addition de l'acide chromique, on maintient encore l'ébullition pendant 2 heures.

3° On abandonne le ballon pendant 12 heures. On ajoute au contenu 400 C.C. d'eau froide et on laisse de nouveau pendant 3 heures. On rassemble sur un filtre l'antraquinone qui s'est déposé, on lave d'abord avec de l'eau froide jusqu'à ce que le liquide qui passe n'ait plus de réaction acide, puis avec 200 C.C. d'une lessive de potasse étendue bouillante, renfermant 1 pour 100 d'hydrate de potasse, et enfin avec de l'eau chaude pure jusqu'à ce qu'on ne saisisse plus la réaction alcaline.

4° A l'aide d'un filet d'eau mince, mais fort, on fait passer l'antraquinone dans une capsule en platine d'un poids approximativement connu; à la fin on étale le filtre sur une lame de verre, on évapore au bain-marie, on sèche à 100° et l'on pèse approximativement l'antraquinone obtenu,

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 347 et XIII, 251.

(**) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XVI, 61.

(***) Il faut le préparer avec l'acide sulfurique pur d'après la méthode de *Fritzche*.

mais pas encore tout à fait pur. On verse sur lui 10 fois son poids d'acide sulfurique fumant de 68° B. = 1,86 de densité et l'on chauffe pendant dix minutes dans une étuve à dessécher (page 44, fig. 31) dont on maintient l'eau en pleine ébullition.

5° On verse dans une large capsule en porcelaine la dissolution d'antraquinone et on l'abandonne, ainsi que la capsule en platine, dans laquelle il reste un peu de liquide adhérent aux parois, dans un lieu humide pendant 12 heures, pour que le produit absorbe l'humidité. Au bout de ce temps on lave la capsule en platine avec 200 C.C. d'eau froide qu'on fait tomber dans la capsule en porcelaine, on sépare l'antraquinone par filtration, on lave d'abord à l'eau froide jusqu'à ce que l'eau qui passe n'ait plus de réaction acide, puis avec 200 C.C. de la lessive de potasse étendue et bouillante, enfin de nouveau avec de l'eau chaude, pour enlever toute trace d'alcali.

6. On fait passer avec un jet d'eau dans une capsule en platine l'antraquinone lavé, on évapore au bain-marie et l'on sèche à 100° jusqu'à ce que le poids soit constant. On chauffe ensuite avec précaution la capsule, de façon à vaporiser complètement l'antraquinone sans que cependant il s'enflamme, et l'on pèse le peu de cendres et de charbon qui peut rester. La différence des pesées donne l'antraquinone, dont le poids multiplié par 0,856 donnera le poids de l'anthracène.

III. ANALYSE DES CENDRES VÉGÉTALES (*).

§ 283.

Depuis que la chimie agricole a démontré ce fait que, pour le développement de chaque espèce de végétal, il faut certains éléments minéraux, on a

(*) Comme l'analyse des cendres animales se présente moins fréquemment et a le plus souvent un but purement scientifique et non pratique, je n'en ai pas donné la description complète. Je dirai toutefois que pour l'incinération des matières animales et la marche de l'analyse on peut procéder comme cela est dit pour les cendres végétales. — Si l'on a des matières qui fondent, on les chauffera d'abord, suivant *H. Rose*, dans une capsule en platine, en les remuant jusqu'à ce qu'elles aient perdu leur fluidité et que la plus grande partie de la matière organique soit détruite. Le résidu, en grande partie charbonné, sera mis ensuite dans un creuset en platine, ou sans inconvénient dans un creuset en argile qu'on fermera bien et qu'on portera au rouge sombre. Enfin on brûlera le charbon ainsi obtenu à l'aide de la mousse de platine. — On pourra aussi incinérer les substances animales avec la baryte d'après la méthode de *Strecker*. — Mais l'incinération réussit parfaitement d'après la méthode de *Staler* (*Chem. Gaz.*, 1855, 53) en chauffant au rouge la substance mélangée avec du bioxyde de baryum pur, sec et réduit en poudre fine. — Dans son travail (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXIII, 370), *Strecker* fait remarquer que dans bien des cas les cendres de substances animales renferment des quantités notables de cyanates. On détruit facilement ces derniers en humectant les cendres avec de l'eau et on les chauffant lentement au rouge. En général il suffit d'humecter une fois pour transformer les cyanates en carbonates. S'il faut doser du chlore, on incinérera les substances animales avec addition de carbonate de soude (1,5 à 2,5 gr. pour 50 gr. de matière organique) (*Behaghel von Adlerskron. Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 405). Enfin je ferai remarquer que si dans le dosage du phosphore et du

senti la nécessité de connaître quelles étaient ces substances inorganiques nécessaires à la croissance de chaque plante, surtout de celles de la grande culture et aussi des plantes parasites, car il est bon de savoir l'influence fâcheuse qu'ont ces dernières sur la constitution du sol. — On atteint ce but en faisant l'analyse des cendres obtenues soit en brûlant le végétal entier, soit seulement certaines parties (par exemple les graines). — Bien qu'il soit certain que par ce procédé on n'obtient pas des résultats tout à fait exacts, parce que la cendre ne représente pas d'une façon complète la somme des principes inorganiques renfermés dans la plante, cependant dans l'état actuel de la science, abstraction faite de quelques essais dans ce genre (*), on ne connaît pas encore de meilleur procédé, applicable à toutes les variétés végétales, qui puisse plus facilement conduire à ce but. Aussi l'analyse des cendres végétales sera toujours une question importante qui, si elle ne satisfait pas à toutes les exigences de la physiologie, rend de grands services à l'agriculture.

Dans les paragraphes suivants, je vais décrire : A. l'analyse des cendres, B. des dosages complétant l'analyse, C. la représentation des résultats.

A. ANALYSE DES CENDRES.

L'expérience a montré que ces cendres ne renfermaient en général qu'un nombre limité de bases et d'acides : je vais indiquer le procédé d'analyse qui me semble le plus commode, celui dont on fait le plus souvent usage ; et si je ne passe pas en revue, pour les discuter, les diverses méthodes proposées, on comprendra que c'est pour ne pas m'écarter du but que je me propose en publiant cet ouvrage.

Les substances que l'on rencontre le plus ordinairement et en plus grande proportion dans les cendres des végétaux sont les suivantes :

Bases :

Potasse, soude, chaux, magnésie, peroxyde de fer, oxyde salin de manganèse.

soufre il faut obtenir avec certitude la totalité de ces éléments, il faudra appliquer les méthodes des §§ 155 et 159 du dosage du phosphore et du soufre dans les matières organiques. — Voir sur les cendres de substances animales : F. Verdeil (*Analyse des cendres du sang humain et de celui des autres animaux*). — Liebig et Kopp (*Jahresber.*, 1849). — F. Keller : *Sur les cendres de la viande*. (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXX, 91.)

(*) Caillat dit qu'il est parvenu, en traitant les végétaux herbacés (oseille, luzerne, sainfoin) par l'acide azotique étendu, à enlever si complètement les principes minéraux, que le résidu facilement combustible n'a laissé pour 10 gr. de végétaux que 18 à 22 millig. d'un résidu formé d'acide silicique et de peroxyde de fer. En outre, ce traitement fournit une bien plus grande quantité de principes minéraux, surtout d'acide sulfurique, que par l'incinération ordinaire de la plante. (*Compt. rend.*, XXIX, 137.) — Rivot, Beudant et Daguin (*Compt. rend.*, 1853, 835) proposèrent pour détruire la matière organique le traitement par une lessive de potasse et un courant de chlore. — Nous rappellerons aussi ici les expériences de W. Knop, qui chercha à trouver les substances minérales nécessaires au développement des plantes, en les faisant végéter dans des dissolutions de composition connue et en analysant de nouveau ces dissolutions quand l'expérience était terminée.

Acides ou corps analogues :

Silice, acide phosphorique, acide sulfurique, acide carbonique, chlore.

En outre on trouve fréquemment de la lithine, du rubidium, de la strontiane, de la baryte, de l'oxyde de cuivre, du fluor, parfois de l'alumine (en quantité assez considérable dans les cendres des lycopodiées, par exemple), de l'iode, du brome, des cyanures et des cyanates (mais seulement dans les cendres des matières très azotées), de l'acide borique, des sulfures, des traces d'oxyde de zinc et aussi d'autres métaux lourds. Parmi ces substances il en est qui pour la plupart font sans aucun doute partie du végétal avant sa destruction ; d'autres se sont produites pendant l'incinération, mais les éléments s'en trouvaient dans le végétal ; enfin un certain nombre ne sont que des produits de décomposition. Ainsi les sulfates et par exception les carbonates des cendres peuvent se trouver comme éléments préexistants dans la plante, mais ils peuvent aussi provenir de la décomposition de sels à acides organiques et de la combustion du soufre non oxydé qui se trouve dans chaque végétal. — Les sulfures métalliques proviennent des sulfates calcinés avec le charbon à l'abri de l'air, les cyanures de l'action du charbon azoté sur les carbonates alcalins, les cyanates de l'oxydation des cyanures, etc.

La variété de ces éléments, la faible proportion de quelques-uns, rendent très difficile l'application d'une méthode générale convenable ; aussi, pour résoudre cette question, doit-on surtout avoir en vue d'arriver rapidement au but tout en obtenant le degré d'exactitude nécessaire.

Dans ce qui suit j'indiquerai *d'abord* la préparation des cendres à soumettre au travail, puis la méthode analytique.

I. PRÉPARATION DES CENDRES.

§ 284.

Pour préparer les cendres il faut remplir les conditions suivantes :

- 1° Les plantes ou les parties des plantes à brûler doivent être sèches, divisées en fragments, et débarrassées de toute impureté mécaniquement adhérente ;
- 2° Les cendres doivent renfermer le moins possible de parties non complètement incinérées ;
- 3° Pendant l'incinération il faut éviter toutes les pertes.

Pour obtenir le *premier* résultat, il faut examiner attentivement le végétal et le bien laver et, s'il le faut, le diviser et le sécher. Souvent il ne suffit pas, pour enlever le sable ou l'argile, de frotter ou de brosser le végétal surtout avec les graines. — Voici comment *H. Rose* recommande de faire ce nettoyage. On met les graines dans un vase à précipité avec de l'eau distillée, on remue bien pendant quelques instants avec une baguette de verre, on jette le tout sur un tamis dont les trous ne sont pas trop grands, mais assez petits toutefois pour arrêter la graine ; on répète cette opération plusieurs fois, en ayant soin de ne pas laisser les grains trop longtemps en contact avec l'eau qui pourrait leur enlever des sels solubles. On

place ensuite les semences sur un linge de toile entre les plis duquel on les frotte légèrement pour détacher le sable. De cette façon les grains étant complètement débarrassés de toutes les impuretés, on les sèche pour les incinérer.

Pour diviser il faut, bien entendu, prendre un couteau propre ou des ciseaux, et faire attention pendant la dessiccation que la poussière ne salisse pas les végétaux et qu'il n'y ait pas de perte de sucs végétaux.

Pour remplir la *deuxième* et la *troisième* condition il faut avoir soin de faire l'incinération à la plus basse température possible (au rouge sombre) sous l'action d'un courant d'air ni trop rapide ni cependant trop lent. Si ce courant est trop fort, des cendres pourront être entraînées ; s'il est trop faible, l'opération durera trop longtemps et il pourra y avoir facilement des réductions. Si l'on calcine trop fortement, non seulement on fond les chlorures, les carbonates et les phosphates alcalins et on rend bien plus difficile la combustion du carbone enveloppé par ces sels fondus, mais on peut volatiliser facilement des chlorures métalliques et des carbonates alcalins (*), et même on peut perdre de l'acide phosphorique ; car ainsi que l'a montré *Erdmann*, les phosphates acides alcalins chauffés au rouge avec du charbon se transforment en sels neutres, par suite de la réduction et de la volatilisation d'une partie de phosphore. Même en incinérant avec le plus grand soin on ne peut pas éviter une perte de chlore ; bien plus il s'en dégage toujours un peu déjà pendant la carbonisation, parce que les produits acides de la distillation sèche chassent de l'acide chlorhydrique. Voir *H. Rose* (**), *R. Weber* (***), *Behaghel von Adlerskron* (****). — On peut, il est vrai, par la méthode d'incinération ou en mélangeant, s'il le faut, la substance à brûler avec du carbonate de soude, de la baryte ou de la chaux, éviter la perte des chlorures ou des phosphates, mais cela ne réussira pas pour l'acide carbonique. Aussi le dosage de ce dernier ne peut donner rien de précis sur les éléments du végétal, car jamais la présence d'un carbonate dans les cendres d'une plante (ne renfermant pas de carbonates) n'a permis de pouvoir conclure d'une manière exacte à l'existence primitive d'un sel à acide organique : on sait en effet avec quelle facilité des carbonates alcalins peuvent se produire par l'action d'un azotate sur du charbon, ou par l'action des produits acides de la distillation sèche des substances organiques sur les chlorures alcalins et la décomposition ultérieure des composés alcalins ainsi formés. *Strecker* a montré aussi que si l'on chauffe au rouge un phosphate tribasique avec un grand excès de sucre, agissant par son carbone, il se fait un carbonate en même temps que du pyrophosphate alcalin. En tenant compte de ce fait et en remarquant de plus que réciproquement un pyrophosphate alcalin fortement calciné avec un carbonate se change en phosphate tribasique, on comprendra que la présence d'un phosphate bibasique ou tribasique dans une cendre dépend aussi de la manière dont elle aura été préparée.

(*) Voir *Landolt, Zeitschr. f. analyt. Chem.*, VII, 20, et *Vojel, Idem*, VII, 149.

(**) *Ann. de Pogg.*, LXXX, 113.

(***) *Ann. de Pogg.*, LXXXI, 407.

(****) *Zeitschr. f. analyt. Chem.* XII, 405.

Les conclusions sur la proportion des sulfates sont aussi très peu certaines, même quand on fait l'incinération en ajoutant une terre alcaline. En effet, les plantes renferment d'abord de l'acide sulfurique à l'état de sulfate, puis du soufre dans des matières organiques, surtout dans l'albumine. Si l'on opère avec soin, sans doute on conservera complètement le sulfate préexistant, mais en outre la proportion en sera certainement augmentée dans beaucoup de cas par celui qui sera produit pendant la calcination. Aussi on ne peut jamais, de la proportion d'acide sulfurique trouvée, tirer des conclusions, même approchées, relativement au soufre que renferme la plante (*).

Je vais indiquer les méthodes que l'on peut suivre pour préparer les cendres.

1. Incinération dans un moufle ou un creuset.

Ce procédé, employé d'abord par *Erdmann* (**), puis plus tard par *Strecker* (***) et en usage dans mon laboratoire, a presque complètement remplacé l'ancienne méthode défectueuse de carboniser la substance dans un creuset de Hesse incliné.

Les mouffles dont je me sers ont à l'intérieur 25 centimètres de profondeur, 17 centimètres de largeur et 12 centimètres de hauteur. On les introduit par en haut dans les fourneaux, ils n'ont pas de tube de tirage et sont imparfaitement fermés par un couvercle percé de trous. La circulation de l'air est suffisante pour brûler complètement la substance carbonisée.

a. On dessèche d'abord la substance (environ 100 grammes) à la température de 100 ou 110°. Pour cela on coupe les racines succulentes ou les fruits et on les place sur des lames de verre. On pèse la matière desséchée, on la met dans une capsule peu profonde en platine ou en porcelaine qu'on introduit dans le moufle et on chauffe lentement. Quand il ne se dégage plus de produits combustibles, on élève un peu la température, mais pas au delà du rouge sombre, à peine reconnaissable à la lumière du jour. A cette température, insuffisante pour fondre le chlorure de sodium et le pyrophosphate de soude, le charbon brûle en produisant une faible incandescence, et 12 heures suffisent pour avoir une quantité de cendres sans charbon suffisante pour l'analyse complète. — Les substances qui ne pourraient pas se prêter à cette opération seront d'abord carbonisées au rouge faible dans un grand creuset couvert en platine ou en argile de Hesse, puis on brûlera la masse carbonisée dans le moufle. Il faut en général éviter de remuer la matière pendant l'incinération, parce qu'on lui ferait perdre sa porosité. Dans ce procédé, *Strecker* a reconnu qu'il ne se volatilisait pas de chlorure de sodium.

La combustion terminée, on retransforme en carbonates neutres et anhydres les alcalis et les terres alcalines caustifiées par la perte d'acide

(*) Voir *Mayer. Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CI, 156 et 154.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LIV, 363.

(***) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXIII, 366.

carbonique, on pèse les cendres, on les broie, les mélange bien et les conserve dans un flacon à l'émeri.

La transformation des alcalis ou des terres alcalines en carbonates peut se faire : α) en humectant les cendres, les plaçant sous une cloche tubulée sous laquelle on fait arriver un courant prolongé d'acide carbonique et on continue l'opération tant qu'il le faut en remuant de temps en temps. β) en évaporant plusieurs fois au bain-marie les cendres mouillées avec une dissolution aqueuse d'acide carbonique ou de carbonate d'ammoniaque. — A la fin on sèche et l'on chauffe modérément jusqu'à ce que toute l'eau soit chassée. — De cette façon les alcalis et la chaux (et aussi la baryte, voir plus bas 4. quand les cendres sont préparées avec l'hydrate de baryte) sont transformés en carbonates, mais pas la magnésie, qui, si elle était telle dans les cendres, se trouve aussi telle, au moins en partie, dans les cendres traitées par l'acide carbonique.

b. S'il faut faire une incinération en petit, on se sert d'un creuset en platine incliné, chauffé avec une lampe à gaz ou à alcool, et qui jusqu'aux trois quarts de sa hauteur est enfoncé dans l'ouverture circulaire faite dans un couvercle concave en argile cuite ou en carton d'amiante. Au moyen d'un trépied, dont un pied est plus court que les autres, on donne à l'appareil l'inclinaison voulue. En chauffant le creuset par-dessous, l'entrée de l'air n'y est pas gênée par les gaz de la flamme et l'incinération se fait comme dans un moufle, *J. Læwe* (*), *G. Lunge* (**). On achève comme en a.

c. Si l'on doit traiter des végétaux riches en chlorures alcalins et dont les cendres sont dès lors facilement fusibles, il vaut mieux les carboniser d'abord dans un creuset, à la plus basse température possible, puis les traiter par l'eau pour enlever la majeure partie des sels solubles, sécher le résidu et l'incinérer dans le moufle ou le creuset en platine.

Après avoir traité les cendres de la partie insoluble par l'eau chargée d'acide carbonique ou par le carbonate d'ammoniaque et les avoir pesées, on étend la solution de façon à en faire autant de dixièmes, ou de demi-C.C., voire même de C.C. entiers qu'il y a de milligrammes de cendres dans la partie insoluble, et, quand on fera l'analyse de celles-ci, on ajoutera au poids qu'on prendra, le volume correspondant de la dissolution. J'ai souvent opéré de cette façon avec avantage et pour la première fois dans l'analyse des cendres des marguerites (***). Pour avoir la quantité totale des cendres, on prend un volume connu de la solution, on y ajoute de l'acide carbonique dissous dans de l'eau ou du carbonate d'ammoniaque, on évapore à siccité, et l'on pèse le résidu anhydre, modérément chauffé. On calcule pour la totalité de la dissolution et l'on ajoute ce poids à celui des cendres de la partie insoluble.

2. Incinération dans une capsule avec le secours d'un courant d'air artificiel, d'après *F. Schulze*.

a. Dans un creuset et au rouge faible, on carbonise la substance organique séchée à 100° et pesée. On met le charbon dans une capsule peu

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XX, 223.

(**) *Taschenbuch. f. die Soda-Fabrikat.* Berlin, 1885 p. 85.

(***) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXX, 85.

profonde en platine, on place par-dessus un triangle en fil de platine, et sur celui-ci un verre de lampe ordinaire (ou un col de cornue assez large; on peut aussi soutenir le cylindre avec un support à cornue au-dessus de la capsule). Il n'y a plus qu'à poser sous la capsule une lampe à alcool ou à gaz. De cette façon on peut très facilement et rapidement incinérer à une basse température même des graines de céréales, car on augmentera ou l'on ralentira le courant d'air en allongeant ou en raccourcissant le cylindre, ou en rapprochant ou éloignant son orifice inférieur de la capsule (*). On pèse ensuite les cendres et on opère comme en 1.

b. Ce mode d'incinération se recommande aussi pour les végétaux riches en sels alcalins.

3. Incinération avec un courant d'air artificiel suivant *Hlasiwetz* (**).

Pour appliquer cette méthode il faut avoir un vase en argent, en platine ou en porcelaine ayant la forme d'une pipe. Pour les charbons difficiles à brûler, il est cylindrique, de 21 centimètres de longueur, 4,5 de largeur et terminé en pointe à la partie inférieure. Un double fond en platine percé de 6 à 8 petits trous empêche la chute du charbon ou des cendres. Pour les substances faciles à brûler, on lui donne la forme conique ou celle d'un creuset. Cette sorte de pipe est fixée à l'une des tubulures d'un flacon à deux tubulures. Le premier flacon de *Woulf* communique à un deuxième, puis à un troisième, et ce dernier est réuni à un très grand aspirateur. En ouvrant le robinet de celui-ci, l'eau coule et l'air passe à travers le vase en forme de pipe et à travers l'eau qui remplit les flacons à moitié. On carbonise d'abord la matière dans un creuset en porcelaine fermé. Quand les gaz cessent de brûler, on jette le charbon au rouge faible dans la pipe et immédiatement on laisse couler l'eau de l'aspirateur en mince filet. Il faut régler le robinet de façon que la combustion se continue régulièrement, mais pas à une trop haute température. De temps en temps on remue la masse avec un fil de platine. Enfin on chauffe quelque temps les cendres dans une capsule en platine pour brûler les dernières traces de charbon. Dans l'eau des flacons on trouve quelque peu de sels, tels que des chlorures, et en outre de l'acide carbonique et de l'ammoniaque que l'on pourra doser si la quantité en est suffisante.

4. Incinération dans un moufle avec addition de baryte, par *Strecker*.

On sèche la matière organique à 100° et on la carbonise légèrement sur la lampe dans une capsule en platine ou en porcelaine. On humecte le charbon avec une dissolution concentrée d'hydrate de baryte et de façon que les cendres qui resteront renferment environ la moitié de leur poids de baryte. On sèche de nouveau le charbon et on le brûle dans un moufle

(*) *F. Schulze* emploie ce moyen pour incinérer les filtres en posant le creuset avec le filtre dans la capsule.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, **XCVII**, 244.

à la plus basse température possible. De cette façon les cendres ne fondent pas et restent volumineuses et poreuses, de sorte que le charbon se brûle complètement. Le résidu doit renfermer un excès de carbonate de baryte. Dans le cas où cela n'aurait pas lieu, on aurait à craindre une perte de phosphore et on ferait bien de refaire une nouvelle incinération avec une plus grande quantité de baryte. On réduit le résidu en une poudre fine que l'on mélange intimement.

E. von Raumer (*) ayant remarqué qu'en incinérant de cette façon des grains de maïs, les cendres renfermaient des pyrophosphates, eut l'idée, pour obvier à cet inconvénient, de tremper les graines dans de l'eau de baryte, de les sécher, puis de les incinérer. Les graines de maïs ainsi traitées donnèrent alors des cendres ne contenant que des orthophosphates.

Si en préparant ainsi les cendres avec de la baryte, on veut cependant en connaître la quantité, il faut prendre un volume mesuré d'une eau de baryte de richesse connue et ramener, comme il est dit en 1. a., à l'état de carbonates les alcalis et les terres alcalines caustifiées par la perte d'acide carbonique. Enfin il ne faut pas non plus oublier que les cendres préparées avec la baryte, si l'on n'a pas ajouté une grande quantité de cette terre alcaline, ne renferment plus tout le chlore qu'on trouverait dans la substance incinérée directement. On trouvera donc dans ce cas une quantité de cendres un peu trop faible et, pour avoir exactement le chlore, il faudra prendre une nouvelle portion de la matière organique primitive. (Voir page 1129, Bunge (*), *Behaghel von Adlerskron* (**).

5. Incinération à l'aide de la mousse de platine, suivant H. Rose.

On carbonise d'abord au rouge sombre dans une capsule en platine ou en terre environ 100 grammes de la substance desséchée à 100°; on pulvérise finement la masse charbonneuse dans un mortier en porcelaine, on y mélange intimement 20 à 50 grammes de mousse de platine, on projette la poudre par portions dans une capsule en platine plate chauffée avec une lampe à double courant d'air. Au bout de quelque temps, avant que le contenu de la capsule soit au rouge, chaque parcelle de charbon se met en ignition et la surface du mélange noir prend une teinte grisâtre. En remuant avec précaution à l'aide d'une petite spatule en platine, on renouvelle la surface et on favorise la combustion. Tant qu'il y a du charbon non brûlé, on le reconnaît à l'ignition qui se produit par places et qui cesse quand l'opération est terminée, quand bien même on chaufferait plus fort. Lorsque l'incinération est achevée, on mélange uniformément, on ramène les oxydes à l'état de carbonates anhydres (voir plus haut, 1. a.) et on pèse. En retranchant le poids de platine ajouté, on a le poids des cendres. Il peut aussi y avoir des pertes de chlore dans ce procédé d'incinération (voir page 1116).

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XX, 375.

(**) *Zeitschr. f. Biologie*, IX, 1^{re} fascicule.

(***) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 405.

6. Autres procédés d'incinération.

Nous n'avons pas, de 1 à 5, épuisé tous les procédés d'incinération proposés et appliqués. Ainsi *Græger* (*) et *Al. Muller* (**) se servent du peroxyde de fer, tandis que *Béchamp* (***) ajoute de l'azotate de bismuth pour incinérer les matières végétales ou animales difficilement combustibles, comme par exemple la levure de bière. Je me contenterai d'indiquer ici ces principaux modes d'opérer.

II. ANALYSE DES CENDRES.

§ 285.

Après avoir indiqué les méthodes les plus convenables pour la préparations des cendres, je dirai encore que dans la majorité des cas les méthodes 1 et 2 suffisent amplement, quand elles sont bien conduites et que surtout pour certains cas on les combine avec les procédés 1. c. ou 2. b.

Dans ce qui suit je ne parlerai que de l'analyse des cendres pures (exemptes de baryte ou de mousse de platine). Si l'on avait fait l'incinération suivant 4 ou 5, il n'y aurait à apporter aux méthodes d'analyse que je vais décrire que de légères modifications faciles à trouver.

En considérant les éléments essentiels des cendres, on peut les partager en trois groupes.

α. Les cendres où dominent les *carbonates alcalins et alcalino-terreux*. — Telles sont par exemple celles des bois, des plantes herbacées, etc.

β. Les cendres où dominent les *phosphates alcalins et alcalino-terreux*. — Ce sont presque toutes celles fournies par les graines.

γ. Les cendres où domine la *silice*. — Celles des chaumes de graminées, des tiges des équisétacées, etc.

Bien que cette classification n'ait rien d'absolu et qu'il y ait de nombreux intermédiaires entre les groupes, nous la conservons cependant pour plus de clarté, parce que la marche générale de l'analyse doit subir quelques modifications, suivant qu'elle s'applique à l'une ou à l'autre de ces espèces de cendres.

a. Analyse qualitative.

Comme on sait déjà d'une manière générale les éléments que renferment d'ordinaire les cendres, il serait superflu de faire chaque fois une analyse qualitative complète. — Quelques essais préliminaires suffiront pour savoir si les cendres renferment ou non certains principes qu'on y trouve plus rarement et pour reconnaître aussi dans laquelle des catégories précédentes il faut les classer. — Voici ces essais :

(*) *Jahresbericht v. Kopp u. Will*, 1859, 693.

(**) *Journ. f. pract. Chem.*, LXXX, 118.

(***) *Comptes rendus*, LXXIII, p. 357.

1. On essaie la réaction des cendres.

2. On examine si la cendre est complètement désagrégée en la chauffant avec de l'acide chlorhydrique concentré. — S'il y a une vive effervescence, on peut être presque certain que la désagrégation aura lieu. — Il n'y a guère que les cendres des graminées, très riches en silice, qui ne sont pas complètement attaquées.

3. Si à la dissolution chlorhydrique d'une cendre quelconque, séparée de la silice et débarrassée de la majeure partie de l'acide libre, on ajoute un acétate alcalin, ou si l'on neutralise par l'ammoniaque et si l'on ajoute de l'acide acétique, il se forme presque toujours un précipité gélatineux blanc jaunâtre de phosphate de peroxyde de fer. Il faut savoir encore *si outre l'acide phosphorique de ce précipité, il ne s'en trouve pas encore dans les cendres.* Pour cela on filtre, et au liquide on ajoute de l'ammoniaque en excès. — S'il ne se forme pas de précipité, ou si celui qui se produit est rouge, c'est que les cendres ne renferment pas davantage d'acide phosphorique; mais si le précipité est blanc (phosphate de chaux et phosphate ammoniaco-magnésien), c'est une preuve que les cendres renferment plus d'acide phosphorique que n'en contient le premier précipité de phosphate de fer, et dans ce cas elles rentrent dans la seconde classe.

4. On cherche le manganèse en mêlant une partie des cendres avec de la soude et en soumettant sur une feuille de platine à la flamme extérieure du chalumeau (voir Analyse qualitative).

5. On s'assure si en traitant les cendres par l'acide chlorhydrique il se dégage de l'acide sulfhydrique.

6. On cherche la lithine, le rubidium, la strontiane, la baryte, l'oxyde de cuivre, l'alumine, le brome, l'iode, le fluor et les autres substances autant que cela peut offrir quelque intérêt (voir Analyse qualitative, page 411, V^e édit.).

b. Analyse quantitative.

a. Cendres dans lesquelles dominant les carbonates alcalins et alcalino-terreux et dans lesquelles on peut regarder tout l'acide phosphorique comme combiné au peroxyde de fer.

§ 286.

Pour doser tous les principes, on prend deux échantillons que nous désignerons par AA et par BB.

Dans BB on dose l'acide carbonique (*) et le chlore;
» AA » tous les autres éléments.

Toutefois si les cendres contiennent des sulfures métalliques, il faut prendre trois échantillons, un pour l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré, un pour le chlore et le troisième pour tous les autres éléments.

(*) Bien que ce dosage n'ait pas une grande importance par lui-même (page 1116), il faut cependant le faire pour compléter l'analyse et pouvoir s'en servir comme contrôle.

AA.

1. Dosage de la silice, du charbon et du sable.

Dans une capsule en porcelaine on met 4 ou 5 grammes de cendre avec un peu d'eau et on y verse peu à peu de l'acide chlorhydrique. Si la cendre est riche en carbonates, on couvre la capsule avec un entonnoir renversé, dont le tube soutient un plus petit entonnoir par lequel on verse l'acide. On évite ainsi les pertes par projection. On chauffe un peu. Quand tout l'acide carbonique est chassé, on lave les entonnoirs en recueillant l'eau de lavage dans la capsule. Quand on n'aperçoit plus de cendre non dissoute, sauf les parcelles de charbon et de sable qui ne manquent presque jamais et qu'on reconnaît facilement, on évapore à siccité au bain-marie, en cassant et pulvérisant les morceaux concrétés.

Après le refroidissement on humecte la masse avec de l'acide chlorhydrique concentré : on abandonne environ une demi-heure, on chauffe au bain-marie avec une quantité d'eau convenable et on filtre le liquide acide à travers un filtre en papier fort, séché à 100° et pesé.

Sur le filtre reste la silice avec le charbon et le sable, s'il y en a. Si le contenu du filtre n'est formé que de silice et de charbon, on lave bien (*), on sèche à 110°, on pèse, on incinère, on dose ainsi la *silice* et par différence on obtient le *charbon*. En chauffant ce dernier avec de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique, on s'assure qu'il est bien pur. — Mais s'il y a sur le filtre de la silice, du charbon et du sable, après avoir lavé et séché le contenu, on le fait passer dans une capsule en platine, sans endommager le filtre (ce qui est facile lorsque la poudre est bien sèche, et il reste dans ce cas si peu de matière adhérente au papier qu'il ne paraît seulement que coloré par le charbon). On maintient pendant une demi-heure la poudre en ébullition avec une dissolution étendue de soude pure (exempte de silice) ou aussi avec une dissolution concentrée de carbonate de soude; de cette façon on dissout peu à peu tout l'acide silicique, sans attaquer le sable, ni le charbon. On filtre alors à travers le même filtre, on lave bien la partie non dissoute, on la sèche dans le filtre à 110° jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids. En retranchant le poids du filtre, on aura le *charbon* et le *sable* s'il y en a.

Le liquide filtré sursaturé d'acide chlorhydrique donnera, d'après le § 140.

II. a., la quantité d'*acide silicique*.

§ 140.

2. Dosage de tous les autres éléments, excepté le chlore et l'acide carbonique.

La dissolution chlorhydrique séparée de la silice, du sable et du charbon, et réunie aux eaux de lavage, est bien intimement mélangée, puis partagée par des mesures en volume ou en poids en trois parties ou mieux en quatre.

(*) Comme le charbon en quantité relativement grande se laisse difficilement laver complètement, il en résulte que des cendres riches en charbon ne sont guère propres à une analyse rigoureuse

afin que si une opération manque on puisse la recommencer. — Le plus simple est de recueillir le liquide qui filtre dans un ballon de 200 C. C., dans lequel on reçoit aussi les eaux de lavage et qu'on achève de remplir jusqu'au trait avec de l'eau pure : on agite et on prend chaque fois 50 C. C. Désignons les trois portions par les lettres aa., bb. et cc. Dans aa., on dose le phosphate de peroxyde de fer et le peroxyde de fer qui pourraient s'y trouver encore, plus les terres alcalines et le manganèse, s'il y en a, et l'alumine. Dans bb. on dose l'acide sulfurique et dans cc. les alcalis.

aa. *Dosage du phosphate de fer, etc., et des terres alcalines.*

On verse de l'ammoniaque avec précaution jusqu'à ce que le précipité formé cesse de disparaître, puis de l'acétate d'ammoniaque et assez d'acide acétique pour que la réaction soit nettement acide. Le précipité blanc jaunâtre permanent qui se forme et dont on favorise le dépôt en chauffant légèrement, est du *phosphate de peroxyde de fer*. On filtre de suite. S'il est faible, si la cendre ne renferme pas de quantités appréciables de manganèse et d'alumine et si le liquide filtré n'est pas rouge, on le lave avec de l'eau chaude contenant un peu d'azotate d'ammoniaque, on le chauffe au rouge, on le pèse et on calcule le résidu de la calcination comme Fe^2O^3 , PhO^3 (page 170). Si au contraire, dans les mêmes circonstances, le précipité est plus abondant, on le lave trois ou quatre fois, on le dissout dans le moins possible d'acide chlorhydrique, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il commence juste à se produire un précipité permanent, puis de l'acétate d'ammoniaque et un peu d'acide acétique. Après avoir un peu chauffé on filtre, on lave comme plus haut, on sèche, on calcine et on calcule encore le résidu d'après Fe^2O^3 , PhO^3 .

Si l'une de ces deux suppositions ne se réalise pas, soit qu'on ait directement filtré le précipité, soit qu'on l'ait filtré, un peu lavé, redissous dans l'acide chlorhydrique et reprécipité par l'acétate d'ammoniaque, on ne peut plus le peser de suite et le regarder comme Fe^2O^3 , PhO^3 , car il peut renfermer dans ce cas du protoxyde de manganèse, et de l'alumine ou, si le liquide filtré est rouge, du phosphate basique de peroxyde de fer. S'il n'y a que ce dernier, on chauffe au rouge et l'on pèse le précipité, on le redissout dans l'acide chlorhydrique, on dose le *peroxyde de fer* dans la dissolution suivant la page 350. g. β., et par différence on a l'*acide phosphorique* auquel il est combiné.

Mais s'il y a en outre dans le précipité du manganèse et peut-être aussi de l'alumine, on le dissout encore dans l'acide chlorhydrique, on précipite comme il est dit à la page 350. g. β., le *fer* et le *manganèse*, que l'on séparera d'après la page 489 [82]. On évapore le liquide filtré dans une capsule en platine en ajoutant du carbonate de soude pur jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque : on met alors un peu de salpêtre, on évapore à siccité, on fait fondre, on humecte avec de l'eau, on fait passer dans un petit verre de Bohême, on ajoute de l'acide chlorhydrique, on chauffe et l'on filtre. On verse maintenant de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline. Si cela ne produit pas de précipité, c'est qu'il n'y a pas d'alumine. Dans ce cas, on évapore à plusieurs reprises avec de l'acide azotique au bain-marie

et l'on dose l'*acide phosphorique* avec la liqueur molybdique (page 240. β.). Si par exception l'ammoniaque avait produit plus haut un précipité, on ajouterait de l'*acide azotique* jusqu'à ce qu'il fût redissous, on évaporerait de même plusieurs fois avec de l'*acide azotique*, on doserait l'*acide phosphorique* avec l'*acide molybdique*, on précipiterait celui-ci dans le liquide filtré avec l'*hydrogène sulfuré*, on filtrerait et dans le liquide filtré on déterminerait l'alumine d'après la page 205. a.

Si la dissolution chlorhydrique de la masse fondue donne un précipité avec l'ammoniaque, si par conséquent elle renferme de l'alumine, et si dès lors on veut éviter la précipitation toujours ennuyeuse de l'*acide molybdique*, on dose l'alumine dans la dissolution chlorhydrique de la masse fondue sous forme de *phosphate d'alumine*, en ajoutant au liquide un peu de phosphate de soude, puis de l'ammoniaque et enfin de l'*acide acétique* jusqu'à ce que ce dernier domine. On filtre pour avoir le précipité formé, on le lave, on le sèche, on le chauffe au rouge, on le pèse et on calcule d'après la formule Al^3O^5 , PhO^5 . Pour avoir l'*acide phosphorique* on prend alors les derniers 50 c. c. de la dissolution séparée par filtration avec l'*acide silicique*, etc., et l'on opère suivant la page 1127. α.

Dans le liquide acidifié par l'*acide acétique* et séparé par filtration du phosphate de peroxyde de fer, etc., on dose la *chaux* et la *magnésie* et le reste de *fer* et de *manganèse* (*) s'il y en a encore. A cet effet, s'il le faut, on précipite le peroxyde de fer par l'ammoniaque ou bien le fer et le manganèse (qu'il faudra séparer suivant la page 489 [82]) par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque et enfin on dose la *chaux* et la *magnésie* d'après la page 471 [56], éventuellement après avoir détruit le sulfhydrate d'ammoniaque dans le liquide filtré en l'évaporant avec de l'*acide chlorhydrique* et en filtrant.

bb. Dosage de l'*acide sulfurique*.

On précipite le liquide b. avec le chlorure de baryum et l'on opère avec le précipité suivant le § 132. 1.

cc. Dosage des alcalis.

Au liquide c. on ajoute juste assez de chlorure de baryum pour précipiter tout l'*acide sulfurique* dosé en bb., on évapore la plus grande partie de l'*acide libre* au bain-marie, on ajoute un léger excès de lait de *chaux pure*, on chauffe assez longtemps au bain-marie et on filtre. De cette façon on élimine tout l'*acide sulfurique*, tout l'*acide phosphorique*, le peroxyde de fer, le protoxyde de manganèse et la *magnésie*. On lave le précipité jusqu'à ce que l'eau de lavage ne trouble plus l'*azotate d'argent*; dans le liquide on précipite l'excès de *chaux* par l'ammoniaque additionnée de carbonate d'ammoniaque, on laisse déposer, on filtre, on évapore à siccité dans une capsule de platine, on chauffe au rouge, on précipite une seconde fois et, s'il le faut, une troisième avec l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque

(*) Je n'ai pas parlé du cas bien rare où le liquide contiendrait encore de l'alumine. Si cela se présentait par hasard, on la précipiterait avec l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque et alors il faudrait la séparer du fer ou du manganèse d'après le § 132.

(jusqu'à ce que la dissolution du résidu de la calcination ne soit plus troublée par ces réactifs), on évapore, on chauffe légèrement au rouge, on pèse les chlorures alcalins qui restent, et s'il y a de la soude avec de la potasse, on les sépare d'après la page 459. [1]

N. B. Si la quantité de cendres est faible, on peut ne partager qu'en deux portions le liquide séparé par filtration de la silice, et dans ce cas on dose l'acide sulfurique et les alcalis dans le même essai. On précipite d'abord l'acide sulfurique en évitant de mettre un excès de chlorure de baryum, puis on achève suivant cc.

BB. Dosage de l'acide carbonique, du chlore et du soufre qui se trouve éventuellement sous la forme de sulfure métallique.

1. *L'analyse qualitative a démontré l'absence de sulfures métalliques dans les cendres :*

On traite une seconde portion des cendres suivant la page 575 bb. ou la page 378 pour doser l'acide carbonique. On filtre le contenu du petit ballon dans lequel on a fait la dissolution avec de l'acide azotique et l'on précipite le chlore avec l'azotate d'argent suivant le § 286 (voir la fin).

2. *L'analyse qualitative a démontré la présence de sulfures métalliques dans les cendres :* On traite une seconde portion des cendres pour doser l'acide sulfhydrique (et en même temps le soufre qui se trouve à l'état de sulfure métallique) qui se développe quand on traite par de l'acide chlorhydrique, et l'acide carbonique d'après d., page 852). Si ce dosage de l'acide sulfhydrique doit être rigoureux, il convient d'opérer dans une atmosphère d'hydrogène (page 957, a). Pour doser le chlore on fait bouillir une troisième portion de cendres avec de l'eau, on filtre, on ajoute au liquide filtré un excès d'azotate d'argent. La partie des cendres insoluble dans l'eau est traitée par de l'acide azotique étendu, filtrée et ajoutée à la solution déjà traitée par de l'azotate d'argent; on laisse reposer à l'abri de la lumière et on recueille sur filtre le précipité de chlorure et de sulfure d'argent, on le lave, on le traite par une solution d'ammoniaque pour dissoudre le chlorure, on filtre, enfin on acidule par de l'acide azotique et on dose le chlorure d'argent ainsi purifié suivant a, p. 395).

N. B. Si l'on n'avait que très peu de cendres, on pourrait tout doser dans un seul essai. On cherche d'abord l'acide carbonique comme en BB; on filtre à travers un filtre pesé : dans le liquide, on dose le chlore avec l'azotate d'argent, on élimine l'excès d'argent avec l'acide chlorhydrique, on réunit le liquide au contenu du premier filtre, en étalant celui-ci sur une lame de verre et en enlevant les parcelles de substances avec la fiole à jet, puis on achève comme en AA. A la fin on réunit sur le filtre lavé et séché le sable, le charbon et la silice.

β. Cendres attaquables par l'acide chlorhydrique, dans lesquelles il y a encore de l'acide phosphorique outre celui combiné au fer.

§ 287.

On prend deux portions des cendres (*), une plus grande AA, une plus petite BB. Dans BB, on dose l'acide carbonique et le chlore comme au § 286, et dans AA, tous les autres éléments. Si l'on avait moins de matières, on pourrait tout déterminer dans une seule portion (voir § 286, à la fin, N. B.).

On traite AA par l'acide chlorhydrique et l'on sépare la silice, le sable et le charbon comme au § 286. Avec la solution chlorhydrique on fait 300 C.C. que l'on partage en deux parties *aa* de 100 C.C. et *bb* de 200.

Dans *aa* on dose d'abord l'acide sulfurique, en ajoutant du chlorure de baryum en moindre excès possible; puis on verse du perchlorure de fer jusqu'à ce que la liqueur ait une teinte jaune; on chasse par évaporation au bain-marie la plus grande partie de l'acide libre, on étend d'eau et l'on ajoute au liquide un lait de chaux pure jusqu'à ce que la solution possède une réaction alcaline, on chauffe jusqu'à l'ébullition et on filtre. Le précipité est lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage n'accusent plus de chlore, on élimine dans le liquide la chaux et la baryte en excès au moyen du carbonate d'ammoniaque et on opère pour la détermination des alcalis comme au § 286.

A *bb* on ajoute de l'ammoniaque en excès, puis de l'acide acétique jusqu'à ce que les phosphates alcalino-terreux, d'abord précipités, soient de nouveau dissous.

Le précipité, qui est principalement constitué par du phosphate de fer, mais qui peut encore contenir de l'oxyde de manganèse, dans certains cas rares de l'alumine, et quand il est très volumineux, de petites portions de phosphates alcalins terreux, est traité comme il est dit à la page 1124, *aa*. On partage le liquide filtré en deux parties α et β . Dans l'une (α) on dose l'acide phosphorique, dans l'autre (β) la chaux et la magnésie.

α . Pour ce dosage on évapore la solution à plusieurs reprises au bain-marie avec de l'acide azotique jusqu'à siccité, on reprend le résidu avec de l'acide azotique et on dose l'acide phosphorique d'après la méthode molybdique, page 340, β . J'ai remarqué qu'après avoir dissous le phosphomolybdate d'ammoniaque dans l'ammoniaque et après neutralisation de celle-ci par de l'acide chlorhydrique, il est utile d'ajouter de nouveau une certaine quantité d'ammoniaque (4 à 6 C.C.), puis on ajoute la mixture magnésienne goutte à goutte, et finalement une nouvelle quantité d'ammoniaque jusqu'à ce que le volume de celle-ci ait atteint le quart du volume primitif. — En opérant de la sorte, on est sûr d'avoir des résultats

(*) Si les cendres renferment exceptionnellement des sulfures métalliques, il est nécessaire de prendre trois portions, parce que l'analyse, en ce qui concerne la détermination du chlore, de l'acide carbonique et de l'acide sulfurique doit être conduite suivant BB 2., page 1126.

exacts, que les cendres contiennent des ortho-ou des pyrophosphates.

β. Pour le dosage de la *chaux* et de la *magnésie* en β, on opère d'après la page 472 (57). Les cendres contiennent-elles une quantité de magnésie dosable, il faut avoir soin de l'éliminer de la portion β dans laquelle on veut doser la chaux et la magnésie, car elle se précipiterait avec l'une ou avec l'autre. — On traite la solution β, acidulée avec de l'acide acétique (et qui renferme en outre des acétates alcalins) par du chlore ou du brome, tout en chauffant vers 50 à 60°, on sépare par filtration l'hydrate de peroxyde de manganèse, on lave le précipité, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on le précipite et on le dose à l'état de sulfure. Le liquide filtré qui renferme encore des traces de terres alcalines (page 483, α) est évaporé avec de l'acide chlorhydrique, filtré et ajouté à celui duquel on a séparé l'hydrate de peroxyde de manganèse. On dose dans ce liquide la chaux et la magnésie comme il a été dit plus haut.

Parmi les nombreux traitements qu'on pourrait faire subir au liquide β, s'il ne renferme pas de manganèse, je rappellerai encore le suivant. Après avoir séparé le phosphate de fer, on précipite d'abord la chaux par le phosphate d'ammoniaque dans la solution acétique page 472 (57). On fait deux parts égales avec le liquide filtré: dans l'une on dose la magnésie avec l'ammoniaque et le phosphate de soude ou d'ammoniaque, dans l'autre, après addition d'acide azotique et évaporation, l'acide phosphorique avec l'ammoniaque et le sel ammoniac additionné de chlorure de magnésium.

γ. Cendres non attaques par l'acide chlorhydrique.

§ 288.

On trouve rarement de l'acide carbonique dans de pareilles cendres: si cependant il y en avait, on le doserait suivant le § 286, ainsi que le chlore. Quant au dosage des autres éléments, il faut le faire précéder d'une désagrégation qu'on peut opérer de plusieurs façons.

1. On peut, ainsi que *Will* et moi l'avons indiqué les premiers, évaporer les cendres à siccité avec une lessive de soude pure dans une capsule en platine ou en argent. (L'expérience montre que de cette façon on désagrège complètement les combinaisons siliceuses des cendres, sans attaquer le sable mélangé, ou tout au plus en le modifiant fort peu. — A la fin il ne faut pas pousser la température au point de faire fondre la masse.) — On reprend le résidu par l'acide chlorhydrique étendu, on évapore, on traite de nouveau par l'acide chlorhydrique et on opère avec le résidu insoluble (silice, charbon et sable) comme plus haut, § 286. AA. 1., et avec la dissolution comme au § 286. AA. 2. ou § 287 AA. Bien entendu qu'on ne pourra pas doser les alcalis dans ce liquide, mais qu'il faudra, pour déterminer ces éléments, opérer sur une portion nouvelle, qu'on fondra avec de l'hydrate de baryte ou qu'on désagrègera par l'acide fluorhydrique.

2. *Way* et *Ogston* (*) mélangent les cendres exemptes de sable avec un

(*) *Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England*, VIII, part. 1. — *Jahresber. v. Liebig u. Kopp*, 1849, 600.

poids égal d'azotate de baryte, et projettent par portions dans un grand creuset de platine. Par là les cendres sont rendues facilement décomposables par l'acide chlorhydrique, et deviennent tout à fait blanches si elles renferment du charbon. La silice est éliminée comme au § 286, AA. 1, et l'on tient compte du sulfate de baryte qu'elle pourrait renfermer et qu'il faudra déterminer. On prend une portion de la dissolution chlorhydrique pour le dosage des alcalis (§ 286. AA. 2. cc); on précipite le reste avec un léger excès d'acide sulfurique (on calcule d'après le poids de sulfate de baryte obtenu la petite quantité de sulfate de chaux qu'il a entraînée, car on a pesé l'azotate de baryte employé) : on partage le liquide filtré en deux parties, pour doser dans l'une le phosphate de fer, la chaux et la magnésie (§ 287), et dans l'autre l'acide phosphorique d'après le § 134. d. α.

En ce qui concerne d'autres méthodes d'analyse de cendres de plantes en général et de cendres particulières, je citerai encore les travaux de E. Reichardt (*), R. W. Bunsen (**), J. König (***) et R. Ulbricht (*Analyse des cendres des moûts et des vins*) (****).

B. MÉTHODES COMPLÉMENTAIRES POUR DÉTERMINER CERTAINES SUBSTANCES INORGANIQUES QUI SE TROUVENT DANS LES PLANTES.

§ 289.

Il résulte de ce qui a été dit au commencement du § 284, que l'analyse des cendres d'une plante ou d'une partie de plante, analyse qui peut avoir de l'intérêt pour soi, nous apprend la composition des cendres, mais non pas la teneur des plantes ou des parties des plantes en éléments, éléments qui, comme le chlore, le soufre, et dans bien des cas le phosphore, peuvent se perdre dans le cours d'une incinération.

S'agit-il de déterminer ces éléments dans les plantes ou les parties des plantes, il convient d'employer les analyses complémentaires suivantes.

1. Détermination du chlore.

On imprègne 10 gr. de la plante ou des parties de plante, préalablement divisées, avec une solution d'environ 1 gramme de carbonate de soude, et on dessèche. On incinère ensuite le tout dans une capsule de platine en chauffant modérément et pendant longtemps; si on ne dépasse pas le rouge, il ne se volatilise pas de chlorure alcalin. Dès qu'on ne remarque plus de particules de charbon incandescent, on humecte les cendres (qui contiennent toujours encore un peu de charbon) avec de l'eau, on les broie, on les épuise avec de l'eau bouillante et on filtre.

(*) *Arch. d. Pharm.* [2], CXXXII, 88. — *Jahresber. v. H. Will*, 1867, 831.

(**) *Ann. d. Oenologie*, 1, 5. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 285.

(***) *Landwirtschaftl. Versuchsstationen*, X, 396. — *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, IX, 238.

(****) *Landwirtschaftl. Versuchsstationen*, XXV, 599.

Après avoir lavé le filtre, on l'introduit dans la capsule de platine contenant le restant du résidu insoluble des cendres, et après l'avoir séché et incinéré complètement, on traite le résidu par de l'acide azotique étendu et froid, on filtre, on ajoute le liquide à la solution filtrée plus haut, on introduit, s'il est besoin, une nouvelle quantité d'acide azotique jusqu'à excès; enfin on dose dans la solution le chlore à l'état de chlorure d'argent suivant p. 395 a. (*Beaghel v. Adlerskron*) (*). On indiquera plus loin en 3, une autre méthode de dosage du chlore.

2. Dosage du soufre,

avec lequel on peut, s'il est nécessaire, combiner celui du phosphore.

a. Méthode de W. Knop et R. Arendt (**).

On traite les parties de plantes découpées (environ 4 à 5 gr.) par de l'acide azotique très concentré; on évapore à sec au bain-marie, on humecte de nouveau avec de l'acide azotique, on évapore de même, mais non pas jusqu'à siccité complète; on ajoute un peu d'eau, puis 2 à 3 gr. de carbonate de soude pur et exempt d'eau (celui-ci doit neutraliser tout l'acide libre), enfin on dessèche en ayant soin de remuer la masse. On humecte avec de l'eau la masse se détache ainsi facilement de la capsule, on ajoute une nouvelle quantité d'eau, de façon que le tout prenne une consistance de bouillie claire, on introduit 20 à 25 gr. de carbonate de soude pulvérisé et sec, et après avoir bien mélangé le tout, on sèche et on pulvérise la masse en une poudre fine; enfin on lave la capsule, préalablement humectée avec de la vapeur d'eau, avec du carbonate de soude sec. La poudre est ensuite chauffée à la lampe à alcool, par petites portions, dans une capsule d'argent ou de platine, jusqu'à ce que la masse, qui ne doit pas être amenée à fusion, soit complètement blanche. Si l'on n'atteint pas ce but, on pulvérise de nouveau la substance, en y introduisant quelques décigrammes de salpêtre et on chauffe à nouveau.

On traite finalement la masse par l'eau, on sursature avec de l'acide chlorhydrique et, après avoir séparé la silice, on précipite de la solution acide l'acide sulfurique par du chlorure de baryum, et on calcule, d'après le sulfate de baryte purifié obtenu, le soufre suivant page 329. S'agit-il de doser dans la solution filtrée l'acide phosphorique, on peut employer, suivant Knop, la méthode à l'urane, après avoir réduit au préalable la petite quantité de chlorure ferrique au moyen du chlorure d'uranium (page 344, b.).

D'autres méthodes, signalées aux § 188 et 189, peuvent aussi être employées pour le dosage du soufre et du phosphore dans les substances organiques, et parmi elles il convient de rappeler avant tout celle de Liebig (§ 188, 1). La matière fondue est reprise par l'eau; la solution sursaturée

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, XII, 395.

(**) Voir R. Arendt. *Le développement des plantes fibreuses* (communication privée de M. D. G. Brügelmann).

par de l'acide chlorhydrique est filtrée et l'acide sulfurique est précipité par du chlorure de baryum. S'agit-il de doser aussi l'acide phosphorique, on pourra employer, indépendamment de la méthode désignée en a., celle qui consiste à presque neutraliser le liquide, duquel on a séparé le sulfate de baryte, par du carbonate de soude, à ajouter un peu de perchlorure de fer et finalement un léger excès de carbonate de baryte. On filtre après repos, on lave le précipité contenant tout l'acide phosphorique, et après l'avoir dissous dans l'acide azotique, on y dose l'acide phosphorique d'après la méthode molybdique (page 340, β).

5. Dosage de l'acide sulfurique et éventuellement du chlore contenus dans les plantes.

S'agit-il de décider la question de savoir quelle part du soufre trouvé en 2. revient à l'acide sulfurique contenu dans la plante, on épuise celle-ci par de l'eau acidulée avec de l'acide azotique, comme l'a déjà recommandé *Caillat* (voir Remarque, page 1114). *E. Wolff* (*) recommande à cet effet l'emploi d'un tube en verre de 0^m,60 de long sur 1,5 à 2 cent. de diamètre et effilé à l'une de ses extrémités. La partie effilée et ouverte de ce tube communique avec un petit tube en verre par l'intermédiaire d'un tube en caoutchouc muni d'une pince. On introduit dans la partie rétrécie du tube un tampon de coton bouilli avec une solution étendue d'acide azotique, puis environ 10 gr. de substance végétale, finement divisée; enfin on remplit l'appareil fermé par la pince, avec un mélange de 20 parties d'eau et de 1 partie d'acide azotique de densité 1,2. Au bout de quelques heures on soutire un peu du liquide, de façon à permettre à une nouvelle couche d'acide étendu d'être en contact avec la substance. On remplit de nouveau le tube et on continue ainsi jusqu'à ce qu'une partie du liquide écoulé n'accuse plus qu'un faible louche opalin après addition d'azotate d'argent. Si l'on n'a à doser dans le liquide que l'acide sulfurique, il vaut mieux réduire le liquide au bain-marie, étendre ensuite le produit réduit d'eau, précipiter par du chlorure de baryum et purifier le sulfate de baryte suivant page 350. Mais doit-on doser dans le liquide le chlore, on y ajoutera d'abord de l'azotate d'argent, puis on séparera par filtration le chlorure d'argent (contenant de la matière organique). On élimine ensuite au moyen d'acide chlorhydrique l'excès d'azotate d'argent; on évapore le liquide filtré jusqu'à ce que la majeure partie de l'acide soit chassée, on étend d'eau et on dose l'acide sulfurique comme ci-dessus. Le chlorure d'argent souillé de matière organique est, après lavage, dissous dans l'ammoniaque, puis la solution est additionnée de carbonate de soude, évaporée, le résidu chauffé jusqu'à fusion, puis repris par l'eau; la solution est acidulée par de l'acide azotique, puis précipitée par de l'azotate d'argent, on dose le chlorure d'argent suivant page 395, a. Ces sortes de dosage du chlore et de l'acide sulfurique ne fournissent néanmoins pas des résultats bien rigoureux, les substances végétales se laissant difficilement épuiser en totalité par de l'eau acidulée par de l'acide azotique.

(*) Instruction pour la détermination chimique des principaux éléments qui ont rapport à l'agronomie, 3^e édit., p. 167.

C. REPRÉSENTATION DES RÉSULTATS.

§ 290.

Comme d'après la composition des cendres on ne peut rien conclure de certain sur la manière dont les bases et les acides sont unis dans le végétal, ce qu'il y a de plus rationnel est d'indiquer isolément les bases et les acides en centièmes et en poids. Seulement pour le chlore, on se rappellera qu'il faut le regarder comme étant à l'état de chlorure de sodium et, s'il n'y a pas assez de sodium, à l'état de chlorure de potassium; puis on calculera le sodium uni au chlore en soude que l'on retranchera de la quantité totale trouvée. Si l'on ne faisait pas cela, on aurait toujours un excès dans les analyses, car on n'indiquerait pas le chlorure de sodium des cendres comme chlore et comme sodium, mais comme chlore et soude. Dans toutes les cendres renfermant des carbonates alcalino-terreux, le manganèse existe à l'état d'oxyde salin, autrement on le considérera comme protoxyde.

Si l'on indique les résultats tels qu'on les a trouvés, ils ne sont pas comparables avec d'autres, car on aura fait entrer des éléments purement accidentels tels que le charbon et le sable. Il faudra donc, pour que les analyses soient comparables, ne pas tenir compte de ces principes non essentiels, et calculer la composition en centièmes en n'y comprenant que les éléments réellement propres à la cendre.

S'il faut caractériser une cendre comme cendre (par exemple la cendre de bois, qui doit servir comme engrais ou pour la préparation de la potasse), l'acide carbonique, bien qu'il ne provienne pas de la substance organique de la plante, doit être représenté. La simple énumération des éléments contenus dans les cendres ne suffit pas pour savoir la nature des substances inorganiques que la plante enlève au sol (voir page 1114); il faut ajouter les résultats fournis par les analyses complémentaires et ramener les nombres à 100 parties de la substance végétale sèche.

Les déterminations complémentaires fournissent les quantités de chlore, de soufre et éventuellement de phosphore, tandis que les analyses des cendres donnent tous les autres éléments. Dans cette énumération on fait abstraction de l'acide carbonique.

Autrefois on déterminait la quantité totale des cendres fournies par l'incinération d'une petite partie pesée d'une portion d'un végétal desséché avec soin, ensuite on brûlait une plus grande quantité non pesée et moins soigneusement desséchée de la plante, afin d'avoir la quantité de matières suffisante pour faire l'analyse. Celle-ci achevée, par un calcul simple on ramenait le tout au poids du végétal. Si, par exemple, des grains de froment donnaient 3 pour 100 de cendres, et si celles-ci renfermaient 5 pour 100 d'acide phosphorique, on en concluait que sur 100 parties de grains il y avait 1,5 d'acide phosphorique, etc.

Cette méthode sans doute est fort commode, mais il faut faire attention qu'elle ne donnera pas toujours des résultats exacts, car la quantité totale des cendres, pour les raisons citées au § 284, n'est pas constante : elle varie entre certaines limites suivant la durée, l'intensité et le mode de

calcination. Dès lors, comme on ne peut pas être certain que la petite portion pesée pour connaître la proportion des cendres est identique en composition et en quantité à la portion plus grande servant à l'analyse, il vaut mieux, chaque fois, prendre d'une part le poids total de la substance qu'on incinérera, et de l'autre le poids total des cendres obtenues et qu'on analysera, ainsi que je l'ai indiqué dans la méthode. On peut encore avoir des résultats exacts d'une autre façon. On incinère un poids quelconque, assez grand et non pesé, du végétal pour avoir des cendres que l'on analyse et dans lesquelles on fixe exactement le rapport des éléments. Ensuite on incinère une moindre portion de la plante séchée à 100° et pesée; dans ces dernières cendres on dose un des éléments dont la proportion ne dépend pas du mode d'incinération, par exemple de la chaux; alors on connaît le rapport entre cet élément et le poids de la plante d'une part, et de l'autre le rapport entre le même élément et les autres principes composant les cendres. On peut facilement calculer le rapport des autres éléments à la substance incinérée.

IV. ANALYSE DES TERRES^(*).

§ 291.

Abstraction faite de l'influence du climat, la fertilité d'une terre dépend de sa composition chimique et de ses propriétés mécaniques et physiques. La nature chimique n'est pas caractérisée seulement par la nature et le rapport des éléments qui composent le sol, mais encore par leur solubilité et par la manière dont ils sont combinés.

Si donc une analyse doit éclairer sur la fertilité du sol, elle doit autant que possible tenir compte de toutes ces particularités. Je dis autant que possible, parce qu'il est bien certain que d'une part nous ne pouvons pas dans les laboratoires faire agir les dissolvants comme ils agissent dans la nature; et d'un autre côté les recherches physico-chimiques ne nous permettent pas de tirer des conclusions suffisantes sur l'influence du mode de combinaison des corps dans le sol, influence qui se dévoile par exemple dans ce fait, qu'un terrain non encore cultivé, bien que contenant déjà les principes nécessaires à la nutrition d'une espèce particulière de plante, ne pourra pas la nourrir, tandis qu'il permettra le développement d'espèces différentes qui exigent les mêmes principes et même d'autres encore. La combinaison des éléments est donc une résistance qui s'oppose à ce que le sol livre certaines substances aux végétaux, résistance que des espèces peuvent surmonter, mais que d'autres ne peuvent vaincre et que la culture cependant diminue, ainsi que le prouve l'expérience.

Pour répondre au but de cet ouvrage, j'exposerai avec tous les détails nécessaires les procédés d'analyse chimique et mécanique du sol; mais

(*) Voir *Traité complet d'analyse chimique par J. Pictet*, trad. française par L. Gautier, 1834, chap. Engrais commerciaux

quant à l'étude de ses propriétés physiques les plus importantes, je renvoie aux traités de chimie agricole et aux nombreux mémoires publiés sur ce sujet (*).

A. CHOIX DE L'ÉCHANTILLON.

§ 292.

On peut regarder comme sol agraire la couche superficielle qui est traversée par la charrue jusqu'à une profondeur de 30 centimètres et comme sous-sol la couche qui s'étend au-dessous jusqu'à 60 centimètres. S'il faut étudier soit l'un, soit l'autre en une place déterminée, on creuse un trou rectangulaire de 50 à 50 centimètres carrés, à parois verticales et dont le fond sera autant que possible horizontal; sur l'une des parois on détache une bande *verticale* ayant partout la même épaisseur. On opérera de même avec le sous-sol. Si la terre analysée doit représenter la composition moyenne d'un champ, on prend de ces échantillons en divers points et on les mélange bien intimement. — On laisse dessécher le tout à l'air : cela se fait facilement en été en mettant la terre au grenier dans une caisse plate; en hiver, on la place dans une étuve dont la température est de 30 à 50°.

Pour une analyse complète, il faut prendre environ 5 kilogrammes de terre.

B. ANALYSE MÉCANIQUE.

§ 293.

1. On pèse toute la terre séchée à l'air, on enlève les *cailloux* et les *pierres* et, après les avoir brossés, on les pèse.

2. On dépose la terre dans un tamis dont les trous ont 3 millimètres, et tant qu'il passe quelque chose, on recueille la partie tamisée. On concasse sous une faible pression, dans un mortier avec un pilon en bois, les morceaux plus gros, et on tamise de nouveau. On conserve avec soin la terre tamisée. On pose maintenant le tamis dans une capsule, on y verse de l'eau (**) de façon à couvrir le contenu; on abandonne le tout pendant longtemps et ensuite on remue avec la main ou à l'aide d'un pinceau, jusqu'à ce que toute l'argile soit détachée des petits cailloux. A la fin on lave ceux-ci avec de l'eau, on jette le résidu du tamis dans une capsule, on le sèche à 125° et on le pèse. On a ainsi le *gravier*. Si, après l'avoir bien desséché, on le chauffe au rouge, la perte de poids donnera la quantité de matière organique qu'il fournit, en admettant qu'il soit formé de pierres ou de débris de roches qui ne peuvent pas perdre d'éléments minéraux au rouge. On laisse dessécher lentement, à la fin de 30 à 50°, le contenu de la capsule dans laquelle se trouve la terre enlevée par l'eau au gravier, on mélange bien uniformément ce résidu à la terre tamisée, on abandonne

(*) Voir Bolley et Kopp, *Manuel d'essais chimiques*, trad. Gautier, p. 508.

(**) Pour toutes les opérations il faut employer de l'eau distillée, voy. p. 1137, note 1.

à la température moyenne et pendant quelques jours le tout étalé en couche mince dans un lieu sans poussière, et l'on conserve dans un flacon bien bouché cette *terre fine séchée à l'air* (comme l'appelle *E. Wolff*).

Je dois cependant faire remarquer que l'expression de « terre fine », qui évidemment ne peut pas être fixée par voie scientifique, mais seulement par une convention, n'a pas jusqu'ici été déterminée d'une manière précise. Tandis que, par exemple, suivant la proposition de *E. Wolff*, qui a été adoptée par un grand nombre d'autres chimistes agriculteurs, on nomme terre fine la partie de la terre qui passe à travers un tamis avec trous de 3 millimètres, d'autres choisissent 2 millimètres et, la plupart, des tamis encore beaucoup plus fins pour obtenir la *terre fine*; c'est ainsi que *Heiden* et *Grandeau* (*) adoptent 1 millimètre, *E. Dietrich* (**) 0,66 millimètre, *A. Müller* (***) et *Knop* (****) 0,2 à 0,3 millimètre. — Il est par suite aisé de comprendre que la comparaison des analyses de terre fine sans autre désignation ne peut conduire qu'à des résultats tout à fait erronés, car les analyses ne sont comparables que si elles se rapportent à une terre fine préparée de la même manière.

Dans les pages suivantes je veux toujours parler de la terre fine suivant la désignation de *Wolff*; cependant les méthodes analytiques qui seront décrites s'adaptent naturellement à toutes autres terres fines.

3. Pour la *séparation mécanique des éléments de la terre fine séchée à l'air* on a proposé et employé des méthodes très différentes. Plusieurs chimistes agriculteurs recommandent de passer immédiatement à la lévigation et, à l'aide de tamis à mailles de grandeurs différentes, de séparer le sable isolé des particules lévigables les plus fines en sables de différentes finesse, d'autres emploient d'abord ces tamis et ne séparent que les particules passées à travers le plus fin à l'aide d'appareils à lévigation. Mais pour la séparation par tamisage on a recommandé des tamis à mailles de grandeurs différentes, et pour la lévigation les uns préfèrent les appareils laveurs, les autres les appareils à sédimentation. Il est par suite évident que les résultats obtenus d'après différentes méthodes ne peuvent pas être exactement concordants. Si par cela même il est déjà difficile de comparer les résultats obtenus, la difficulté est encore augmentée par cette circonstance que l'on a donné des noms différents aux sables de finesse différente: sable graveleux, sable grossier, sable fin, sable argileux ou gravier fin, sable perlé, sable grossier, sable fin et gravier grossier, gravier moyen, gravier fin, etc.

Mais il existe encore bien d'autres raisons qui font que lors de la séparation mécanique des éléments d'une terre fine on peut obtenir des résultats qui ne concordent pas du tout, et que notamment on trouve la quantité de l'argile trop et souvent beaucoup trop élevée. La source d'erreur la plus importante provient plutôt de ce que toutes les analyses par lévigation effectuées à la manière ordinaire fournissent l'argile con-

(*) *Analyse chimique appliquée à l'agriculture.*

(**) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, V, 298.

(***) *Ibid.*, V, 445.

(****) Suivant *A. Mayer*, les plus grosses particules de la terre fine de *Knop* ont 0,3 mm. de diamètre.

tenue dans la terre non pas à l'état pur, mais mélangée avec du sable fin et, dans certaines circonstances, avec du carbonate de chaux très divisé (*Schlæsing* (*), *Grandeau* (**), *F. Sestini* (***), *N. Pellegrini* (****)).

Je ne puis pas évidemment exposer ici toutes les méthodes d'analyse mécanique qui ont été proposées, et je me contenterai de décrire dans les pages suivantes :

a. Une des meilleures méthodes purement mécaniques, celle de *E. Wolff* (*****), un peu modifiée par *W. Knop*.

b. La méthode de *Schlæsing*, qui combine la séparation mécanique avec la préparation chimique préliminaire, et qui, d'après les résultats obtenus jusqu'à ce jour, donne seule exactement l'argile contenue dans la terre.

a. MÉTHODE MÉCANIQUE PURE.

§ 294.

Parmi les différentes méthodes proposées, je décrirai ici celle de *Wolff*, modifiée par *Knop*, parce que à l'aide de moyens très simples elle fournit des résultats aussi bons que ceux que l'on peut attendre d'une méthode mécanique pure. Relativement aux autres méthodes, je renvoie aux traités et aux mémoires de chimie agricole (*****).

On fait bouillir 50 grammes de la terre fine séchée à l'air avec de l'eau distillée, on les verse dans un tamis de laiton dont les trous ont 1 millimètre de diamètre et qui a été placé dans une capsule avec de l'eau de façon que son contenu soit couvert, et l'on opère comme il a été indiqué plus haut, afin de séparer les éléments plus gros que 1 millimètre de ceux qui sont plus fins. On procède ensuite de la même manière avec ces derniers en employant un tamis avec trous de 0,5 millimètre, puis un autre tamis avec trous de 0,25 millimètre. On traite les particules restées sur le tamis comme il a été dit plus haut pour le gravier. Si l'on a à faire de nombreuses analyses de terre, on peut employer avec avantage des appareils à lévigation avec tamis, dans lesquels les tamis de finesses différentes s'adaptent les uns dans les autres, de façon à former un système suspendu dans un vase cylindrique en verre large et profond contenant de l'eau. Les tamis, dont le contenu est maintenu en mouvement par des brosses rotatives, fonctionnent alors simultanément et le travail se trouve par suite de beaucoup accéléré.

(*) *Comptes rendus*, LXXVIII, 1276.

(**) *Loc. cit.*

(***) *Landwirthschaftl. Versuchsstat.*, XXV, 47.

(****) *Ibid.*, XXV, 48.

(*****) *Anleitung zur chem. Untersuchung landwirthschaftlich wichtiger Stoffe*.

{*****} Parmi les appareils à lévigation qui appartiennent à la catégorie des *appareils laveurs*, j'ai déjà indiqué précédemment (p. 868) ceux de Schulze et de Schöne. D'autres appareils de la même catégorie ont été proposés par Nöbel (in *Zeitschr. f. anal. Chem.*, III, 90), E. Dietrich (*Ibid.*, V, 293) et Al. Müller (*Ibid.*, XVI, 85). De légères modifications de l'appareil de Schöne ont été indiquées par E. Heiden et par C. Holthof (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXV, 54). D'autres appareils à sédimentation ont été construits par Knop, J. Kühn, R. Deetz (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, XV, 428).

La séparation ultérieure de la partie passée à travers le tamis le plus fin en sable fin et particules lévignables les plus fines (nommées *poussière* par *E. Wolff*) est effectuée à l'aide d'un flacon de 1 litre au moins de capacité et d'environ 20 centimètres de hauteur, dans le col duquel on fixe, à l'aide d'un bouchon percé, un siphon, dont la courte branche descendant jusqu'au fond du flacon est recourbée par en haut à son extrémité inférieure. On introduit dans ce flacon la masse passée à travers le tamis le plus fin, on verse ensuite de l'eau distillée (*) jusqu'à une hauteur de 18 centimètres environ, on agite bien, on attend un certain temps, on place le siphon, et on sépare le liquide trouble du dépôt, on reverse de l'eau distillée, on agite, on laisse reposer, on décante de nouveau, etc. *Wolff* recommande d'attendre, entre l'agitation et la décantation, d'abord 1 heure, puis une demi-heure, ensuite un quart d'heure et enfin 5 minutes seulement, et de répéter trois fois l'opération dans chacun de ces intervalles. Finalement, on fait tomber le sable fin dans une capsule à l'aide de la fiole à jet et on le traite comme les autres sables.

Pour obtenir et doser les particules lévignables les plus fines, on chauffe les eaux troubles réunies dans une capsule, jusqu'à ce qu'elles se soient complètement éclaircies, on décante ensuite le liquide clair aussi complètement que possible à l'aide d'un siphon, on fait tomber le précipité dans une capsule en porcelaine, où on le dessèche, on met le résidu dans une capsule en platine ou dans un creuset en porcelaine, on le dessèche à 125°, on le pèse, on le calcine au contact de l'air et on le pèse de nouveau.

Pour hâter la séparation des particules les plus fines, *A. Müller* (**) a recommandé d'ajouter du savon d'ammoniaque, et *Fr. Schülze* du carbonate d'ammonium. Mais, suivant *E. Laufer* (***), les deux méthodes ne donnent pas des résultats favorables, tandis que, d'après lui, le chauffage de l'eau de lévigation favorise beaucoup la clarification. Voyez cependant l'objection de *A. Müller* (****).

En ajoutant les éléments déterminés comme il vient d'être dit de la terre fine séchée à l'air et en les calculant en centièmes, on n'obtient pas 100, mais moins. La différence est égale à l'humidité contenue dans la terre fine. Le dosage direct de l'humidité, effectué d'après le § 296, 1, fournit le moyen de contrôler le résultat ainsi trouvé. Si l'on a négligé le dosage direct des particules lévignables les plus fines, mais déterminé directement l'humidité à 125°, on trouve la quantité de ces particules par différence, en retranchant de 100 la somme du sable desséché à 125° et de l'humidité.

Comme la teneur en humidité de différentes terres fines peut varier beaucoup, il est convenable, pour la comparaison de rapporter les nombres trouvés à la substance desséchée à 125°. On peut donc représenter de la

(*) L'opération de la lévigation ne peut pas être effectuée avec de l'eau de puits, parce que les moindres traces de sels calcaires, magnésiens ou alcalins coagulent en quelque sorte l'argile et la précipitent avec le sable. (Schlœsing, Grandeaun.)

(**) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, V, 249.

(***) *Landwirth. Versuchsstation.*, XVIII, 61; *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XIV, 398.

(****) *Ibid.*, XXIV, 65.

manière suivante les résultats de l'analyse mécanique pure de la terre examinée : 100 parties de terre fine desséchée à 125° contiennent (par exemple) :

	Parties fixes	Substances volatiles ou combustibles.
7,51 {	Sable de 1 à 3 ^{mm} de diamètre.	6,91
	Contenant en substances organiques, etc.	0,60
30,9 {	Sable de 0,5 à 1 ^{mm} de diamètre.	30,05
	Contenant en substances organiques, etc.	0,91
32,71 {	Sable de 0,25 à 0,5 ^{mm} de diamètre.	31,61
	Contenant en substances organiques, etc.	1,10
17,65 {	Sable d'un diamètre plus petit que 0,25 ^{mm}	16,77
	Contenant en substances organiques, etc.	0,87
11,19 {	Partie la plus fine.	10,36
	Contenant en substances organiques, etc.	0,82
<hr/> 100,00	<hr/> 95,70	<hr/> 4,30

7,16 de gravier pour 100 de terre fine desséchée à 125°.

2,10 de pierres pour 100 de terre fine desséchée à 125°.

5,03 d'humidité pour 100 de terre fine desséchée à 125°.

La perte que les éléments de la terre desséchée à 125° éprouvent par calcination au contact de l'air, ne peut être considérée comme entièrement due à la combustion de matières organiques, puisque l'argile desséchée à 125° abandonne de l'eau lorsqu'on la calcine, le sable calcaire perd de l'acide carbonique, etc. On peut généralement restituer au résidu l'acide carbonique dégagé, en l'humectant avec une solution de carbonate d'ammonium, le desséchant et calcinant tout doucement après avoir répété ce traitement plusieurs fois. Voyez à ce sujet § 296, 2. Mais les nombres ainsi obtenus pour les matières organiques ne sont que des valeurs approximatives qui, pour certaines terres, se rapprochent de la teneur véritable, mais qui pour d'autres s'en éloignent beaucoup, comme le montrent un grand nombre d'analyses de terres, par exemple celles effectuées par G. Loges (*).

b. MÉTHODE DE SCHLÆSING (**).

§ 295.

Elle a pour but de déterminer dans la terre fine les éléments suivants :

- 1° Le sable insoluble dans les acides ;
- 2° L'argile ;
- 3° Les substances humiques ;
- 4° Le carbonate de chaux ;
- 5° L'humidité.

(*) *Landwirth. Versuchsstation.*, XXVIII, 258.

(**) *Comptes rendus*, LXXVIII, 1276.

Dans une capsule en porcelaine on délaye en une pâte épaisse, avec un peu d'eau, 10 grammes de terre fine séchée à l'air, on ajoute une plus grande quantité d'eau et à l'aide du doigt on y dissémine la terre uniformément et complètement. Maintenant on verse le liquide trouble, en ajoutant de l'eau distillée, dans un gobelet de verre de 250 à 300 C.C. de capacité, jusqu'à ce que toute la terre soit divisée et débourbée. Il faut mesurer la quantité de l'eau de façon à ne pas obtenir plus de 200 à 250 C.C. de liquide. On ajoute ensuite goutte à goutte de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le carbonate de chaux soit complètement dissous, et, lorsqu'on a affaire à une terre riche en chaux, on favorise la réaction par une douce chaleur; dans ce traitement l'humate de chaux est également décomposé. Lorsque le liquide s'est éclairci, on sépare la solution et le précipité par décantation et filtration, et finalement on lave complètement le résidu versé sur le filtre. Si l'on veut doser la *chaux* directement, on peut le faire dans le liquide en suivant le procédé qui sera décrit plus loin (§ 298, a).

Maintenant, à l'aide de la fiole à jet, on fait tomber le contenu du filtre dans le gobelet de verre employé en premier lieu, en ne se servant que d'une petite quantité d'eau, on ajoute 0,5 gr d'hydrate de potasse ou 2 à 3 C.C. d'ammoniaque liquide, on laisse réagir pendant 4 ou 5 heures en agitant fréquemment et de cette façon on fait entrer en dissolution les substances humiques adhérentes à l'argile. On remplit presque complètement le gobelet de verre avec de l'eau distillée, on agite bien, on laisse reposer 24 heures (*), à l'aide d'un siphon on décante dans un flacon de 1 litre 1/2 à peu près de capacité le liquide surnageant le dépôt sablonneux, on remplace le liquide décanté par de l'eau distillée, on agite, on laisse de nouveau reposer pendant 24 heures et on répète ces opérations environ six fois (**), jusqu'à ce que le liquide surnageant paraisse complètement clair. Le flacon de 1 litre 1/2 contient maintenant toute l'argile de la substance humique, cette dernière en solution alcaline, et dans le gobelet de verre se trouve le *sable*, que l'on peut décomposer en sortes de finesse différente, d'après la méthode indiquée dans le § 294.

Au liquide contenant l'argile on ajoute 5 à 10 gr. de chlorure de potassium, afin de faciliter le dépôt de cette substance, on laisse le liquide se clarifier complètement, on le décante aussi complètement que possible en le versant sur un filtre, on fait tomber finalement la totalité de l'argile sur le filtre, on lave celle-ci avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que le liquide versé en dernier lieu ne s'écoule plus, ce qui arrive lorsqu'il ne renferme plus de chlorure de potassium. On décante alors l'eau claire retenue par l'argile fortement adhérente au filtre, on étend celui-ci sur du papier buvard, jusqu'à ce que l'argile puisse être détachée, on fait tomber cette dernière dans une capsule en platine tarée, on la dessèche à 140° et on la pèse. S'il reste un peu d'argile adhérente au filtre, on incinère celui-ci et on ajoute le résidu à la masse principale.

Au liquide coloré séparé de l'argile on ajoute de l'acide acétique jusqu'à réaction nettement acide, on fait bouillir jusqu'à élimination de l'acide

(*) D'après Sestini, 12 heures suffisent.

(**) Sestini estime qu'il est nécessaire de répéter ces opérations douze fois.

carbonique, on précipite par l'acétate de plomb jusqu'à ce que le liquide surnageant paraisse incolore, on laisse déposer, on décante, on filtre, on lave, on dessèche un peu, on enlève le précipité du filtre, on le dessèche à 100° et on le pèse. On le chauffe ensuite avec précaution au contact de l'air, on oxyde par l'azotate d'ammonium le plomb qui a pu être réduit, on pèse le résidu, on le retranche du poids de l'humate, etc. de plomb, et l'on inscrit la différence sous le nom de *substances humiques*.

Enfin, pour déterminer l'humidité on dessèche à 150°, jusqu'à poids constant, un échantillon particulier de la terre fine séchée à l'air.

C. ANALYSE CHIMIQUE.

§ 296.

Si dans l'analyse chimique on veut traiter le sol tout simplement comme un mélange chimique, et si l'on veut savoir combien il y a de chaux, de potasse, de silice, d'acide phosphorique, d'alumine, etc., on arrivera rapidement au but, mais les résultats ne nous apprendront rien sur la solubilité des divers éléments. — Si au contraire on fait agir sur lui successivement divers dissolvants, par exemple, d'abord de l'eau pure, puis de l'eau contenant de l'acide carbonique et des sels ammoniacaux, en outre l'acide chlorhydrique froid, l'acide chlorhydrique bouillant et enfin l'acide sulfurique concentré, on pourra avoir quelque idée sur la solubilité relative des divers éléments; mais l'analyse devient alors très compliquée et exige beaucoup de travail et de temps. D'autre part, cette propriété du sol de retenir certains corps plus que d'autres, s'oppose à ce qu'un dissolvant faible enlève complètement un élément, qui cependant y est soluble, et il en résulte encore quelque incertitude sur la meilleure manière de procéder à l'analyse chimique du sol.

Ce qui est certain, c'est que les analyses de terrains ne sont pas comparables si elles sont faites à l'aide de dissolvants différents, et que dès lors les chimistes devraient s'entendre sous ce rapport. Malheureusement les expériences ne sont pas suffisantes pour résoudre la question avec quelque exactitude, pour savoir surtout comment il faudrait diriger l'analyse pour pouvoir donner à ses résultats la meilleure forme pratique, c'est-à-dire la forme sous laquelle, si l'on considère en même temps les expériences agronomiques faites sur le même sol, ils conduisent aux déductions les plus claires et les plus certaines, et il n'y a dès lors rien d'étonnant à ce que les opinions des différents chimistes relativement aux dissolvants à employer dans l'analyse du sol soient encore partagées.

Comme maintenant parmi les diverses méthodes proposées pour le traitement des sols par les dissolvants aucune n'a encore été l'objet d'une acceptation générale ou ne peut être considérée comme généralement adoptée, je vais décrire dans les pages suivantes la marche de l'analyse qui, lors de la rédaction des premières éditions de cet ouvrage, m'avait déjà paru la plus convenable et qui, avec les perfectionnements qu'elle a subis depuis, me semble encore aujourd'hui la plus pratique.

Si, dans un but particulier, l'analyse doit être plus étendue et si l'on doit déterminer la manière dont le sol se comporte avec d'autres dissolvants, par exemple avec l'eau contenant de l'acide carbonique ou des sels ammoniacaux, on peut le faire sans qu'il soit nécessaire de donner d'autres indications, puisque la préparation de ces extraits et le dosage des éléments qui y sont dissous peuvent être effectués comme il sera dit à propos de l'extrait aqueux.

1. Dosage de l'humidité.

On pèse de la terre fine séchée à l'air environ 3 à 5 gr dans un creuset ou une capsule en platine, on dessèche à 125° jusqu'à poids constant et on détermine la diminution de poids.

2. Dosage de l'eau chimiquement combinée.

On calcine au contact de l'air jusqu'à poids constant la terre desséchée à 125°, d'abord sur la lampe simple et ensuite sur le chalumeau à gaz. Il en résulte une diminution de poids due au dégagement de l'eau chimiquement combinée, de l'acide carbonique et de l'acide azotique, à l'expulsion des composés ammoniacaux et à la combustion des substances organiques de nature humique ou autre; dans certaines circonstances il y a au contraire une augmentation de poids par suite de l'absorption de l'oxygène de l'air par des combinaisons de protoxyde de fer et de manganèse ou des sulfures métalliques. C'est pour cela qu'on ne peut, avec la diminution de poids résultant de la calcination au contact de l'air, calculer par différence l'eau chimiquement combinée qu'après avoir déterminé toutes les autres substances qui ont de l'influence sur la diminution ou l'augmentation de poids. Mais l'expérience n'est jamais qu'approximative, parce que certaines des valeurs dont l'influence se fait sentir ne peuvent pas être déterminées avec une exactitude parfaite.

3. Dosage des substances solubles dans l'eau (*).

§ 297.

On peut choisir pour la préparation de l'extrait aqueux l'une des méthodes suivantes.

α. On pèse de la terre fine séchée à l'air une quantité telle qu'elle renferme 1000 gr de la terre desséchée à 125°, on l'introduit dans un flacon d'une capacité de 6 litres environ, puis on ajoute un volume d'eau distillée (**) égal à 5000 C.C., y compris l'humidité que contenait déjà la terre et qui s'est dégagée à 125°, et on marque le niveau du liquide dans le flacon en

(*) Voy. à ce sujet la remarque de l'Analyse qualitative, VII^e édit. française, p. 430.

(**) E. Wolff recommande de saturer avec de l'acide carbonique un quart de l'eau à employer.

collant sur ce dernier une bande de papier ou d'une autre manière (*). On laisse l'eau en contact avec la terre pendant trois jours en agitant fréquemment le flacon, on laisse déposer, on décante le liquide presque clair à l'aide d'un siphon dans un autre flacon, on laisse de nouveau reposer pendant deux jours, on décante encore et on filtre, si c'est nécessaire. 1000 C.C. du liquide ainsi obtenu contiennent les éléments dissous par l'eau de 200 gr. de terre desséchée à 125°, lesquels s'élèvent en moyenne à 0,1 — 0,15 gr.

β. D'après F. Schulze. On a besoin pour cette méthode d'extraction d'un flacon de *Woulf* à trois tubulures, d'environ 2 litres de capacité et muni inférieurement d'une quatrième tubulure. Dans la tubulure moyenne supérieure s'adapte hermétiquement un large cylindre en verre ouvert supérieurement et rétréci inférieurement. Dans ce cylindre on met une quantité de terre fine séchée à l'air telle qu'elle représente 1000 gr. de la terre desséchée à 125°; au fond du cylindre on a préalablement placé un tampon peu serré fait avec une éponge, puis sur ce tampon du gravier fin tamisé, et par-dessus ce dernier du sable fin lavé, en quantité telle qu'une petite portion de la partie large du tube en soit remplie. Dans l'une des deux autres tubulures supérieures est fixé un tube communiquant avec une pompe à air; l'autre tubulure supérieure ainsi que l'inférieure sont fermées. On humecte la terre avec de l'eau, dont on verse de temps en temps de petites quantités, on laisse reposer pendant 24 heures, on raréfie ensuite l'air du flacon et on produit ainsi un écoulement rapide de l'eau versée et chargée des parties solubles de la terre. Lorsque le flacon est presque plein, on ouvre la troisième tubulure supérieure et on fait écouler son contenu par la tubulure inférieure (**). L'extrait aqueux ainsi obtenu est complètement clair. En général, il suffit de prolonger l'extraction jusqu'à ce qu'on ait obtenu 5 litres de liquide. En procédant ainsi, l'extrait séparé d'après β a la même concentration que celui obtenu d'après α.

L'extrait aqueux contient ordinairement les substances suivantes, que l'on peut par conséquent y doser, si on le juge nécessaire et si leur quantité n'est pas trop faible : potasse, soude, ammoniacale, chaux, magnésie, peroxyde de fer, peut-être aussi protoxyde de fer, acides sulfurique, phosphorique, azotique, chlore, acide silicique, quelquefois acide carbonique et substances humiques. Pour le dosage de ces corps on procède comme il suit :

a. On évapore 2000 C. C. de la solution dans une capsule de platine, on dessèche le résidu à 125° et on pèse. On inscrit le poids obtenu sous le titre de *quantité totale des éléments solubles dans l'eau*. On cal-

(*) Cette marque n'est nécessaire que lorsque, après avoir décanté le premier extrait aqueux, on veut en préparer un deuxième, un troisième, etc., avec des quantités d'eau égales, afin de déterminer aussi leurs éléments, ce qui est considéré par quelques chimistes agriculteurs comme offrant une certaine importance (voy. E. Wolff, *Anleitung zur chem. Untersuchung landwirth. wichtiger Stoffe*). — Du reste une terre ne peut pas être complètement épuisée par extractions souvent répétées avec de l'eau, à cause de son pouvoir absorbant pour un grand nombre de substances et de la décomposition lente et continue des matières organiques qu'elle renferme (voy. à ce sujet A. Cossa, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, V, 162).

(**) Si le flacon est dépourvu de tubulure inférieure, on le vide à l'aide d'un siphon.

cine ensuite doucement le résidu pendant longtemps au contact de l'air, on l'humecte avec une solution concentrée de carbonate d'ammonium, on évapore, on calcine doucement et l'on pèse. — La diminution de poids provient de la combustion des substances organiques et du dégagement de l'acide azotique et des combinaisons ammoniacales. Si de la diminution de poids on retranche la valeur de l'acide azotique et des composés ammoniacaux, on obtient les *substances humiques*.

On arrose le résidu avec de l'eau et un peu d'acide chlorhydrique, on verse le tout dans une capsule de porcelaine, on ajoute un peu d'acide azotique, on évapore à siccité, on reprend par l'acide chlorhydrique et l'eau et on filtre. Il reste sur le filtre l'*acide silicique*, quelquefois mélangé avec un peu de charbon, mais que l'on peut détruire par calcination (*). On divise la solution chlorhydrique en deux parties égales α et β .

On mélange α avec de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, puis avec de l'acide acétique en léger excès, on ajoute une goutte d'une solution étendue de perchlorure de fer, de façon à rendre le liquide rougeâtre, on chauffe à l'ébullition et on filtre. Après avoir lavé le précipité, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on évapore la solution avec de l'acide azotique et l'on dose l'*acide phosphorique*, d'après la méthode molybdique (p. 1127). Dans le liquide séparé par filtration du phosphate basique de peroxyde de fer on précipite la chaux par l'oxalate d'ammonium et la *magnésie* par le phosphate d'ammonium dans le liquide séparé du précipité calcaire (p. 472 [37]).

On mélange également β avec de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, puis avec de l'acide acétique en léger excès, on chauffe à l'ébullition, si le liquide est rougeâtre, et on filtre. Le précipité contient tout le *peroxyde de fer*. Pour doser ce dernier, on le dissout après lavage dans l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'acide tartrique, de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium; on laisse déposer, on filtre, on transforme le sulfure de fer en peroxyde et l'on pèse celui-ci (p. 240, b). (Si le précipité contenant le peroxyde de fer renfermait aussi de l'alumine, il faudrait le traiter d'après la page 1124).

Dans le liquide séparé par filtration du phosphate de peroxyde de fer, on précipite l'*acide sulfurique* par un peu de chlorure de baryum, on évapore à sec le liquide filtré, on élimine les sels ammoniacaux par calcination, on ajoute de l'eau, on précipite la magnésie avec une très petite quantité de lait de chaux, et pour obtenir les chlorures des métaux alcalins purs et doser la *potasse* et la *soude*, on procède d'après la page 749. Si à cause de la composition de la portion soluble dans l'eau de la terre on pouvait craindre que lors de la calcination du résidu d'évaporation de l'acide sulfurique se soit dégagé ou réduit, il faudrait doser cet acide dans une portion séparée de la solution aqueuse, d'après le § 205, 2.

b. On évapore à siccité dans une capsule en porcelaine pas trop grande 1000 C.C. de la solution, d'après la page 812, 5, et on dose les carbonates

(*) Si l'extrait aqueux n'est pas parfaitement clair, l'acide silicique ainsi obtenu est mélangé d'argile et il faut en séparer celle-ci par ébullition avec une solution de carbonate de soude (voy. p. 862, b).

qui peuvent être présents, par conséquent aussi l'*acide carbonique* combiné. à l'aide d'acide azotique normal décime et de soude normale décime (qui ne doivent pas contenir de chlorures) en employant un indicateur exempt de combinaisons du chlore (par exemple un peu de phénolphtaléine; p. 798). — On ajoute ensuite un peu de carbonate de soude pur, on évapore à siccité, on calcine doucement, on traite le résidu par l'eau, on filtre, puis on acidifie par l'acide azotique et on dose le *chlore* par précipitation avec l'azotate d'argent (p. 393, a).

c. L'*acide azotique* (ainsi que l'acide azoteux qui peut être présent) et l'*ammoniaque*, si celle-ci se trouve en quantité appréciable dans la solution aqueuse, sont dosés dans d'autres portions de la solution, d'après les méthodes dont il a été question à propos de l'analyse des eaux naturelles (p. 704 et 720). Il est évident que l'on peut également employer pour le dosage de l'acide azotique quelques-unes des méthodes décrites dans le § 149, notamment celles dont l'application est possible même en présence des matières organiques, et qui fournissent des résultats encore suffisamment exacts lorsqu'il s'agit de ne doser que de faibles quantités d'acide azotique. Dans le chapitre relatif à l'analyse des engrais nous aurons l'occasion de parler d'autres méthodes pour le dosage de l'acide azotique.

4. Dosage des substances solubles dans l'acide chlorhydrique (*).

§ 298.

De la terre fine séchée à l'air on pèse une quantité telle qu'elle représente 100 grammes de terre desséchée à 125°, puis dans un ballon de 400 à 500 C.C. de capacité on l'arrose avec 50 C.C. d'eau, on mêle bien, on chauffe au bain-marie et on ajoute peu à peu, par portions de 2 C.C. et en agitant, de l'acide chlorhydrique à 1,149 de densité (= acide chlorhydrique à 30 p. 100), jusqu'à ce que la dernière addition ne produise plus d'effervescence, c'est-à-dire qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique (**). Maintenant on ajoute au mélange ainsi obtenu son volume de l'acide chlorhydrique précédent, on chauffe le ballon au bain-marie, en agitant fréquemment, pendant cinq heures environ, puis on verse tout son contenu dans une capsule en porcelaine tarée, on ajoute 10 C.C. d'acide azotique à 1,2 de densité et on évapore à siccité au bain-marie. On ajoute encore 50 C.C. d'acide chlorhydrique à 1,10 de densité (= acide à 20 p. 100), on laisse reposer une heure, on chauffe pendant une heure au bain-marie, puis on ajoute environ 200 C.C. d'eau et, par décantation sur un filtre et lavage complet du résidu, on sépare la solution de la portion non dissoute. On rassemble le liquide dans un flacon jaugé d'un litre. Si l'on s'aperçoit que le volume

(*) Les oxydes et les hydrates d'oxydes, les bases des carbonates, les phosphates, les sulfates, les bases des silicates décomposables par l'acide chlorhydrique, ainsi qu'une petite portion de l'acide silicique sont les substances inorganiques qui entrent dans la solution chlorhydrique.

(**) S'il se produit une mousse abondante, il suffit, pour abaisser celle-ci, d'ajouter quelques gouttes d'alcool.

du liquide filtré avec l'eau de lavage s'élève à près d'un litre, on recueille séparément la dernière eau de lavage, on la concentre par évaporation et on ne la verse dans le flacon qu'après cette concentration, puis on mélange bien par agitation le contenu du vase, préalablement rempli jusqu'au trait de jauge.

On étale le filtre sur une plaque de verre, à l'aide de la fiole à jet, on fait tomber son contenu dans la capsule où se trouve la masse principale du résidu, on évapore à siccité au bain-marie, on pèse la capsule avec son contenu et l'on connaît ainsi le poids du résidu non dissous par rapport à celui de la terre fine. On triture ce résidu de façon à bien le mélanger, on introduit la poudre homogène dans un vase muni d'un bouchon de verre et on le traite d'après 5, tandis que, avec la solution chlorhydrique portée à 1 litre, on procède comme il suit :(*)

a. 500 C.C., correspondant à 50 grammes de terre fine desséchée à 125°, sont employés pour le dosage du peroxyde de fer (**), de l'alumine, du manganèse, de la chaux et de la magnésie, et l'on procède dans ce but d'après une des méthodes décrites dans le § 161 et en général d'après 2 de ce même paragraphe. Comme la présence des acides phosphorique et silicique nécessite quelques modifications légères et qu'il y a aussi quelque chose à ajouter relativement au dosage du manganèse, je vais donner ici une courte description du procédé. On élimine par évaporation le trop grand excès d'acide, on neutralise presque complètement par le carbonate de soude et l'on précipite par l'acétate de soude (p. 496, 85). On dissout le précipité lavé dans l'acide chlorhydrique, on filtre, on dose l'acide silicique qui a pu rester indissous et, après avoir réuni le liquide filtré avec la solution chlorhydrique provenant de la précipitation de l'alumine et dont il sera bientôt question, on le divise en deux parties égales; dans l'une on dose le fer par la méthode pondérale (p. 487, 77) ou la méthode volumétrique (p. 242, b, α), et dans l'autre le peroxyde de fer, l'alumine avec l'acide phosphorique et l'acide silicique, par précipitation au moyen de l'ammoniaque, calcination et pesée du précipité. On fond avec du bisulfate de potasse, on traite par l'acide chlorhydrique et l'eau, et l'on trouve ainsi la petite quantité de silice contenue dans le précipité. Si du poids du précipité ammoniacal on retranche la silice, l'acide phosphorique, que l'on déterminera d'après b, et le peroxyde de fer, on obtient l'alumine.

On acidifie par l'acide chlorhydrique le liquide provenant de la filtration du précipité produit par l'acétate de soude et l'on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline. On obtient encore ainsi, généralement, un léger précipité d'alumine, que l'on filtre, lave et dissout dans l'acide chlorhydrique. (S'il contenait encore du manganèse, il faudrait de nouveau précipiter la solution par l'ammoniaque en évitant un excès un peu grand.) On ajoute

(*) Voy., relativement à une autre méthode pour le traitement de la solution chlorhydrique, P. Latschinow, *Zeitschrift f. anal. Chem.*, VII, 211.

(**) Si la terre contient du protoxyde de fer, il faut épuiser à chaud par l'acide chlorhydrique une portion particulière de la terre fine au milieu d'un courant d'acide carbonique et, dans la solution, doser le protoxyde de fer d'après la page 237, b. En rapportant le résultat au poids de la terre employée dans l'analyse générale et en retranchant le fer à l'état de protoxyde de la quantité totale de fer trouvée en a, on aura le fer à l'état de peroxyde.

la solution chlorhydrique de l'alumine ainsi obtenue à la solution chlorhydrique du précipité produit par l'acétate de soude, comme il a été déjà indiqué précédemment.

Dans le liquide resté clair après addition d'ammoniaque ou séparé par filtration du précipité d'alumine on précipite le manganèse par le sulfure d'ammonium (p. 217, a) ou par le brome et l'ammoniaque. La dernière méthode devra être préférée en présence de petites quantités de manganèse; pour l'appliquer, on ajoute au liquide de l'acide bromhydrique, jusqu'à ce qu'il paraisse jaune, puis de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline et l'on chauffe à l'ébullition. Le précipité brun d'hydrate de peroxyde de manganèse ainsi produit ne peut pas être calciné et pesé directement, parce qu'il contient des terres alcalines. Il faut, après filtration et lavage, le dissoudre dans un peu d'acide chlorhydrique bouillant, puis dans un petit ballon précipiter par l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium la solution préalablement diluée, et peser le manganèse à l'état de sulfure. On acidifie le liquide séparé de ce dernier avec de l'acide chlorhydrique, on l'évapore à sec avec la liqueur provenant de la filtration de l'hydrate de peroxyde de manganèse, on élimine les sels ammoniacaux par calcination et dans le résidu on dose la chaux et le manganèse d'après la page 471. — Si de premier abord on avait précipité le manganèse à l'état de sulfure, on procéderait de la même manière avec le liquide filtré acidifié par l'acide chlorhydrique.

b. Pour le dosage de l'*acide phosphorique* (*) on emploie 300 C.C., correspondant à 50 grammes de terre fine desséchée à 125°, et on procède dans ce but d'après la page 917, 10.

c. 500 C.C., correspondant à 30 grammes de terre fine desséchée à 125°, servent pour le dosage de l'acide sulfurique et des alcalis. Dans ce but, on élimine la majeure partie de l'acide libre par évaporation, on étend, on précipite l'*acide sulfurique* par une solution de chlorure de baryum ajoutée en excès au liquide bouillant, on laisse reposer pendant longtemps, on filtre, on calcine et on pèse le sulfate de baryte. Si ce dernier était rougâtre par suite de la présence de peroxyde de fer, il faudrait, pour obtenir un résultat tout à fait exact, le fondre avec du carbonate de soude et doser l'acide sulfurique dans la solution aqueuse de la masse fondue (p. 535, b, z).

On précipite par l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium le liquide provenant de la filtration du sulfate de baryte, on filtre, on évapore à siccité, on élimine les sels ammoniacaux par une douce calcination, on chauffe le résidu avec de l'eau, on fait bouillir avec un peu de lait de chaux, on filtre, on précipite par l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium, on filtre, on évapore, on chauffe doucement, on ajoute un peu d'eau, on précipite encore avec un peu d'ammoniaque et de carbonate d'ammonium, on évapore, on chauffe, on pèse les chlorures alcalins, maintenant purs, et l'on sépare la *soude* et la *potasse* par le chlorure de platine (p. 455, 1, a).

(*) Pour d'autres méthodes de dosage de l'acide phosphorique voy. Th. Schloesing, *Zeitschrift f. anal. Chem.*, VII, 473, et VIII, 500, et W. Schulze, *ibid.*, IX, 413.

Avec les terres très riches en humus ce procédé ne conduit pas au but, parce que la grande quantité de matière organique dissoute empêche la précipitation des hydrates et des phosphates de fer et d'alumine. On pourrait se débarrasser de cette matière organique en évaporant et en calcinant, mais alors le fer et l'alumine passent à l'état de sels basiques très difficilement solubles. Il vaut mieux dans ce cas opérer ainsi qu'il suit :

1. 300 C.C. de la solution chlorhydrique servent à doser l'acide sulfurique et les alcalis; il n'y a rien à changer à ce que nous avons dit en c.

2. On évapore presque à siccité 600 C.C. dans une capsule en platine, puis on ajoute un grand excès de lessive de potasse pure. On évapore le tout à siccité après addition d'un peu de carbonate de soude et de salpêtre, on chauffe au rouge jusqu'à décomposition complète des matières organiques, on reprend par l'eau, on décante dans un ballon; on chauffe jusqu'à dissolution complète avec de l'acide chlorhydrique le résidu insoluble dans l'eau, qu'on a fait passer dans un vase en verre ou en porcelaine, on réunit la solution aqueuse à la solution chlorhydrique, on fait du tout 600 C.C., dont 300 serviront à doser les éléments énumérés en a. et 300 à déterminer l'acide phosphorique, en appliquant les méthodes données plus haut.

5. Dosage des parties du sol insolubles dans l'acide chlorhydrique (*).

§ 299.

On met dans une capsule la partie de la terre fine insoluble dans l'acide chlorhydrique, après l'avoir desséchée au bain-marie, l'avoir pesée, triturée et uniformément mélangée, on mêle de nouveau rapidement et on prend des essais de 5, de 10 et de 15 grammes. On puise pour cela au milieu de la masse avec une petite cuiller. On fera bien attention de ne pas trop secouer ce résidu pulvérulent, car il perdrait bientôt son homogénéité, les parties les plus grossières allant au fond et les parties les plus fines venant à la surface.

a. On chauffe au rouge l'essai de 5 grammes et au contact de l'air, puis on pèse le résidu. En calculant ce poids par rapport à la masse totale, on a la *quantité des principes minéraux anhydres du sol insolubles dans l'acide chlorhydrique*.

b. On fait bouillir plusieurs fois l'essai de 10 grammes avec une solution concentrée de carbonate de soude, et pour le dosage de l'*acide silicique* entré en dissolution on procède d'après la page 862, b. Cet acide silicique peut provenir de la silice hydratée éliminée des silicates décomposés dans le traitement de la terre par l'acide chlorhydrique, ou de celle mélangée à l'état d'hydrate dans l'argile du sol (p. 871, g.).

(*) Ces parties renferment comme matières inorganiques, notamment l'acide silicique séparé des silicates décomposables par l'acide chlorhydrique, les silicates non décomposables par l'acide chlorhydrique, débris de roches et argile, avec l'acide silicique hydraté, souvent mélangé avec l'argile et le sable quartzeux.

c. L'essai de 15 grammes est chauffé dans une capsule de platine pesée pendant 10 à 12 heures avec environ 40 C.C. d'acide sulfurique concentré pur, additionné d'un peu d'eau, et de façon à évaporer presque complètement, mais pas entièrement, l'acide sulfurique en excès. Après refroidissement, on humecte avec de l'acide chlorhydrique concentré, on laisse agir ce dernier à chaud pendant quelque temps, on ajoute de l'eau, on chauffe, on verse sur un filtre et on recommence ces opérations jusqu'à ce que le résidu insoluble soit complètement lavé. On étend le filtre sur une plaque de verre, à l'aide de la fiole à jet on fait tomber les parties adhérentes du résidu dans la capsule, où se trouve la masse principale de ce dernier, on évapore, on dessèche à 100° et on pèse; on connaît le poids du résidu par rapport à celui de la portion insoluble dans l'acide chlorhydrique et par suite aussi par rapport à la terre fine pesée, et l'on mélange uniformément. On rassemble dans un ballon jaugé de 500 C.C. le liquide provenant de la filtration du résidu, ainsi que l'eau de lavage, on mêle et dans 250 C.C. on dose l'*acide silicique* qui a pu entrer en solution, en outre l'*alumine*, le *peroxyde de fer*, la *chaux* et la *magnésie*, comme en 4, a, et dans les autres 250 C.C. la *potasse* et la *soude*, comme en 4, c. Il ne faut pas oublier que l'abondant précipité de sulfate de baryte, que l'on obtient lors de la précipitation de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, doit être calciné après lavage et dessiccation, puis bouilli avec de l'acide chlorhydrique étendu et enfin avec de l'eau, afin de ne pas perdre les sels alcalins qu'il a entraînés. On réunit la solution obtenue avec celle fournie par le sulfate de baryte.

6. Analyse du résidu insoluble dans l'acide sulfurique (*).

§ 300.

a. On fait bouillir à plusieurs reprises avec une solution de carbonate de soude 3 à 4 grammes de ce résidu et l'on dose l'*acide silicique* entré en solution (p. 851, g.). L'acide silicique ainsi obtenu, après soustraction de de celui trouvé en 5, b, appartient à l'argile du sol, car c'est surtout l'élément argileux du sol qui résiste à la dissolution par l'acide chlorhydrique, mais est décomposé par l'acide sulfurique.

Le résidu obtenu après ébullition avec une solution de carbonate de soude est lavé, desséché, calciné et pesé. En calculant son poids par rapport à la masse totale on a la somme des éléments du sol insolubles dans l'acide chlorhydrique et indécomposables par l'acide sulfurique.

b. On broie aussi finement que possible dans un mortier d'agate 4 à 6 gr. du résidu insoluble dans l'acide sulfurique et l'on mélange la poudre uniformément. On désagrège ensuite 3 grammes environ de celle-ci par

(*) L'argile a été décomposée par le traitement par l'acide sulfurique; les bases qu'elle contenait sont entrées en dissolution. Le résidu contient par conséquent : l'acide silicique des silicates décomposés par l'acide chlorhydrique, celui qui était mélangé à l'argile sous forme d'hydrate et celui qui dans l'argile était combiné à des bases, en outre les silicates non décomposés par l'acide chlorhydrique, et par l'acide sulfurique (débris de roches) et le sable quartzeux.

l'acide fluorhydrique (p. 388 à 391) et on dose les *bases*. Si l'acide silicique ne doit pas être déterminé simplement par différence, mais directement, on procède avec environ 0,5 grammes de la poudre fine d'après la page 386, *b*, *a*. Si de l'acide silicique total ainsi obtenu on retranche celui trouvé en 6, *a*, on a l'acide silicique qui se trouve dans les silicates non décomposables par l'acide sulfurique et sous forme de quartz.

c. Comme d'après *b* on ne connaît que la somme de l'acide silicique qui existe sous forme de quartz et combiné à des bases, il faut, si l'on ne veut connaître que ce dernier, déterminer directement le quartz. On emploie pour cela le reste de la poudre fine préparée en 6, *b*. Les méthodes convenables pour isoler le quartz (chauffage avec de l'acide phosphorique, avec de l'acide sulfurique dans un tube scellé) (*), ont déjà été indiquées à propos de l'analyse de l'argile (p. 871, *f*).

7 Dosage du carbone des combinaisons organiques.

§ 301.

Le carbone se trouve dans le sol non seulement à l'état d'acide carbonique, mais encore dans des matières organiques, en grande partie dans l'humus provenant de la décomposition et de la putréfaction (ulmine, humine, acide ulmique, acide humique, acide géique, etc.). On peut se contenter de déterminer la quantité totale du carbone des matières organiques; on peut aussi faire des dosages qui complètent l'analyse en opérant sur la partie soluble dans le carbonate de soude (acides de l'humus) sur la partie soluble dans une lessive bouillante de potasse (ulmine, humine), et enfin sur les substances céroïdes et résinoïdes qu'on rencontre parfois dans le sol.

a Dosage du carbone total des combinaisons organiques.

Il peut être effectué par l'une des méthodes suivantes :

α. Analyse élémentaire par voie sèche.

aa. Si l'on procède avec la terre fine desséchée à 125° d'après la page 655, § 191, il faut, de l'acide carbonique obtenu, retrancher celui qui se trouve sous forme de carbonates (§ 303, *a*). Comme alors la quantité du carbone des matières organiques est donnée par la différence de deux déterminations, l'exactitude du dosage laisse à désirer.

bb. C'est pourquoi *R. Warington* et *W. A. Peake* (**) recommandent de décomposer d'abord les carbonates et, dans ce but, d'arroser la terre finement pulvérisée (environ 10 gr.) avec une solution concentrée d'acide sulfureux, puis d'évaporer à siccité. Le résidu est ensuite placé dans une nacelle en

(*) Relativement à cette méthode, voy. *J. Hazard* (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIII, 158), qui indique qu'elle convient pour un très grand nombre de silicates, mais pas pour tous.

(**) *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*. XIII. 2096.

platine et la substance organique est brûlée au moyen d'un courant d'oxygène dans un tube à combustion, dont la partie antérieure est remplie d'oxyde de cuivre (p. 600). Pour absorber les oxydes de l'azote et la vapeur d'eau, *Warrington* et *Peake* emploient un flacon laveur avec de l'acide sulfurique concentré et un tube en U contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, et ils recueillent l'acide carbonique dans deux tubes en U remplis d'hydrate de soude (ou de chaux sodée).

cc. *G. Loges* (*) recommande de peser l'essai de la terre à analyser dans une petite capsule en verre très mince (capsule d'*Hoffmeister*), puis de mélanger avec de l'acide phosphorique dilué (dont il ne faut pas employer un grand excès avec les terres sablonneuses), et d'évaporer à sec au bain-marie. On broie la petite capsule avec son contenu, on mélange avec de l'oxyde de cuivre en poudre et on introduit le tout dans un tube à combustion ouvert aux deux bouts, long de 60 centimètres et contenant dans sa partie antérieure, entre des tampons d'amiante, une couche d'oxyde de cuivre en grains longue de 20 centimètres. Le tube à combustion communique : en arrière, avec deux flacons laveurs, dont le premier renferme une lessive de potasse, l'autre de l'eau de baryte, en avant, d'abord avec un cylindre exsiccateur rempli d'ouate dans sa partie supérieure, puis avec un tube à absorption destiné à recevoir de l'eau de baryte, en outre avec un flacon laveur contenant de l'eau de baryte et enfin avec un aspirateur. Le cylindre contenant de l'ouate a pour but de retenir en même temps que l'eau les combinaisons oxygénées de l'azote qui peuvent se produire, et il peut être remplacé par une spirale de cuivre dans la partie antérieure du tube. Le flacon avec eau de baryte placé entre le tube à absorption et l'aspirateur permet de reconnaître si tout l'acide carbonique — comme cela doit être dans les expériences bien réussies — est retenu dans le tube à absorption.

On commence par chauffer au rouge clair l'oxyde de cuivre en grains, pendant que l'on fait passer un courant d'air à travers l'appareil, puis on introduit dans le tube à absorption 100 à 150 C.C. d'eau de baryte titrée à l'aide d'une solution d'acide oxalique (contenant 10 gr. par litre), on chauffe lentement le tube à combustion d'avant en arrière, tout en faisant passer un courant d'air assez rapide, maintenu constant à l'aide d'un flacon de *Mariotte*, enfin, dans 25 ou 50 C.C. de l'eau de baryte éclaircie par le repos, on dose l'hydrate de baryte non neutralisé à l'aide de l'acide oxalique, en se servant du rosolate de potasse comme indicateur; on connaît ensuite la baryte précipitée par l'acide carbonique et par conséquent l'acide carbonique et le carbone (**).

β. *Oxydation par voie humide à l'aide des acides chromique et sulfurique d'après le procédé décrit p. 930, bb.*

Je rappelle ici cette méthode, autrefois beaucoup employée, uniquement pour faire remarquer qu'elle ne convient pas pour l'analyse des sols. On

(*) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXII, 619.

(**) *Voy. Dosage de l'acide carbonique dans l'air atmosphérique (§§ 536 à 540).*

obtient de cette manière seulement 80 à 90 pour 100, suivant *Warington et Peake (loc. cit.)*, et 64 à 96 pour 100, suivant *G. Loges (loc. cit.)*, du carbone présent, et, cela, d'après les recherches de ce dernier, parce que dans l'oxydation d'un grand nombre des matières organiques contenues dans le sol il se forme de l'acide acétique, qui résiste à l'oxydation ultérieure par l'acide chromique (*).

Suivant *F. Schulze*, 58 parties de carbone correspondent en moyenne à 100 parties de matière organique dans le sol; 60 parties correspondent à 100 parties de substances humiques.

b. Dosage des substances humiques.

On désigne sous le nom de substances humiques les produits colorés en brun ou en noir qui, par l'action de l'humidité et de l'air, se sont formés dans le sol aux dépens des débris végétaux et qui exercent une influence considérable sur les propriétés et la fertilité du sol, bien qu'il ait existé et existe encore différentes opinions sur leur mode d'action. On a cherché à isoler une série de ces produits et à les caractériser comme combinaisons chimiques; on leur a aussi donné des noms distinctifs — acide ulmique, acide humique, ulmine, humine, etc.

Bien que ce sujet ait été l'objet de nombreux travaux, on ne peut pas le considérer comme épuisé, ce qui s'explique simplement par cette circonstance que les propriétés des différents éléments de l'humus offrent entre elles beaucoup de ressemblance et que ceux-ci ne peuvent pas, ainsi que leurs combinaisons, être obtenus à l'état cristallisé. Mais il existe certaines données positives, qui offrent de l'importance pour l'appréciation de la valeur des sols et que par suite nous devons mentionner ici. Ainsi plusieurs éléments de l'humus (les acides humiques) se dissolvent dans les solutions bouillantes des carbonates alcalins — que les acides humiques se trouvent à l'état libre ou que leurs combinaisons salines soient décomposées par les carbonates alcalins — tandis que d'autres principes ne s'y dissolvent pas, mais sont solubles dans les alcalis caustiques, évidemment en se transformant en acides humiques.

α. Détermination des éléments de l'humus solubles dans les carbonates alcalins (des acides humiques).

On fait digérer au bain-marie, pendant 4 heures environ, dans une solution de carbonate de soude (1 partie du sel anhydre dans 10 parties d'eau), 10 à 100 gr. de la terre fine séchée à l'air (suivant que l'essai qualitatif a indiqué beaucoup ou peu d'acides humiques), on filtre et on lave à l'eau bouillante. Pour doser les acides humiques contenus dans le liquide filtré plus ou moins brun, on traite ce dernier d'après la méthode décrite page 1139 (acidification par l'acide acétique, ébullition, précipitation par l'acétate de plomb, etc.), ou bien on acidifie par l'acide chlorhydrique.

(*) Voy. à ce sujet *Cross et Devan, Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXVI, Heft 1.

on filtre les flocons bruns sur un filtre desséché à 100° et pesé, on lave à l'eau froide, jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule n'ait plus de réaction acide, on dessèche à 100°, on pèse, on incinère, on retranche la cendre du poids obtenu en premier lieu et l'on inscrit la différence comme acides humiques. Comme dans ce dernier mode de dosage les liqueurs filtrées sont toujours colorées, on doit préférer la première méthode, notamment avec des solutions brun clair.

β Détermination des éléments de l'humus insolubles dans les carbonates alcalins (humine, etc.).

Dans une capsule en porcelaine on fait digérer au bain-marie, pendant quelques heures, le résidu obtenu en α avec une solution de 1 partie d'hydrate de potasse dans 10 parties d'eau, en ayant soin de remplacer l'eau qui s'évapore; on étend, on décante sur un filtre; on traite de nouveau le résidu de la même manière avec une lessive de potasse, on étend, on filtre, on lave, et dans les liquides filtrés on dose comme en α les acides humiques formés aux dépens de l'humine, etc. (*).

c. Détermination des substances céroïdes et résinoïdes

Si l'on veut déterminer exactement la proportion de ces substances, qu'on ne rencontre en quantité notable que dans certains sols (terre de bruyère, sols marécageux, etc.), on dessèche au bain-marie une quantité de terre fine séchée à l'air correspondant à 100 grammes de terre fine desséchée à 125°, on fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'alcool concentré, on verse le liquide filtré dans un ballon et on distille de façon à chasser la moitié de l'alcool. — On laisse refroidir. S'il y a de la cire, elle se sépare. On la rassemble sur un filtre taré, on la lave avec de l'alcool froid et on la pèse. — On évapore le liquide filtré en ajoutant de l'eau à la fin, jusqu'à ce que tout l'alcool soit chassé, on lave avec de l'eau la résine qui se dépose, on la sèche et on la pèse. — (Si la proportion de ces matières est notable, il faut retrancher leurs poids de celui des acides de l'humus, car ceux-ci ont été pesés plus haut avec les substances résinoïdes.)

8. Dosage des éléments azotés du sol.

§ 302

L'azote peut se trouver dans le sol sous trois états différents de combinaison . sous forme d'acide nitrique (ou d'acide nitreux), sous forme d'ammo-

(*) Fr. Schulze a proposé de doser les substances humiques extractibles par les solutions alcalines, à l'aide du permanganate de potasse, c'est-à-dire d'après le procédé en usage pour la détermination des matières organiques dissoutes dans les eaux (V. p. 715). Dans ce but, Schulze fait bouillir 5 gr. de la terre fine avec 100 C.C. d'une solution de potasse à 0,1 — 1 p. 100, suivant la teneur en humus de la terre (E. Wolff emploie une solution

niaque et dans des composés organiques. Il ne suffit pas de connaître la quantité totale d'azote, mais il faut que l'analyse indique l'état de la combinaison et la proportion de chaque composé.

a. Dosage de l'acide azotique.

Comme les azotates (ainsi que les azotites) ne restent pas dans le résidu de l'épuisement par l'eau de la terre, tout l'acide azotique (et l'acide azoteux) que celle-ci renferme se trouve dans l'extrait aqueux, où il a déjà été dosé : voy. § 297, c.

b. Dosage de l'ammoniaque.

Comme la terre retient les combinaisons ammoniacales, de telle sorte qu'il est impossible de les faire passer entièrement dans l'extrait aqueux, l'ammoniaque trouvée dans ce dernier, en admettant qu'elle s'y rencontrait en quantité susceptible d'être dosée, ne permet de tirer aucune conclusion sur la teneur totale du sol en ammoniaque. C'est pourquoi il est nécessaire d'effectuer un dosage particulier. — D'après les recherches de *Knop* et *W. Wolf* (*), ainsi que de *A. Baumann* (**), on ne rencontre dans les sols que de très petites quantités de composés ammoniacaux, tout au plus 2 à 3 parties d'ammoniaque dans 100 000 parties de terre. On a recommandé pour le dosage de ce corps les méthodes suivantes :

α. Procédé de *Schlœsing* (p. 191, b).

E. Wolff (***) recommande d'employer 50 grammes de terre fine séchée à l'air et de les humecter bien uniformément avec 40 C.C. d'une lessive de soude froide et très concentrée. Au bout de 48 heures, l'ammoniaque est expulsée. Mais comme les terres contenant de l'humus dégagent continuellement de l'ammoniaque au contact de la lessive de soude, bien qu'elles soient exemptes de composés ammoniacaux, la méthode ainsi appliquée ne peut pas être employée pour les terres renfermant de l'humus (****).

β. Distillation avec de l'eau et de la magnésie calcinée (p. 189, 5, a).

E. Wolff propose de distiller 100 grammes de terre fine séchée à l'air avec 500 C. C. d'eau et 5 grammes de magnésie fraîchement calcinée. — *Grandeau* fait remarquer que la méthode ainsi appliquée ne peut pas donner des résultats exacts, parce que, après l'expulsion de l'ammoniaque présente, il doit encore s'en dégager des autres éléments azotés de la terre. D'après

à 1/2 p. 100), il verse le mélange sur un filtre (au lieu de papier, on se sert de sable fin calciné dont on remplit la pointe de l'entonnoir), on lave, on étend à 150-200 C.C. et l'on emploie quelques centimètres cubes pour le dosage, qui naturellement ne peut donner un résultat très exact.

(*) *Chem. Centralblatt*, 1860, 540.

(**) *Landwirthschaftliche Versuchsstationen*, 1886, p. 184.

(***) *Anleitung z. chem. Untersuchung landwirthschaftl. wichtigen Stoffe*.

(****) Voy. aussi *A. Baumann* (*Landwirthsch. Versuchsstationen*, 1886, p. 255). Il reste encore à rechercher si le lait de chaux donnerait de meilleurs résultats.

lui, on obtient des résultats très exacts à l'aide de la méthode suivante, due également à *Schlœsing* et dans laquelle l'ammoniaque est dosée non par distillation de la terre, mais par celle de son extrait chlorhydrique.

On procède comme il suit :

aa. On mélange 1 volume d'acide chlorhydrique avec 4 volumes d'eau et, dans l'acide ainsi étendu, on dose l'ammoniaque qui peut s'y trouver.

bb. Dans un ballon taré de 1 à 2 litres on introduit une quantité de terre fine séchée à l'air correspondant à 100 grammes de terre fine desséchée à 125°, on ajoute sans chauffer 50 C.C. de l'acide chlorhydrique étendu indiqué en *aa.*, et après le dégagement de l'acide carbonique on ajoute encore 50 C.C. du même acide et plus encore si c'est nécessaire,

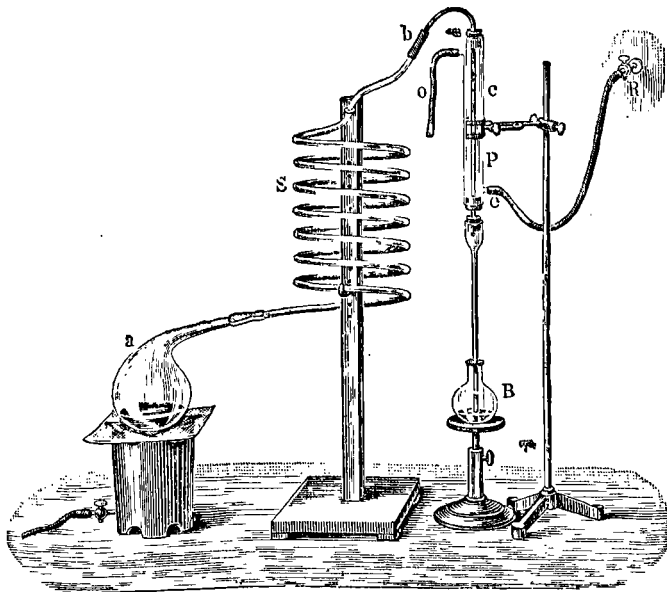


Fig. 254.

de telle sorte que l'acide, après agitations répétées, soit en grand excès. Maintenant on verse de l'eau exempte d'ammoniaque de façon à avoir en tout environ 400 C.C. de liquide, on mélange bien, on pèse le ballon, on le laisse reposer jusqu'à ce que le liquide surnageant le dépôt soit devenu clair; on décante à l'aide d'un siphon muni d'un robinet à pince et en repesant le ballon on détermine la quantité du liquide décanté. Maintenant, pour savoir quelle quantité du liquide total on a ainsi prélevée, on filtre le résidu non dissous, on le lave, on le dessèche à 125° et l'on retranche son poids du contenu total du ballon. Dans la solution décantée on détermine la teneur en ammoniaque, puis on calcule la quantité de

celle-ci pour la solution totale et par suite pour 100 grammes de terre fine desséchée à 125°.

cc. Pour doser l'ammoniaque dans la solution chlorhydrique on se sert de l'appareil représenté par la figure 254, lequel se distingue des appareils ordinairement employés pour la distillation de l'ammoniaque en ce qu'il exclut toute souillure de la solution ammoniacale à titrer par les éléments du verre, et qu'on obtient toute l'ammoniaque dans une très petite quantité de liquide. Dans la cornue *a* on verse la solution chlorhydrique de la terre, puis on la mélange avec un grand excès de magnésie fraîchement calcinée. Le réfrigérant *S* communique d'une part avec la cornue et d'autre part, en *b*, avec le tube de platine recourbé *c*, qui traverse un petit réfrigérant *P*, alimenté par le réservoir *R*. L'extrémité inférieure du tube de platine s'adapte en *e* dans un tube de verre élargi en forme d'entonnoir, dont l'extrémité inférieure plonge dans le liquide qui se trouve dans le ballon *B*; ce liquide, dont la quantité est exactement mesurée est un acide sulfurique titré très étendu, contenant environ 1 milligramme SO_3 par centimètre cube. Si l'on a chauffé le contenu de la cornue *a* assez longtemps pour être sûr d'avoir fait passer toute l'ammoniaque en *B*, on titre l'excès d'acide avec de l'eau de chaux titrée pour l'acide, en employant la teinture de tournesol comme indicateur (*). — *A. Baumann* (**) recommande, notamment lorsqu'on se sert de réfrigérants en verre, de déterminer la teneur en ammoniaque du produit distillé par la méthode azotométrique.

γ. Méthode azotométrique.

Cette méthode de dosage de l'ammoniaque, simple et en même temps très exacte, est due à *W. Knop* (***) et a été aussi recommandée par ce dernier et par *W. Wolf* (****) pour doser l'ammoniaque dans la terre arable. Plus tard le procédé a été à plusieurs reprises modifié et perfectionné, notamment par *E. Dietrich* (*****), *W. Knop* (*****), *P. Wagner* (*****) et *F. Soxhlet* (*****). Il repose sur l'action des hypobromites alcalins en excès sur les sels ammoniacaux, dont tout l'azote est mis en liberté par ce réactif; mais il ne peut être employé pour le dosage de l'ammoniaque dans les sols ou dans la solution chlorhydrique de ceux-ci (*Dietrich*, — *A. Baumann*)

(*) Pour préparer une teinture de tournesol extrêmement sensible, on procède de la manière suivante, d'après Schloësing : On fait bouillir avec un peu d'hydrate de chaux une solution très concentrée de tournesol dans l'eau distillée, on laisse déposer, on décante, on filtre, on mélange avec 5 ou 6 volumes d'alcool, on filtre le précipité bleu qui a pris naissance, on le lave plusieurs fois avec de l'alcool faible et on le conserve dans un flacon bouché avec de l'alcool. Pour préparer la teinture de tournesol, on délaye dans l'eau un peu du précipité bleu, on sursature par l'acide sulfurique étendu, on filtre le sulfate de chaux formé, on fait bouillir une fois pour expulser l'acide carbonique et ensuite on neutralise exactement avec une lessive de potasse ou de soude.

(**) *Landwirthschaftl. Versuchsstationen*, 1886, p. 255.

(***) *Chem. Centralblatt*, 1860, 244.

(****) *Ibid.*, 1860, 257.

(*****) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, V, 36.

(*****) *Ibid.*, IX, 225, XIV, 148, XXV, 501 et XXVI, Heft I.

(******) *Ibid.*, XIII, 535 et XV, 250.

(******) *Ibid.*, XVI, 81.

que lorsque la terre soumise à l'essai ne contient pas d'autres combinaisons azotées décomposables par les hypobromites alcalins avec dégagement d'azote (l'urée par exemple) et ne sont pas riches en humus. La méthode donnerait par conséquent des résultats tout à fait inexacts avec la terre arable fraîchement fumée ou les terres très chargées d'humus, comme par exemple celle des marais (*). Comme le procédé azotométrique joue un rôle beaucoup plus important dans l'analyse des engrais que dans celle de la terre arable, nous n'en parlerons avec détails que dans le chapitre relatif à l'analyse des engrais (§ 322).

c. Dosage de l'azote à l'état de composés organiques.

α. On détermine la quantité totale d'azote en calcinant avec de la chaux sodée un échantillon de terre séchée à l'air (p. 627 et 654) et on retranche l'azote trouvé sous forme d'acide azotique et d'ammoniaque.

Si la terre ne contient que de très faibles quantités de matières organiques, on mélange l'essai avec 0,3 à 0,5 grammes de sucre de canne pur, afin d'obtenir sous forme d'ammoniaque l'azote de l'acide azotique. *E. Wolf* recommande de triturer l'essai avec la solution aqueuse du sucre et de dessécher la masse, afin d'obtenir un mélange bien complet. *E. Schulze* a montré que dans ces circonstances de petites quantités seulement d'acide azotique sont complètement transformées en ammoniaque (p. 628).

β. À l'aide de la méthode de *Kjeldahl*, qui sera décrite plus loin (Analyse des engrais), on détermine la somme de l'azote contenu dans les matières organiques et de celui qui se trouve sous forme d'ammoniaque, après avoir expulsé l'acide azotique produit par évaporation avec de l'acide sulfurique étendu. Si de l'ammoniaque obtenue par cette méthode on retranche celle qui se trouve telle quelle dans le sol, on obtient l'ammoniaque correspondant aux matières organiques; voy. aussi § 329, γ.

9. Dosages complémentaires.

§ 303.

a. Dosage de l'acide carbonique.

Dans un essai de terre fine séchée à l'air, que l'on prendra plus ou moins considérable suivant la quantité de l'acide carbonique, on dose ce dernier d'après l'une des méthodes décrites dans les pages 574 à 584, après avoir préalablement fait bouillir l'essai avec de l'eau, afin d'expulser l'acide carbonique absorbé.

(*) Voy. à ce sujet W. Knop, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, IX, 225; Hüfner, *ibid.*, X, 486; Pagel, *ibid.*, XV, 282; A. Morgen, *ibid.*, XX, 37; E. Schulze, *ibid.*, XXI, 1; A. Baumann, *Landwirth. Versuchsstat.*, 1886, 282.

b. Dosage du soufre non oxydé.

Le sol renferme quelquefois de petites quantités de soufre non oxydé, en grande partie à l'état de sulfures métalliques (pyrite). On le reconnaît facilement en faisant un dosage d'acide sulfurique dans la terre non chauffée au rouge et en le répétant avec de la terre préalablement calcinée. La quantité d'acide sulfurique est alors plus forte dans le dernier cas (*E. Wolff*). Si l'on veut doser ce soufre non oxydé, on humecte, dans une capsule en platine, 50 grammes de la terre fine séchée à l'air avec une solution concentrée de salpêtre pur, on ajoute un peu de carbonate de soude pur, on dessèche et l'on porte peu à peu au rouge. L'oxydation de la matière organique est complète. Après refroidissement, on reprend par l'eau et on chauffe dans une capsule en porcelaine avec de l'acide chlorhydrique et un peu d'acide azotique; on filtre, on sépare la silice, on dose l'acide sulfurique et on en retranche la quantité trouvée au § 298, c. Le reste correspond au soufre non oxydé contenu dans le sol.

c. Réaction du sol.

Enfin, pour compléter l'analyse, il faut chercher quelle est la réaction du sol. Pour cela, on pose une petite motte de terre humide sur du papier de tournesol sensible. Si la réaction est acide, il faut observer si le papier taché en rouge perd ou conserve sa nuance. Dans le premier cas la réaction ne peut être produite que par l'acide carbonique libre.

d. Autres dosages.

Suivant les circonstances, il peut être utile de pousser l'analyse plus loin; on peut alors doser les hydrates de peroxyde de fer et d'alumine, *A. Müller* (*), *W. Knop* (**), — déterminer la quantité et la nature des gaz absorbés par le sol, *Blumtritt* (***), *Reichardt* (****), — examiner la manière dont le sol mouillé ou imprégné d'une lessive de potasse se comporte au contact de l'oxygène ou de l'air, *E. Wolf*, *Fr. Schulze* (*****), — déterminer les substances qui, lors du dosage de l'humus, d'après *Schlössing* (§ 295), entrent dans la solution ammoniacale avec l'humus (analyse de la matière noire) (*****), — examiner la manière dont le sol arable se comporte dans le dialyseur, *Petermann* (*****), *Sestini* (*****). Mais relativement à ces déterminations je dois renvoyer aux travaux originaux.

(*) *Landwirth. Versuchsstat.*, IV, 226, et *Journ. f. prakt. Chemie*, 98, 4.

(**) *Ibid.*, VIII, 41.

(***) *Journ. f. prakt. Chemie*, 98, 418.

(****) *Ibid.*, 98, 438, et *Zeitsch. f. anal. Chem.*, VIII, 85.

(*****) *E. Wolff. Anleitung zur chem. Untersuchung landw. wicht. Stoffe.*

(*****) Grandean, *Analyse appliquée à l'agriculture.*

(*****) *Landwirth. Versuchsstat.*, XV, 418.

(*****) *Ibid.*, XXIX, 459.

100 PARTIES DE TERRE FINE DESSÉCHÉE A 125° CONTIENNENT :

1133

SPECIALITÉS.

		Solubles dans l'eau.	Dans les combinaisons décomposables par l'acide chlorhydrique.	Dans les combinaisons décomposables par l'acide sulfurique.	Dans les combinaisons décomposables par les acides chlorhydrique et sulfurique.	ENSEMBLE
Principes fixes	Potasse.	0,005	0,150	0,200	1,500	1,855
	Soude.	0,004	0,050	0,100	1,000	1,154
	Chaux.	0,009	0,500	0,150	0,200	0,859
	Magnésie.	0,002	0,400	0,100	0,150	0,652
	Alumine.	—	2,500	3,000	4,000	9,500
	Protoxyde de fer.	—	0,100	—	—	0,100
	Peroxyde de fer.	—	2,000	1,000	0,500	3,500
	Oxyde salin de manganèse.	—	0,060	—	—	0,060
	Acide sulfurique.	0,008	0,020	—	—	0,028
	Acide phosphorique.	0,001	0,080	0,020	—	0,101
	Acide carbonique.	—	0,600	—	—	0,600
	Chlore.	0,002	—	—	—	0,002
Acide silicique, combiné.	0,007	4,000	6,000	12,000	22,007	
Acide silicique, à l'état de quartz.	—	—	—	55,106	55,106	
Somme.		0,038	10,460	10,570	74,256	95,324
Principes combustibles, décomposables au rouge ou volatils	Ammoniaque.	Teneur en azote 0,0025	Teneur en carbone —	Teneur en hydrogène 0,0005	Teneur en oxygène —	0,003
	Acide azotique.	0,056	—	—	0,140	0,140
	Acide humique,	—	1,200	0,800		2,000
	Humine.	—	0,200	0,153		0,353
	Autres substances organiques.	0,050	0,580	0,670		1,000
	Eau chimiquement combinée.	—	—	1,200		1,200
Somme.		0,0885	1,980	2,6075		4,676
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1						100,000

IS 303

10. Représentation des résultats.

§ 304.

Les résultats de l'analyse doivent être représentés avec méthode, si l'on veut qu'ils offrent quelques données intéressantes sur la composition du sol. Je crois que le tableau ci-contre (p. 1158) remplit le mieux ce but. Les nombres sont pris arbitrairement et ne sont là que comme exemple de la disposition à choisir.

V. ANALYSE DES ENGRAIS

A. GÉNÉRALITÉS.

§ 305.

Je comprends ici sous le nom d'engrais, en premier lieu le *fumier*, résultant du mélange de l'urine et des excréments des animaux avec la paille servant de litière à ceux-ci, et en second lieu les *engrais commerciaux*, que l'agriculteur achète. Le nombre et les espèces de ces derniers se sont beaucoup accrus avec le temps; l'exploitation des mines, le commerce et l'industrie ont en effet combiné leurs efforts pour procurer à l'agriculture des aliments pour les végétaux, surtout de l'acide phosphorique, de la potasse et de l'azote, qu'ils ont retirés de sources extrêmement variées et sous les différentes formes (combinaisons ou mélanges) exigées par la culture des champs, des prés et des vignes.

Tandis que l'analyse chimique du fumier offre en général un intérêt plutôt scientifique, l'analyse des engrais commerciaux présente une très grande importance pratique, parce que la valeur très variable de ces derniers doit être déterminée par un essai chimique, qui permet de reconnaître la teneur en éléments actifs et la forme sous laquelle ceux-ci se trouvent combinés.

Comme maintenant les fabricants et les marchands d'engrais garantissent une certaine teneur, et que les agriculteurs peuvent dans les stations agronomiques et les laboratoires commerciaux faire vérifier si les engrais ont réellement la teneur garantie, l'analyse des engrais commerciaux joue un rôle très important dans un grand nombre de laboratoires. C'est aussi pour cela que de très nombreux chimistes se sont occupés de rechercher les méthodes d'essais les plus convenables et en se plaçant à des points de vue différents. Tandis que les uns se sont surtout occupés de l'exactitude des résultats, d'autres ont fait tous leurs efforts pour découvrir des méthodes aussi simples et aussi rapides que possible; les stations agronomiques et les fabriques d'engrais se sont aussi entendues

à différentes reprises pour régler le mode d'exécution de certaines analyses, afin d'obtenir des résultats uniformes.

Je m'efforcerai dans les pages suivantes de tenir compte autant que possible de ces différents points de vue; procédant du simple au composé, je m'occuperai d'abord des engrais qui ne doivent leur valeur qu'à un seul principe, et ensuite de ceux dans lesquels il y a à déterminer deux principes ou un plus grand nombre. Mais, avant tout, il est nécessaire de dire quelques mots sur la prise de l'échantillon, parce que l'analyse la plus exacte n'a aucune valeur, si l'échantillon ne représente pas la moyenne exacte de la marchandise.

B. PRISE DE L'ÉCHANTILLON (*).

§ 306.

Il faut lors de la prise de l'échantillon tenir compte des indications suivantes :

1. Si la matière à essayer est en tas formés de gros morceaux, de phosphorite par exemple, on ne peut prendre un échantillon exact qu'en en divisant une portion un peu grande et mélangeant uniformément la masse obtenue.

2. Si la marchandise, dont on doit prendre l'échantillon, se compose d'une poudre et de rognons ou de gros morceaux, on sépare ces derniers de la poudre à l'aide d'un tamis, on broie les rognons ou les gros morceaux et on mélange uniformément la masse ainsi obtenue avec la poudre qui a traversé le tamis.

3. S'il s'agit de prélever des échantillons d'une marchandise en poudre plus ou moins fine, contenue dans des tonneaux ou dans des sacs, il ne suffit pas d'en prendre des portions à la partie supérieure de ceux-ci et de les mélanger, parce que dans les tonneaux ou les sacs les différentes couches peuvent ne pas être semblables. Comme maintenant le mélange uniforme du contenu de plusieurs tonneaux ou sacs offre de grandes difficultés, on se sert généralement en pareil cas d'une sonde creuse (**), avec pointe *b* et poignée *a*, comme celle qui est représentée par la figure 235; elle est en tôle forte et elle a 60 centimètres environ de longueur et 3 de diamètre. On plonge la sonde dans les tonneaux ou les sacs et on la tourne une fois. L'instrument se remplit ainsi de la substance. On le retire lentement, on vide son contenu et on répète l'opération aussi souvent que cela semble nécessaire pour obtenir une moyenne homogène, dans tous les cas

jusqu'à ce qu'on ait prélevé 1 à 2 kilogr. au moins de la marchandise.

(*) Dans un grand travail relatif au guano, *Barral et Duval* se sont occupés de l'influence de la prise d'échantillon des engrais sur les résultats de l'analyse (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, XV, 490).

(**) E. Schumann, *Anleitung zur Untersuchung der käuflichen Düngmittel*, etc., 1876; P. Wagner, *Lehrbuch der Düngerfabrikation*, 1877.

Pour certains engrais, des sondes sans pointe sont préférables à celle dont il vient d'être question.

4. Lorsque sur une quantité relativement grande d'une substance plus ou moins pulvériforme il s'agit de prélever un petit échantillon convenable pour être expédié ou soumis aux autres opérations préliminaires, on mélange uniformément la masse sur une surface convenable (une table, une toile tendue sur le sol plan, etc.), on l'étend en une couche circulaire partout de même épaisseur et on en prend un ou deux segments, de façon que le poids de l'échantillon s'élève à 500 gr. environ.

5. Pour emballer et conserver les échantillons destinés à l'analyse, on se sert de flacons en verre fermant bien ou, pour les engrais non acides, de boîtes en fer-blanc munies de couvercles fermant hermétiquement.

6. Dans les laboratoires les échantillons doivent en général être de nouveau divisés. Si l'on a à effectuer un dosage d'humidité et une détermination de richesse dans l'échantillon desséché, on prend pour la première opération un gros échantillon de la marchandise telle qu'elle est ou après l'avoir mélangée rapidement dans un grand mortier. Pour déterminer la richesse, on passe aussi la substance, telle quelle ou après une légère dessiccation, sur un tamis avec mailles de 1 à 1,5 millimètre, on broie la partie grossière et on la fait également passer à travers le tamis, puis on mélange uniformément le tout. Maintenant, on prend à l'aide d'une cuiller un petit échantillon, on broie finement ce dernier, on le dessèche à la température à laquelle a été effectué le dosage de l'eau, et on l'emploie pour l'analyse. — Si au contraire on ne doit pas doser l'humidité de la substance et si celle-ci doit être analysée dans l'état de siccité qu'elle possède, il faut lors de la préparation d'un échantillon aussi homogène que possible opérer rapidement et éviter autant que possible toutes les circonstances qui peuvent modifier l'état d'humidité; il est alors convenable de toujours dissoudre de grandes quantités pesées de la substance et d'employer pour les dosages des portions aliquotes de la solution.

7. Dans certaines circonstances, on peut mélanger uniformément des échantillons humides et les préparer pour l'analyse, du moins pour le dosage de certains éléments, en en mélangeant une grande quantité pesée avec une quantité pesée de plâtre cuit. Si la quantité de ce dernier est convenablement choisie, on obtient un mélange qui, après broyage, peut être tamisé et mélangé uniformément. Si l'on craignait que l'addition du plâtre n'entraînât une perte d'ammoniaque, il faudrait broyer ce dernier avec 5 à 5 p. 100 d'acide sulfurique. — Inutile de dire que lorsqu'on prendra les quantités de substance nécessaires pour l'analyse, il ne faudra pas manquer de tenir compte du plâtre ajouté (*).

(*) Consulter Post, *Traité d'analyse chimique*, chap. ENGRAIS

C. ANALYSE DES ENGRAIS QUI DOIVENT UNIQUEMENT OU PRESQUE UNIQUEMENT LEUR VALEUR A LEUR RICHESSE EN ACIDE PHOSPHORIQUE.

I. Engrais qui renferment l'acide phosphorique entièrement sous forme de combinaisons insolubles dans l'eau.

§ 307.

A ce groupe appartiennent les phosphates des os (cendre d'os, noir animal), le phosphate de chaux précipité, les scories du procédé Thomas, les phosphates minéraux (apatite, phosphorite, coprolithes, ostéolithes, phosphates de Navassa, de Sombbrero, de la Caroline, etc.), et plusieurs sortes de guanos (guanos de Baker, de Maracaibo, de Jarvis, etc.). Tous ces phosphates ne contiennent que de l'acide phosphorique tribasique (acide orthophosphorique), combiné en majeure partie à la chaux, et la plupart d'entre eux renferment, en effet, de l'orthophosphate de chaux basique (phosphate tricalcique, $3\text{CaO}, \text{PO}_3$), mais dans d'autres, par exemple dans les croûtes des guanos de Baker et de Jarvis (*) et quelquefois aussi dans le phosphate de chaux précipité, on trouve de l'orthophosphate neutre de chaux (phosphate dicalcique, $2\text{CaO}, \text{H}_2\text{O}, \text{PO}_3$). Par conséquent, l'orthophosphate contenu dans les premiers n'est pas altéré par calcination, tandis que dans les seconds il se transforme en pyrophosphate ($2\text{CaO}, \text{PO}_3$).

1. Détermination de l'humidité.

On dessèche 5 à 5 gr. jusqu'à constance de poids. En ce qui concerne la température à observer pour la dessiccation, c'est celle de 100° qui est la plus commode, et c'est pour cela qu'elle est fréquemment adoptée, bien qu'une dessiccation à 110° permette d'atteindre plus complètement le but et doive en général être préférée. Pour le noir animal une température aussi élevée est indispensable. La pesée et la dessiccation sont convenablement effectuées dans un flacon léger muni d'un bouchon creux (fig. 236).

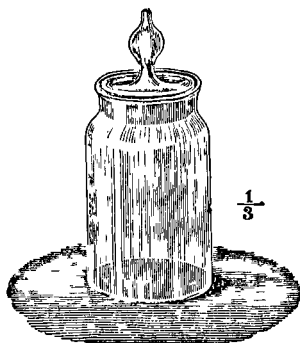


fig. 236.

2. Dosage de l'acide phosphorique.

Parmi les nombreuses méthodes de dosage de l'acide phosphorique, la méthode pondérale par le molybdène a été reconnue en toutes circonstances comme la plus convenable pour les phosphates dont il est

ici question (**). Outre cette méthode, je décrirai aussi dans les pages suivantes celle indiquée récemment par C. Glaser (**).

(*) C. Gilbert, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XII, 1.

(**) *Voy. Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXI, 289.

(***) *Ibid.*, XXIV, 178.

a. Dissolution de la substance.

§ 308.

α. Si le phosphate à analyser est exempt ou presque exempt de substances organiques, s'il est facilement soluble dans les acides et s'il ne contient pas ou seulement très peu de silicates facilement décomposables, comme par exemple le phosphate de chaux précipité, on en dissout à chaud, si la substance est en poudre fine et homogène, 0,4 à 0,5 gr. dans de l'acide azotique dilué, on étend un peu et l'on filtre. Si au contraire la substance n'est pas en poudre fine et n'est pas parfaitement homogène, on en dissout, comme il vient d'être dit, 4 à 5 gr. dans 500 C.C. ou 8 à 10 gr. dans 1000 C.C. et l'on emploie 50 C.C. de la dissolution.

β. Si la substance à analyser est exempte ou presque exempte de matières organiques, si elle est difficilement soluble dans les acides ou riche en silicates décomposables, par exemple, les phosphorites, les scories du procédé Thomas, on en fait digérer pendant une heure au bain-marie 0,4 à 0,5 gr avec 8 C.C. d'acide chlorhydrique fumant, on évapore à siccité au bain-marie, on humecte le résidu avec 5 C.C. d'acide chlorhydrique, on ajoute un peu d'eau et on filtre le résidu (sable et silice), qui avec les phosphorites est généralement faible et au contraire volumineux avec les scories du procédé Thomas. Maintenant, on évapore de nouveau presque à siccité, on ajoute 10 C.C. d'acide azotique à 1,2 de densité, on évapore encore presque à sec, on ajoute 5 C.C. d'acide azotique et un peu d'eau et on verse dans un gobelet de verre. Si la substance n'est pas finement pulvérulente et pas parfaitement homogène, il est aussi convenable dans ce cas d'en dissoudre, comme il vient d'être dit, 4 à 5 gr. ou 8 à 10 gr. dans 500 ou 1000 C.C. et d'employer 50 C.C. pour l'analyse. Si le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique est considérable, il faut avoir la précaution de le soumettre au traitement indiqué en γ et de réunir à la solution principale la solution ainsi obtenue ou d'y doser séparément l'acide phosphorique.

γ. Si la substance à analyser est riche en substances organiques ou si elle ne peut être dissoute complètement dans l'acide chlorhydrique qu'avec difficulté, ou bien s'il peut s'y être formé un pyrophosphate par calcination, on en fond 0,4 à 0,5 gr. dans un creuset de platine avec 3 ou 4 parties de carbonate de soude et, s'il y a des substances organiques, 1 partie d'azotate de potasse, on dissout dans l'eau la masse fondue, on verse la solution dans un gobelet de verre, on étend, on couvre ce dernier avec un verre de montre, on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique en grand excès, on lave le verre de montre, on verse la liqueur dans une capsule en porcelaine, on évapore à siccité au bain marie, on ajoute 10 C.C. d'acide chlorhydrique, puis un peu d'eau, on chauffe, on filtre, on évapore le liquide filtré presque à sec, on ajoute 20 C.C. d'acide azotique à 1,2 de densité, on évapore de nouveau presque à siccité, on ajoute encore 20 C.C. d'acide azotique, on évapore de nouveau presque à sec, on ajoute 5 C.C. d'acide azotique et avec de l'eau on fait tomber le tout dans un

gobelet de verre. Dans le procédé γ , il est convenable, bien que cela demande plus de peine, de préparer de prime abord une substance finement pulvérulente et homogène, parce que la fusion d'un échantillon beaucoup plus gros pour la préparation de 500 ou 1000 C.C. de solution offre de grandes difficultés.

δ . Du noir animal on chauffe d'abord à l'ébullition 10 gr. environ avec à peu près 50 C.C. d'eau, on ajoute ensuite peu à peu environ 40 C.C. d'acide azotique à 1,2 de densité, on continue l'ébullition pendant une heure, on étend, on filtre dans un ballon d'un litre et on lave jusqu'à ce que la dernière eau de lavage n'offre plus de réaction acide. On dessèche ensuite le contenu du filtre et l'on brûle le charbon. S'il reste un résidu, on le chauffe avec de l'acide azotique, on filtre dans la solution principale, on porte à 1000 C.C. et on emploie 50 C.C. pour l'analyse.

b. Pratique de l'analyse.

α . Méthode par le molybdène (*).

§ 309.

aa. A la solution azotique obtenue d'après l'une des méthodes décrites dans le § 308. laquelle correspond à 0,4 ou 0,5 gr. de phosphate, qui contient par conséquent 0,1 à 0,2 gr. d'acide phosphorique, et peut s'élever à environ 50 C.C., on ajoute de la solution molybdique (**) une quantité telle qu'il y ait pour 1 partie d'acide phosphorique environ 50 parties d'acide molybdique, par conséquent, en général, 150 C.C. de la solution à cinq pour cent, et on laisse reposer à environ 50° pendant quatre à six heures. On mélange ensuite un échantillon du liquide clair surnageant le précipité avec à peu près son volume de solution molybdique et en chauffant pendant une heure à environ 50° on essaye si la précipitation est complète. S'il n'en est pas ainsi, on ajoute aussi à la solution principale d'autre liqueur molybdique et on chauffe de nouveau pendant quelques heures. Maintenant on décante le liquide sur un petit filtre, et laissant la majeure partie du précipité dans le gobelet de verre, on l'y lave en l'arrosant à plusieurs reprises avec de petites quantités d'un liquide obtenu en mélangeant

(*) Bien que la méthode par le molybdène ait déjà été décrite p. 340, je dois encore en parler ici avec détails, parce qu'elle a subi dans ces derniers temps des perfectionnements importants; voy. notamment les travaux de Abesse, Jani et Märcker (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, XI, 259) et de Peitzsch, Rohm et P. Wagner (*Ibid.*, XIX, 414).

(**) Pour préparer cette solution à 5 p. 100 avec l'acide molybdique, on dissout 1 partie d'acide molybdique dans 4 parties d'ammoniaque liquide à 8 p. 100 et l'on verse la solution dans 15 parties d'acide azotique à 1,2 de densité; pour la préparer avec le molybdate d'ammonium, on dissout à chaud dans 1 litre d'eau 150 gr. de molybdate d'ammonium pur et l'on verse la solution dans 1 litre d'acide azotique à 1,2. Avec le molybdate d'ammonium $AzII^+O,7MoO_3$, la solution contient 5,5 p. 100 d'acide molybdique, avec celui de la formule $5AzII^+O,7MoO_3 + 4aq$ elle en renferme 6,1 p. 100. — Quelle que soit la manière dont la solution ait été préparée, on la laisse toujours reposer pendant quelques jours dans un lieu chaud, on décante, si c'est nécessaire, et on conserve à l'abri de la lumière.

100 parties de solution molybdique, 20 parties d'acide azotique à 1,2 de densité et 80 parties d'eau (*) ; on continue le lavage jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de chaux dans le liquide filtré, jusqu'à ce que, par conséquent, les gouttes qui s'écoulent en dernier lieu ne produisent plus de trouble dans de l'alcool concentré mélangé avec un peu d'acide sulfurique étendu.

Maintenant, on dissout le phosphomolybdate d'ammonium dans aussi peu d'ammoniaque que possible. Pour cela, on laisse tomber goutte à goutte sur le filtre de l'ammoniaque liquide (**) légèrement chauffée, après avoir placé sous le filtre le gobelet de verre contenant une partie du précipité ; la dissolution de ce dernier étant achevée, on étend avec un peu d'eau, on filtre à travers le même filtre dans un gobelet de verre plus petit (de 200 C.C. environ de capacité) et on lave le premier gobelet et le filtre avec de l'ammoniaque étendue (1 vol. d'ammoniaque liquide et 5 vol. d'eau). Afin de pouvoir déterminer plus exactement l'excès de l'ammoniaque, on ajoute maintenant de l'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à ce que la majeure partie de l'ammoniaque soit neutralisée (le précipité qui se forme doit se redissoudre encore assez facilement par agitation) et l'on ajoute ensuite 6 à 8 C.C. d'ammoniaque liquide non étendue, qu'il est convenable d'employer encore pour le lavage du gobelet de verre et du filtre. On laisse refroidir complètement le liquide contenu dans le petit gobelet de verre, dont le volume ne doit pas s'élever à plus de 70 ou 75 C.C., et ensuite à l'aide d'une burette ou d'une pipette on ajoute goutte à goutte en agitant 15 à 20 C.C. de mixture de chlorure de magnésium (***) et finalement de l'ammoniaque liquide non étendue en quantité telle que le volume total de cet alcali forme environ le quart de celui du liquide, par conséquent environ 20 C.C. — Le phosphate ammoniaco-magnésien est ainsi obtenu sous forme d'un précipité nettement cristallin. Au bout de quatre heures environ, on le filtre, puis avec un peu du liquide filtré on fait tomber tout le reste sur le filtre, on lave avec un mélange de 1 partie d'ammoniaque liquide et de 5 parties d'eau, jusqu'à ce que les dernières gouttes qui s'écoulent ne troublent plus la solution acide d'argent, on dessèche le précipité, on incinère le filtre à part, on calcine le précipité d'abord doucement et ensuite pendant une ou deux minutes sur le chalumeau à gaz, puis on le pèse. Il ne faut pas manquer d'essayer le liquide filtré avec le chlorure de magnésium pour savoir si tout l'acide phosphorique est bien précipité, et dans les analyses qui exigent des résultats aussi exacts que possible, il faut chauffer le pyrophosphate de magnésie avec de l'acide chlorhydrique, afin de savoir si par hasard il ne reste pas de la silice, que l'on pèserait et

(*) P. Wagner étend la solution molybdique destinée au lavage dans la proportion de 1 volume de solution molybdique pour 3 volumes d'eau.

(**) Märcker et P. Wagner étendent l'ammoniaque avec 5 parties d'eau.

(***) Comme je l'ai déjà fait remarquer p. 339, cette mixture doit être préférée, sous tous les rapports, à celle contenant du sulfate de magnésie. Comme il est facile de se procurer du chlorure de magnésium cristallisé, on prépare le mélange avec 110 gr. de ce dernier, 140 gr. de sel ammoniac, 700 C.C. d'ammoniaque liquide (avec 8 p. 100 AzH³) et 1500 C.C. d'eau. Au bout de quelques jours, on filtre la solution, si c'est nécessaire (Märcker). Pour précipiter 0,1 gr. d'acide phosphorique on emploie 10 C.C. de la mixture de chlorure de magnésium. Cette quantité contient presque le double de la magnésie nécessaire pour la précipitation de l'acide phosphorique.

porterait en déduction. La solution chlorhydrique, traitée par l'hydrogène sulfuré, ne doit pas donner de précipité de sulfure de molybdène ou, s'il s'en forme un, il doit être à peine appréciable. S'il n'en était pas ainsi, on obtiendrait un résultat trop élevé.

La méthode par le molybdène a subi des modifications fréquentes et profondes. Je ne puis pas décrire avec détails toutes ces modifications; je me contenterai d'en mentionner deux qui sont en usage dans un grand nombre de stations agronomiques, et qui ont pour but d'économiser : l'une (*bb*) du temps, l'autre (*cc*) du liquide molybdique.

bb. Première modification de P. Wagner (*) (elle ne se distingue de *aa* que par quelques légers changements dans le mode d'exécution). — 25 à 50 C.C. de la solution phosphatique, contenant de 0,1 à 0,15 d'acide phosphorique, sont mélangés dans une capsule en porcelaine avec 100 à 150 C.C. de la solution molybdique préparée avec le molybdate d'ammonium (voy. p. 1164, deuxième note). Le mélange est chauffé à environ 80° au bain-marie ou sur la flamme en agitant fréquemment et mis de côté pendant une heure. On filtre, on lave le précipité jaune (qui naturellement n'a pas besoin d'être porté complètement sur le filtre) avec de la solution molybdique étendue (p. 1165, première note), on place la capsule de porcelaine sous l'entonnoir, on perce le filtre avec un fil de platine et, avec de l'ammoniaque liquide à 2,5 p. 100, on fait tomber le précipité sur le filtre, en lavant abondamment ce dernier dans la capsule; on dissout le précipité en agitant, on verse le liquide dans un gobelet de verre, on lave la capsule avec de l'ammoniaque liquide à 2,5 p. 100, on ajoute encore de celle-ci de façon que le volume s'élève à environ 100 C.C., on ajoute ensuite goutte à goutte en agitant environ 15 C.C. de mixture de chlorure de magnésium, on laisse reposer pendant deux jours, en recouvrant le vase, puis on procède comme en *aa*.

cc. Deuxième modification de P. Wagner (**) (elle est basée, sur cette réaction, découverte par *Gilbert* (***) et *E. Richters* (****), qu'en présence de 15 p. 100 d'azotate d'ammonium il faut moins de solution molybdique pour précipiter tout l'acide phosphorique).

On mélange dans un gobelet de verre 25 ou 50 C.C. de la solution phosphatique, contenant 0,1 à 0,2 gr. d'acide phosphorique, avec de l'azotate d'ammonium en solution concentrée (****) et de la solution molybdique à 5,5-6.1 p. 100 (voy. p. 1164, deuxième note) en quantités telles que le liquide total contienne 15 p. 100 d'azotate d'ammonium et que pour 0,1 gr. d'acide phosphorique il y ait au moins 50 C.C. de solution molybdique. On chauffe le contenu du gobelet de verre au bain-marie à 80-90° et on le met de côté pendant environ une heure. On filtre, puis on lave le précipité avec une solution acidifiée et étendue d'azotate d'ammonium (*****). Comme en *bb*,

(*) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XIX, 444.

(**) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXI, 237.

(***) *Correspondenzblatt d. Vereins analytischen Chem.*, 1^{er} nov. 78.

(****) *Dungher's polyt. Journ.*, 197, 1180; *Zeitschr. f. anal. Chem.*, X, 467.

(*****) 750 gr. d'azotate d'ammonium dissous dans l'eau de façon à avoir 1 litre de liquide.

(*****) 150 gr. d'azotate d'ammonium et 10 C.C. d'acide azotique dissous dans l'eau de façon à avoir 1 litre de liquide

on dissout ensuite le précipité dans de l'ammoniaque liquide à 2,5 p. 100, puis on ajoute encore de cette dernière de façon que le volume du liquide s'élève à environ 75 C.C., puis en agitant on ajoute par 0,1 gr. d'acide phosphorique 10 C.C. de mixture de chlorure de magnésium et on procède comme en *bb*.

β. *Méthode de C. Glaser.*

§ 310.

Je ne connais pas encore par expérience cette méthode indiquée récemment par *C. Glaser* (*). Mais comme, d'après la communication de *Glaser*, elle a toujours fourni de bons résultats, je vais en donner la description. Elle repose sur la réaction suivante : en présence de sels calcaires et de citrate d'ammonium, l'acide phosphorique est précipité directement par la mixture de magnésie, lorsqu'il y a assez d'acide sulfurique pour transformer tous les sels calcaires en sulfate et qu'on n'emploie pas plus de citrate d'ammonium qu'il n'est nécessaire pour maintenir les sels de chaux en solution alcaline. On procède comme il suit :

A la solution acide contenant le phosphate de chaux on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il se produise un trouble, puis (à l'aide d'un petit tube effilé ou d'une petite pipette) on verse avec précaution d'une solution d'acide citrique à 50 p. 100 la quantité nécessaire pour clarifier le liquide. Si ce dernier présente alors une réaction alcaline, il est prêt pour la précipitation. Mais s'il était encore acide ou neutre, on ajouterait alternativement un peu d'ammoniaque ou d'acide citrique jusqu'à ce qu'on ait atteint le point, c'est-à-dire jusqu'à ce que après l'addition de la dernière goutte d'acide citrique le liquide parfaitement clair ait une réaction encore nettement alcaline. Avec un peu d'habitude on peut atteindre ce point avec trois ou tout au plus quatre C.C. de solution d'acide citrique. Au liquide refroidi on ajoute maintenant goutte à goutte et en agitant continuellement la quantité nécessaire de mixture de magnésie (**) et ensuite de l'ammoniaque en grand excès. On filtre au bout de 6, 8 ou mieux encore de 12 heures, on lave avec de l'ammoniaque liquide à 4 p. 100, on dissout le précipité sur le filtre dans de l'acide sulfurique étendu (à 15 p. 100 environ) et on précipite le liquide filtré par l'ammoniaque, en ajoutant un peu de mixture de magnésie. Après le dépôt (ce qui ordinairement exige une heure), on filtre, à l'aide d'une pompe à aspiration, sur de l'amiante placée dans un creuset de platine dont le fond est percé de trous, on lave avec de l'eau ammoniacale, on calcine et on pèse le pyrophosphate de magnésium (***) .

(*) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 178.

(**) Glaser prépare de la manière suivante la mixture de magnésie : 140 gr. de sulfate de magnésie, 150 gr. de sulfate d'ammonium et 30 gr. de chlorure d'ammonium sont dissous dans 350 C.C. d'ammoniaque liquide à 10 p. 100 et 1 650 C.C. d'eau. On filtre le liquide après un repos de plusieurs jours.

(***) Les résultats des trois analyses communiquées par *C. Glaser* sont il est vrai tout à fait satisfaisants ; mais à mon avis il reste encore à rechercher si dans ces analyses deux erreurs ne se sont peut être pas compensées. On sait, en effet, que le citrate d'ammonium

Si dans les phosphates compris sous le n° I l'acide phosphorique doit être dosé volumétriquement (d'après la méthode par l'uranium), ce qui peut se faire avec des substances pauvres en peroxyde de fer, on prépare la solution comme dans le § 308, mais, au lieu d'acide azotique, on peut employer de l'acide chlorhydrique. On élimine ensuite autant que possible l'acide libre par évaporation, puis on neutralise complètement avec une lessive de potasse ou de soude et on procède ensuite d'après le § 313, ββ.

Si, dans un des phosphates mentionnés on doit doser l'acide phosphorique soluble dans le citrate d'ammonium, on procède d'après le § 315 et on détermine ensuite l'acide encore contenu dans le résidu insoluble. En retranchant sa quantité de l'acide phosphorique total, on a l'acide soluble dans le citrate d'ammonium.

II. Engrais qui renferment l'acide phosphorique en partie sous forme de combinaisons solubles dans l'eau.

§ 311.

Dans cette catégorie sont compris les produits résultant du traitement par l'acide sulfurique des phosphates désignés en I.

Ces produits, qui sont les *superphosphates*, contiennent, indépendamment de grandes quantités de sulfate de chaux et de petites quantités de phosphate de chaux basique non désagrégé, de grandes proportions de phosphate de chaux acide et aussi, dans certaines circonstances, de l'hydrate d'acide phosphorique. L'acide phosphorique qui se trouve sous ces deux dernières formes est soluble dans l'eau, celui qui se trouve sous la première est insoluble. — Mais les superphosphates ne sont pas des préparations inaltérables. Avec le temps, le phosphate acide de chaux ($\text{CaO}, 2\text{H}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5$) ou même l'hydrate d'acide phosphorique ($3\text{H}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5$), agissant sur le phosphate de chaux basique ($3\text{CaO}, \text{P}_2\text{O}_5$), donnent naissance à du phosphate neutre de chaux ($2\text{CaO}, \text{H}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5$). Comme ce dernier est insoluble dans l'eau, la portion d'acide phosphorique soluble se trouve ainsi diminuée et la portion insoluble augmentée. Ce phénomène est désigné sous le nom de *rétrogradation* des superphosphates. S'il se produit déjà dans les superphosphates qui résultent de l'action de l'acide sulfurique sur du phosphate de chaux basique presque pur, il se présente à un degré encore plus élevé dans ceux qui ont été préparés avec des phosphates bruts riches en peroxyde de fer et en silicates alumineux, notamment s'ils renferment aussi du fluorure de calcium, parce que l'action de l'acide sulfurique sur ce dernier donne naissance à de l'acide fluorhydrique, qui désagrège les silicates renfermés dans le phosphate. Alors la rétrogradation repose non-seulement sur la réaction dont il a déjà été question, mais

peut retenir en dissolution un peu de phosphate ammoniaco-magnésien (comme le fait le tartrate, voy. p. 350 c, α), tandis que d'un autre côté le précipité contiendra un peu de sulfate de magnésium (voy. Rose-Finkener, *Handbuch. der analyt. Chem.*, 6^e édit., t. II p. 515).

encore sur la formation de phosphates de peroxyde de fer et d'alumine insolubles.

Dans chacun des états dont il vient d'être question — à l'état soluble dans l'eau, à l'état rétrogradé (par suite d'une précipitation ultérieure) et à l'état non désagrégé (il était alors soluble par lui-même dès le principe) — l'acide phosphorique présente une valeur agronomique différente et c'est pour cela que dans les analyses tout à fait complètes des superphosphates, il faut effectuer un dosage spécial pour chacun des états de l'acide phosphorique. — Mais comme les analyses ainsi effectuées exigent beaucoup de temps et de travail, on s'est efforcé de déterminer la valeur agronomique des superphosphates d'une manière plus simple, et c'est à la suite de ces efforts qu'ont été créées les expressions d'*acide phosphorique soluble* et d'*acide phosphorique soluble dans le citrate*. — Nous allons maintenant nous occuper de toutes ces méthodes de dosage, mais nous décrirons d'abord la détermination de l'humidité.

1. Détermination de l'humidité.

Cette détermination est effectuée comme en I, 1 (p. 1162), et en général à 100°. Mais comme le sulfate de chaux, qui se trouve en grande quantité dans les superphosphates, ne perd complètement son eau que lentement à 100°, ce n'est qu'après un long chauffage qu'on obtient un poids constant.

2. Dosage de l'acide phosphorique.

a. Sous les trois états dans lesquels il peut se rencontrer dans les superphosphates.

α. Dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'eau.

§ 312.

aa. Préparation de la dissolution.

α α. *Par lavage sur le filtre* (*). — On broie le superphosphate avec un peu d'eau, en écrasant complètement les pelotons, mais sans réduire en poudre fine les morceaux durs et un peu gros, on fait tomber sur un filtre et, en aspirant à l'aide de la pompe aérohydraulique, on lave à l'eau froide jusqu'à ce que la dernière eau écoulée n'ait plus de réaction acide. Si le premier liquide filtré se trouble en se mélangeant avec l'eau de lavage, on fait disparaître le trouble en ajoutant un peu d'acide azotique, on porte à un volume déterminé et on mélange. Avec les superphosphates en poudre fine et homogène on prépare avec environ 5 grammes de substance 250 C.C. de solution, avec les produits moins homogènes on fait avec 10 ou 20 grammes des solutions de 500 ou de 1000 C.C.

(*) Voy. *Zeitschr. f. anal. Chem.*, VII, 504 et XII, 276.

β β. *Par arrosage avec de l'eau.* — Bien que le procédé d'extraction décrit en α α soit celui qui donne les résultats les plus exacts (*), il n'est cependant pas en usage dans les stations agronomiques allemandes, parce qu'il exige plus de temps. On préfère dans ces stations le procédé suivant (**):

Dans un mortier on délaye avec de l'eau 20 grammes de superphosphate, on triture légèrement à l'aide du pilon et l'on verse, en lavant le mortier, dans un ballon d'un litre. Cette opération achevée, on remplit immédiatement jusqu'à la marque, on laisse digérer pendant deux heures (***) à la température de l'appartement, en agitant fréquemment, et ensuite on filtre sur un filtre sec. Lors du calcul ultérieur on ne s'occupe pas du volume de la portion restée indissoute.

bb. Détermination de la richesse de la solution.

§ 313.

α α. *Méthode pondérale.* — On emploie de la dissolution, préparée d'après le § 312, α α ou β β, une quantité mesurée contenant 0, 1 à 0, 2 grammes d'acide phosphorique et l'on dose celui-ci d'après le § 309.

β β. *Méthode volumétrique par l'urane* (****). — Comme pour la précipitation d'une seule et même quantité d'acide phosphorique on emploie des quantités différentes de solution d'urane, suivant que la solution contient ou ne contient pas de sels de chaux ou d'ammonium, il est absolument indispensable que la solution d'acide phosphorique, à l'aide de laquelle on fixe la valeur de la solution d'urane, se rapproche autant que possible de la solution à titrer. Sur ce principe repose la méthode suivante, adoptée par les stations agronomiques allemandes, mais qui n'est considérée comme applicable qu'aux superphosphates qui contiennent moins de 1 p. 100 d'acide phosphorique en combinaison avec le peroxyde de fer ou l'alumine (*****).

Pour les superphosphates qui ne contiennent pas beaucoup plus de 20 p. 100 d'acide phosphorique soluble dans l'eau, on mélange 200 C.C. de la solution, obtenue d'après le § 312, β β, avec 50 C.C. d'une solution acidifiée d'acétate d'ammonium (*****). Aussitôt que le précipité blanc de phosphate de peroxyde de fer et de phosphate d'alumine qui a pris naissance s'est déposé,

(*) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XII, 275.

(**) *Ibid.*, XXI, 288.

(***) La durée de la digestion n'est pas, pour certains superphosphates, sans avoir de l'influence sur le résultat; c'est pour cela qu'il ne faut pas changer arbitrairement la durée fixée pour le temps de la digestion; voy. Abesser, Jani et Märcker, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XII, 275.

(****) Comme la méthode par l'urane, qui a déjà été décrite p. 346, a subi depuis lors d'importants perfectionnements (voy. notamment Abesser, Jani et Märcker, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XII, 254), je dois à ce qui a déjà été dit à la page ci-dessus ajouter encore quelque chose.

(*****) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXI, 288.

(*****) 100 gr. d'acétate d'ammonium pur et 100 C.C. d'acide acétique à 1,039—1,040 de densité (*acetum concentratum*) sont dissous dans l'eau et le volume est porté à 1 litre.

on filtre sur un filtre sec, on lave le précipité trois fois avec de l'eau chaude après élimination du liquide filtré, on le calcine et le pèse, et dans le résultat de l'analyse on inscrit la moitié de son poids comme acide phosphorique combiné au peroxyde de fer et à l'alumine. — Pour les superphosphates qui contiennent beaucoup plus de 20 p. 100 d'acide phosphorique soluble dans l'eau, on n'emploie que 100 C.C. de la dissolution, on ajoute 100 C.C. d'eau et 50 C.C. de la solution acidifiée d'acétate d'ammonium.

Comme solution d'urane on emploie une solution d'azotate d'urane (*) et on effectue le titrage en prenant 50 C.C. de la solution séparée par filtration du précipité des phosphates de fer et d'alumine (non étendue par l'eau de lavage et contenant 40 C.C. de la solution primitive et 10 C.C. de la solution d'acétate d'ammonium) (voy. p. 346). La réaction finale est déterminée sur une plaque de porcelaine, après une vive ébullition sur une flamme ou chauffage dans un bain-marie bouillant, à l'aide de prussiate jaune en poudre fine ou d'une solution de ce sel préparée le jour même. Pour empêcher la solution de donner lieu à un dépôt de phosphate de chaux, il est convenable d'ajouter à froid la quantité de solution d'urane approximativement nécessaire et de ne chauffer qu'après cette addition.

On fixe la valeur de la solution d'urane à l'aide de la solution d'un superphosphate exempt de fer, contenant à peu près 10 p. 100 d'acide phosphorique, ou d'une solution d'une teneur à peu près égale en acide phosphorique, préparée en traitant du phosphate basique de chaux pur avec une quantité correspondante d'acide sulfurique. Lors de la fixation du titre de la solution d'urane les proportions du mélange de la solution d'acide phosphorique avec l'acétate d'ammonium doivent être les mêmes que lors de l'analyse des superphosphates. La teneur en acide phosphorique de la liqueur servant à la fixation du titre est déterminée d'après la méthode par le molybdène.

γγ. Méthodes acidimétriques.

§ 314.

Les méthodes acidimétriques sont basées sur la détermination de l'acidité des superphosphates à l'aide d'une liqueur alcaline titrée. Bien que la solution aqueuse des superphosphates ne renferme surtout, outre le sulfate de chaux, que du phosphate acide de chaux, il ne faut pas oublier qu'elle peut aussi contenir de l'acide phosphorique libre et même de l'acide sulfurique libre, si la préparation est défectueuse. — Comme en titrant directement avec une lessive de soude on ne peut pas par suite obtenir des résultats exacts, les méthodes acidimétriques durent être établies sur d'autres bases pour la détermination de la valeur des superphosphates. La première méthode proposée est celle de *A. Mollenda* (**); voici en quoi elle

(*) On dissout 100 gr. d'azotate d'urane dans 2820 C.C. d'eau et, afin de neutraliser la petite quantité d'acide azotique libre généralement contenue dans la solution, on mélange celle-ci avec 10 gr. d'acétate d'ammonium. 1 C.C. de la solution correspond à environ 0,005 gr. d'acide phosphorique.

(**) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXII, 155.

consiste : De la solution on précipite la chaux par l'oxalate de soude à l'ébullition ou par l'oxalate d'ammonium et à l'aide d'une solution de soude normale ou mieux demi-normale, on titre la solution, qui contient maintenant du phosphate acide de soude ou d'ammonium, et en employant la phénolphthaléine comme indicateur. La réaction finale (coloration violette) se produit dès que le phosphate acide (par exemple le phosphate de soude) est transformé en sel neutre (phosphate bisodique). 1 équivalent de soude correspond par conséquent à 1 équivalent d'acide phosphorique. — Si la solution du superphosphate contient de l'acide libre, on y ajoute de l'eau de chaux ou du carbonate de soude, jusqu'à ce qu'on obtienne un léger trouble ne disparaissant pas même en agitant, et on transforme ainsi l'acide phosphorique libre en phosphate acide de chaux et l'acide sulfurique libre en sulfate neutre de chaux. Maintenant on précipite par l'oxalate de soude ou d'ammonium et l'on procède comme il a été dit précédemment. Il vaut mieux déterminer par une expérience particulière la quantité d'eau de chaux ou de carbonate de soude nécessaire pour atteindre le but désiré et, se basant sur le résultat obtenu, de n'ajouter au liquide à titrer que la quantité de réactif juste nécessaire pour que le liquide reste clair. Il n'est pas nécessaire de filtrer l'oxalate de chaux. Après addition de phénolphthaléine ou de phénacétoline, on peut titrer directement avec la lessive de soude demi normale le liquide mélangé avec un excès d'oxalate d'ammonium. — Les résultats analytiques communiqués par *Mollenda* sont satisfaisants. Voyez aussi *R. T. Thomsom* (*).

La méthode de *A. Emmerling* (**) est beaucoup plus parfaite et même applicable aux superphosphates ferrugineux. Elle repose sur les deux faits suivants, constatés par l'expérience : 1° De la solution d'un superphosphate mélangée avec un excès de chlorure de calcium, l'acide phosphorique est précipité presque complètement par une lessive de soude à l'état de phosphate basique de chaux, mais il l'est tout à fait complètement si on laisse couler le mélange du superphosphate avec le chlorure de calcium dans la lessive de soude, parce que alors le liquide est alcalin pendant la précipitation. Si l'on mélange la solution avec de la phénolphthaléine, la réaction finale apparaît lorsque, pour 1 équivalent d'acide phosphorique on a employé 2 équivalents NaO .

2° Dans une solution d'acide phosphorique libre mélangée avec de l'orange de méthyle, le passage du violet rouge au jaune ou au jaune orangé au contact de la lessive de soude n'a lieu que lorsque tout l'acide phosphorique est transformé en phosphate acide de sodium (phosphate monosodique).

Pour appliquer la méthode, on a besoin des solutions suivantes :

1. Solution de soude, dont 1 C.C. indique environ 0,005 gr. d'acide phosphorique (PO^5), calculée suivant la proportion $2 (\text{NaO}, \text{HO}) : \text{P}^{\text{O}5}$. Lors de la fixation de son titre à l'aide d'un acide $1/5$ ou $1/10$ normal, il faut employer la même quantité (2 C.C.) de phénolphthaléine que celle dont on se sert pour les dosages d'acide phosphorique.

(*) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 429.

(**) *Landwirthschaf'tl. Versuchsstationen*, 1886, p. 423.

2. Solution de chlorure de calcium, préparée par dissolution de 200 gr. de chlorure de calcium pur dans 1 litre d'eau. La solution à réaction alcaline doit être neutralisée avec le plus grand soin. Dans ce but, on détermine par titrage la quantité d'acide normal nécessaire pour la neutralisation de 100 C.C. et ensuite on neutralise le reste de 900 C.C. en se basant sur le résultat obtenu.

3. Solution de 1 gr. de phénolphtaléine dans 100 gr. d'alcool.

4. Solution d'orange de méthyle, que l'on prépare en ajoutant à de l'eau de petites quantités d'orange de méthyle, jusqu'à ce que la dissolution soit jaune orangé, et filtrant ensuite.

L'analyse elle-même est pratiquée de la manière suivante.

On mélange 200 C.C. de la solution de superphosphate préparée comme à l'ordinaire (§ 312) avec 50 C.C. de solution de chlorure de calcium et, à l'aide d'une burette, on laisse couler ce mélange dans un volume mesuré de lessive de soude un peu étendue et additionnée de 2 C.C. de phénolphtaléine, jusqu'à disparition complète de la coloration rouge. Pour les superphosphates riches, on mesure 20 C.C. de lessive de soude, pour les produits avec 10 à 15 0/0 PO_5 , 10 C.C. et pour ceux qui sont plus pauvres 5 C.C. L'addition de la solution de superphosphate mélangé de chlorure de calcium est faite rapidement jusqu'au moment où la nuance commence à pâlir, et vers la fin on verse la liqueur goutte à goutte. Le point final n'est atteint que lorsque toute trace de nuance rougeâtre a disparu et qu'il existe une coloration blanchâtre, jaunâtre ou légèrement brunâtre. En agitant le liquide pendant qu'on y verse le réactif goutte à goutte, il faut autant que possible éviter la formation de la mousse, parce que celle-ci empêche de reconnaître les nuances. Il faut répéter l'expérience. On trouve ainsi la quantité de soude qui est nécessaire pour la neutralisation de l'acide sulfurique qui peut être présent ou pour la transformation de l'acide phosphorique libre en phosphate acide de soude.

Maintenant on mesure un nombre de centimètres cubes de la solution de superphosphate et de chlorure de calcium égal à celui que l'on a employé dans la dernière expérience, ou à la moyenne de ceux employés dans les deux, on étend avec un peu d'eau, on ajoute quatre à six gouttes de solution d'orange de méthyle, c'est-à-dire une quantité suffisante pour obtenir avec l'acide libre présent une coloration rouge violet évidente, mais pas trop foncée, et maintenant avec une burette on verse de la lessive de soude jusqu'à disparition de toute nuance rougeâtre et que le liquide offre une coloration jaune ou jaune orangé. Il faut aussi répéter cette expérience.

Si maintenant, de la solution de soude qui a été employée lors du titrage avec la phénolphtaléine, on retranche la quantité qu'a exigée l'expérience avec l'orange de méthyle, on connaît combien de centimètres cubes de solution de soude ont été nécessaires pour la précipitation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate de chaux basique (phosphate tricalcique) et en les multipliant par la quantité d'acide phosphorique correspondant à un centimètre cube, on trouve la quantité de ce dernier acide dans les centimètres cubes employés du mélange de superphosphate et de chlorure de calcium et, par suite aussi, d'après la proportion 250 : 200, dans la solution de superphosphate.

Les résultats des nombreuses analyses faites par *Emmerling*, même avec des phosphates ferrugineux sont satisfaisants; les différences avec la méthode par l'urane ne dépassent pas 0,3 0/0 en plus ou en moins. Les résultats sont plutôt un peu trop forts que trop faibles, d'environ 0,16 0/0, d'après *Emmerling*.

β. Dosage des acides phosphoriques rétrograde
et non désagrégé (*).

§ 315.

On peut doser directement et indirectement l'acide phosphorique rétrogradé. Les deux méthodes reposent sur ce fait que les combinaisons d'acide phosphorique qui se forment dans la rétrogradation des superphosphates sont solubles dans une solution de citrate d'ammonium neutre, tandis que les phosphates non désagrégés, notamment les minéraux n'y sont pour ainsi dire pas solubles. La méthode directe est incommode, aussi je renvoie pour sa description au travail cité dans la note. La méthode indirecte que je vais décrire est beaucoup plus agréable à mettre en pratique; elle permet même de déterminer simultanément la quantité de l'acide phosphorique non désagrégé.

On pèse deux échantillons de chacun 2 gr. de superphosphate et on les épuise complètement d'après la méthode de lavage sur le filtre (§ 312). Dans l'un des résidus (*a*), on détermine la somme des acides phosphoriques non désagrégé et rétrogradé, en dissolvant d'après le § 308 et dosant l'acide phosphorique d'après le § 309. — On étend le filtre contenant le second résidu (*b*) sur une plaque de verre, on met dans une petite fiole à jet 100 C.C. d'une solution de citrate neutre d'ammonium à 1,09 de densité et avec ce liquide on fait tomber complètement le contenu du filtre dans un mortier en porcelaine à bec. On laisse reposer, on verse le liquide trouble dans un petit ballon, on triture en une bouillie extrêmement ténue les parties de résidu restées dans le mortier, et avec le reste de la solution de citrate d'ammonium, on les fait tomber dans le ballon. On laisse reposer le contenu de ce dernier pendant une demi-heure à 30-40° en agitant très fréquemment et on filtre. On lave le filtre deux ou trois fois avec un mélange à parties égales d'eau et de la solution de citrate d'ammonium, ensuite avec de l'eau on dissout le résidu d'après le § 308, et dans la solution on dose l'acide phosphorique non désagrégé, d'après le § 309. Si l'on retranche sa quantité de l'acide phosphorique trouvé dans le résidu *a*, on obtient l'acide phosphorique rétrogradé.

(*) Voy. Fresenius, Neubauer et Luck, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, X, 156.

b. Méthodes abrégées pour la détermination de la valeur des superphosphates.

α. Dosage de l'acide phosphorique soluble.

§ 316.

L'expression d'*acide phosphorique soluble* (qu'il ne faut pas confondre avec celle d'*acide phosphorique soluble dans l'eau*, ni avec les expressions d'*acide phosphorique soluble dans le citrate* ou *acide phosphorique assimilable*, dont il sera question en b, β) choisie pour l'évaluation de la valeur des superphosphates, de même que la méthode de dosage de l'acide phosphorique soluble sont dues à P. Wagner. Le nom, ainsi que la méthode analytique n'ont été adoptés que tout récemment par les stations agronomiques de Bonn, de Darmstadt, de Speyer et de Wiesbaden et les fabriques d'engrais qui se trouvent sous le contrôle de ces stations, afin de pouvoir déterminer convenablement la valeur, d'une part, de l'acide phosphorique rétrogradé, et d'autre part, de l'acide contenu dans les phosphates précipités (*). La méthode de P. Wagner est basée sur le fait suivant, déterminé par des expériences exactes : 100 parties d'acide phosphorique contenues dans des phosphates rétrogradés ou précipités ont en moyenne la même valeur agronomique que 70 parties d'acide soluble dans l'eau et il admet que dans la méthode analytique qui va être décrite la somme de l'acide phosphorique soluble dans l'eau et de la portion de l'acide phosphorique précipité ou rétrogradé équivalente à l'acide soluble dans l'eau est enlevée et dosée.

Voici quelle est la méthode employée pour le dosage de l'*acide phosphorique soluble* : 5 gr. de superphosphate sont broyés finement et lévigués avec une solution étendue de citrate (***) et versés dans un flacon d'un demi-litre; le flacon est ensuite rempli jusqu'à la marque avec de la solution étendue de citrate, puis abandonné à lui-même pendant dix-huit heures à la température de l'appartement et agité fréquemment, et enfin son contenu est filtré. — 50 C.C. du liquide filtré sont mélangés avec de la solution molybdique à 5,5—6,1 0/0 (p. 1164, deuxième note), en quantité telle qu'il n'y en ait pas moins de 1 C.C. par 0,001 gr. d'acide phosphorique et à ce mélange on ajoute un volume de solution concentrée d'azotate d'ammonium (p. 1166, cinquième note) égal au quart de celui du mélange. Au bout de vingt minutes environ d'un repos au bain-marie et après refroidissement, on filtre, on lave le précipité avec une solution étendue d'azotate d'ammonium (p. 1166, sixième note), et après avoir percé le filtre, on le fait tomber dans le gobelet de verre, avec de l'ammoniaque liquide à 2,5 0/0. On lave bien le filtre avec le même liquide, et dans la solution

(*) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXV, 272.

(**) 150 gr. d'acide acétique sont introduits dans un flacon d'un litre, dissous dans l'eau et neutralisés avec de l'ammoniaque. A la solution neutralisée on ajoute 10 gr. d'acide citrique, puis on remplit avec de l'eau jusqu'à la marque et on mélange. Pour préparer avec cette solution concentrée (et se conservant bien) la solution de citrate étendue (se conservant moins bien), on mélange 1 volume de la première avec 4 volumes d'eau.

ammoniacale froide on fait tomber goutte à goutte en agitant continuellement 20 C.C. de solution de chlorure de magnésium (p. 1165, troisième note). Au bout d'une heure environ, on filtre, on lave le précipité avec de l'ammoniaque à 2 0/0, on le dessèche et ensuite on le calcine sur le chalumeau à gaz.

β. Dosage de l'acide phosphorique soluble dans le citrate.

§ 317.

Tandis que les récentes expériences de *P. Wagner* ont montré que 100 parties d'acide phosphorique contenues dans des phosphates précipités ou désagrégés et par conséquent solubles dans le citrate d'ammonium sont équivalentes à 70 parties d'acide phosphorique soluble dans l'eau, les expériences antérieures de *Petermann*, comme celles d'autres chimistes agriculteurs belges et français, avaient conduit à cette conclusion que l'acide phosphorique soluble dans l'eau et l'acide phosphorique dans le citrate d'ammonium ont la même valeur (*). Sur cette hypothèse repose la méthode suivante indiquée par *Petermann* (**) pour la détermination de la valeur des superphosphates, méthode qui est usitée en Belgique et en France notamment et qui a pour but de faire passer en même temps en solution, à l'aide du citrate d'ammonium, l'acide phosphorique soluble dans l'eau et l'acide rétrogradé contenus dans les superphosphates, d'où le nom abrégé d'*acide phosphorique soluble dans le citrate*, pour lequel on emploie aussi quelquefois celui d'*acide phosphorique assimilable*.

On emploie comme solution de citrate d'ammonium une liqueur à 1,09 de densité, à laquelle on ajoute par litre 50 C.C. de la solution dans une petite fiole à jet, on arrose, dans un mortier en porcelaine, avec ce liquide 2 gr. de superphosphate (***), on triture, on fait tomber le tout dans un ballon d'un demi-litre avec le reste de la solution de citrate d'ammonium et on laisse digérer pendant une heure à 35-38° en agitant fréquemment. On laisse refroidir, on remplit jusqu'à la marque avec de l'eau, on agite, on filtre sur un filtre double sec (souvent le liquide filtré est d'abord trouble, mais ensuite il devient clair), et on précipite 100 C.C. du liquide filtré clair, en agitant constamment, avec 60 C.C. de la mixture de chlorure de magnésium. Au bout de 15 heures, on filtre, on lave le phosphate ammoniacomagnésien avec de l'ammoniaque à 2,5 0/0, on calcine et on pèse. D'après les communications de *Petermann*, la méthode ne donne pas des résultats absolument exacts; elle présente au contraire des différences de 0,2 à 0,4 0/0 avec la méthode dont il a été question dans le § 315; *Brunner* (****) a obtenu dans des analyses parallèles des résultats suffisamment concordants.

L'opinion émise au sujet de cette méthode par les chimistes agriculteurs

(*) *Voy. Grandeau, Analyse chimique appliquée à l'agriculture*, et *Brunner, Zeitschr. f. anal. Chem.*, XIX, 141.

(**) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XIX, 142.

(***) Si la méthode est employée pour des phosphates précipités ou des engrais mixtes, *Petermann* prend 1 gr. des premiers et 5 gr. des derniers.

(****) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XIX, 143.

réunis à Halle en décembre 1881 diffère beaucoup des précédentes. Ils sont d'avis que les méthodes proposées et employées pour le dosage de l'acide phosphorique soluble dans le citrate remplissent à peu près leur but. Si l'on voulait, malgré cela, effectuer le dosage, il faudrait faire digérer pendant une heure à 40° dans un ballon d'un quart de litre, avec 100 C.C. de solution citrique de Petermann, 5 gr. de superphosphate non lavé, remplir le ballon jusqu'à la marque, filtrer et doser l'acide phosphorique dans une partie aliquote du liquide filtré. Mais en communiquant le résultat, on devait attirer l'attention sur l'imperfection de la méthode (*); voyez aussi p. 329, e, a.,

c. Dosage de l'acide phosphorique total dans les superphosphates.

§ 318.

Suivant l'homogénéité du superphosphate, on en dissout 5, 10 ou 20 gr. à chaud avec de l'acide azotique, en traitant au besoin un résidu difficilement soluble par l'acide chlorhydrique et ajoutant un peu de chlorate de potasse pour décomposer les substances organiques qui peuvent être présentes; suivant la quantité de superphosphate prise pour l'analyse, on porte le volume à 250, 500 ou 1000 C.C., on mélange, on filtre sur un filtre sec, et dans une quantité du liquide filtré renfermant 0,1 à 0,2 gr. d'acide phosphorique on dose l'acide phosphorique d'après le § 309. Si l'on a employé pour la dissolution de l'acide chlorhydrique ou du chlorate de potasse, on évapore à plusieurs reprises, presque à sec, avec de l'acide azotique, la quantité mesurée du liquide filtré; on traite le résidu par l'acide azotique et l'eau, et l'on filtre la dissolution.

D. ANALYSE DES ENGRAIS QUI DOIVENT LEUR VALEUR UNIQUEMENT OU PRESQUE UNIQUEMENT A LEUR TENEUR EN POTASSE.

§ 319.

A ce groupe appartiennent le chlorure de potassium et le sulfate de potasse, qui sont préparés en grand avec les *sels de déblais* de Stassfurt et d'autres dépôts de sel gemme, les sels impurs extraits des eaux mères provenant de la fabrication de ces deux sels, le *sulfate de potasse brut* contenant des quantités très variables de sulfate de potasse et de chlorure de potassium, enfin les minéraux avec lesquels sont préparés les sels potassiques précédents ou les sels de potasse doubles. Ces minéraux sont la *carnallite* ($KCl, 2MgCl + 12 aq$), qui à l'état brut (contenant par conséquent encore 20 à 25 p. 100 de chlorure de sodium, 15 à 20 p. 100 de kiésérite, et 2 à 4 p. 100 de chlorure de magnésium, de tachydrite, etc.) renferme environ 16 p. 100 de chlorure de potassium, et la *kainite* [$KCl, 2 (MgO, SO_3) + 6 aq$], qui sous forme de kainite brute ne

(*) *Zeitschr. f. anal. C em.*, XX, 291.

contient que 12 à 13 p. 100 de potasse, ou 22 à 24 p. 100 de sulfate de potasse, 11 à 12 p. 100 de sulfate de magnésie, 12 à 15 p. 100 de chlorure de magnésium, 37 à 42 de chlorure de sodium, environ 2 p. 100 de sulfate de chaux, 1 à 2 p. 100 de résidu insoluble et 5 à 8 p. 100 d'eau. Nous devons encore mentionner ici les préparations plus pauvres en chlore obtenues par calcination avec la kainite brute, lesquelles se rencontrent dans le commerce sous les noms de *kainite préparée*, de *sulfate de potasse et de magnésie brut*, etc., et enfin le *sulfate de potasse et de magnésie cristallisé* obtenu par traitement de la kainite au moyen de l'eau et qui renferme de 38 à 40 p. 100 de sulfate de potasse.

Comme l'analyse des sels de potasse a déjà été décrite avec détails dans le § 225 (p. 817), aussi bien au point de vue du simple dosage de la potasse que de celui de tous les autres éléments, je puis me contenter de renvoyer à ce qui a été déjà dit à ce sujet.

Je recommande, pour le dosage de la potasse, de prendre de la solution aqueuse du sel une quantité telle que l'on obtienne environ 0,8 à 1,2 de chlorure de platine et de potassium. En multipliant le poids de ce dernier, desséché à 130°, par 0,5056 on obtient le chlorure de potassium. Ce nombre correspond à l'équivalent du platine déterminé par *Berzelius*, d'après le calcul de *Watts* (*). — Si l'on multiplie le sel double desséché à 150° par 0,50697, nombre déduit de l'équivalent déterminé par *Seubert* (**), on obtient un résultat un peu trop fort pour le chlorure de potassium et si l'on multiplie par le nombre 0,5051 déduit de l'équivalent du platine d'*Andrew* (***), le résultat obtenu est un peu trop faible; c'est ce qui résulte de mes propres expériences (****).

E. ANALYSE DES ENGRAIS QUI DOIVENT LEUR VALEUR EXCLUSIVEMENT OU PRESQUE EXCLUSIVEMENT A LEUR TENEUR EN AZOTE.

Dans cette catégorie se rangent les azotates (salpêtre du Chili), les sels ammoniacaux et les engrais azotés d'origine organique, qui renferment une si faible quantité d'autres principes fertilisants (potasse, acide phosphorique) qu'on n'a pas ou seulement très peu à s'occuper de la valeur de ces derniers; telles sont, par exemple, la poudre de sang, la poudre de corne, etc. Comme les méthodes de dosage de l'azote varient suivant la combinaison dans laquelle se trouve ce dernier, nous devons décrire chacune de ces méthodes isolément.

(*) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, IX, 156.

(**) *Annal. d. Chem.*, CCVII, 31.

(***) *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, LXXXV, 255.

(****) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXI, 254.

I. *Salpêtre du Chili* (*).

§ 320.

Tandis que l'azotate de soude pur renferme 60,52 p. 100 d'acide azotique ou 16,502 d'azote, le salpêtre du Chili n'est livré par les marchands d'engrais qu'avec une teneur en azote garantie de 15 ou 15,5 p. 100, parce qu'il contient encore un peu de chlorure de sodium, de sulfate de soude, de résidu insoluble, d'eau, etc.

Parmi les méthodes mentionnées dans le § 149 (p. 435) pour le dosage de l'acide azotique dans le salpêtre du Chili, celle de *Reich* (calcination avec du sable quartzeux, p. 436) est la plus convenable, parce qu'elle est d'une exécution rapide et simple et qu'elle donne de très bons résultats. On peut l'appliquer telle qu'elle est décrite p. 436 d'après *Reich*, ou bien avec la modification de *Märcker* et *Abesser* (**). La quantité pesée du salpêtre broyé (environ 1 à 1,5 gramme) est mélangée soigneusement avec à peu près sept fois son poids de sable quartzeux épuisé par l'acide chlorhydrique, lavé et calciné et le creuset, pesé avec son contenu, est chauffé pendant quatre heures, mais seulement de façon qu'un tiers environ du creuset soit porté au rouge. Après la pesée, on s'assure qu'un nouveau chauffage d'une demi-heure n'occasionne plus de perte de poids. De la perte de poids totale ainsi trouvée (acide azotique + eau) il faut, pour déterminer l'acide azotique, retrancher la teneur en eau du salpêtre du Chili, teneur que l'on peut en général obtenir par une dessiccation bien conduite (à environ 130°), mais qui dans certaines circonstances, par exemple lorsque le produit a été falsifié avec de la kainite, il est nécessaire de déterminer par chauffage jusqu'à fusion.

Il est évident que l'on peut aussi employer d'autres méthodes pour le dosage de l'acide azotique dans le salpêtre du Chili. Un grand nombre d'entre elles sont déjà décrites dans le § 149 (p. 435), d'autres sont de date récente. Bien que la méthode de *Reich* dont il a déjà été question suffisse pour la détermination de la valeur du salpêtre du Chili à cause de sa simplicité et de son exactitude, je dois cependant indiquer encore ici d'autres procédés très employés dans le même but, ainsi que quelques méthodes nouvelles de dosage de l'acide azotique dont on se sert pour l'analyse des engrais mixtes.

À la place de la méthode de *Reich*, on emploie aussi fréquemment, pour la détermination de la valeur du salpêtre du Chili, la méthode de *Persoz* (p. 436) : chauffage de l'azotate anhydre avec du bichromate de potasse anhydre et détermination de l'acide azotique d'après la perte de poids. *Pfeiffer* (***) recommande d'employer pour une partie de salpêtre de Chili

(*) Dans ce chapitre, nous devons aussi parler des nouvelles méthodes de dosage de l'acide azotique, qui, bien qu'elles ne soient pas nécessaires pour la détermination de la valeur du salpêtre du Chili, doivent cependant attirer l'attention pour le dosage de l'acide azotique dans les engrais mixtes.

(**) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XII, 281.

(***) *Arch. Pharm.* [5], XIII, 559, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XVIII, 597.

3 à 4 parties de bichromate de potasse, parce que l'on facilite ainsi l'expulsion de l'acide azotique, et en outre de placer entre le creuset de platine et son couvercle un triangle en fil mince de platine, afin de rendre plus facile le dégagement des vapeurs. La température ne doit être élevée que jusqu'au voisinage du rouge sombre. Lorsque la masse est en fusion tranquille, l'opération est terminée. Lorsque sur la masse fondue refroidie ou sur les particules de celle-ci projetées sur le couvercle on remarque des points colorés en vert par de l'oxyde de chrome, l'expérience est à recommencer. A la place du bichromate de potasse, plusieurs chimistes recommandent l'emploi d'un mélange à parties égales de protochromate et de bichromate de potasse (*).

A. Wagner (**) a recommandé une méthode basée sur un nouveau principe (fusion de l'azotate avec du carbonate de soude et de l'oxyde de chrome dans un tube de verre rempli d'acide carbonique, lixiviation de la masse fondue et dosage dans le liquide filtré de l'acide chromique formé, avec lequel on calcule ensuite l'acide azotique). Cette méthode donne aussi de bons résultats, mais elle est beaucoup plus compliquée que celle de Reich ou de Persoz. Comme contrôle, on peut recueillir et mesurer le bioxyde d'azote dégagé ou, comme dans la méthode de Schläsing (p. 441), le transformer en acide azotique.

Toutes les méthodes de dosage de l'acide azotique qui ont été recommandées dans ces derniers temps ne sont que des modifications de celles décrites dans le § 140 ou du procédé imaginé par Walter Crum et mentionné p. 1063. La plupart reposent sur la transformation de l'acide azotique en bioxyde d'azote, par conséquent sur le même principe que les méthodes décrites en d, p. 438 et un grand nombre sont de simples modifications de la méthode de Schläsing (p. 441), qui avait déjà autrefois été modifiée de diverses manières (p. 443 et 620).

Schläsing (***) a lui-même beaucoup modifié sa méthode, et, en recueillant sur l'eau et mesurant d'une part le bioxyde d'azote formé par l'action d'une quantité connue de salpêtre sur du protochlorure de fer, et d'autre part le bioxyde d'azote obtenu dans les mêmes circonstances avec la quantité inconnue d'acide azotique, il a considérablement simplifié son mode d'exécution et le calcul de l'analyse. Comme la première expérience fait connaître à quel poids d'acide azotique ou d'azote sous cette forme correspond 1 C.C. de gaz bioxyde d'azote dans les conditions indiquées, on peut immédiatement déduire du volume de bioxyde d'azote obtenu dans la deuxième expérience la quantité inconnue d'acide azotique ou d'azote, car la pression, l'état d'humidité et la température des deux quantités de gaz sont les mêmes. Les autres causes d'erreur qui résultent de la mensuration du bioxyde d'azote sur l'eau (légère solubilité du bioxyde d'azote dans l'eau, influence de l'oxygène de l'air dissous dans l'eau) sont ainsi exclues et d'autant plus complètement que l'on fait plus attention à obtenir avec la quantité connue et la quantité inconnue d'acide azotique des volumes de bioxyde d'azote à peu près égaux ou pas trop différents.

(*) P. Wagner, *Chemikerzeitung*, 1885, p. 1710.

(**) *Dingler's polyt. Journ.*, CC, 120 et CCI, 420; *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XI, 91 et 314.

(***) Grandeau, *Analyse chimique appliquée à l'agriculture*.

Schlæsing a recommandé, pour l'application de sa méthode modifiée un appareil particulier et surtout une cuve à eau disposée spécialement pour cet usage, qui répond à toutes les exigences et est décrite dans l'ouvrage de *Grandeau*. Mais je considère comme plus convenable l'appareil un peu modifié de *P. Wagner* (*) (fig. 257), parce qu'il peut être facilement

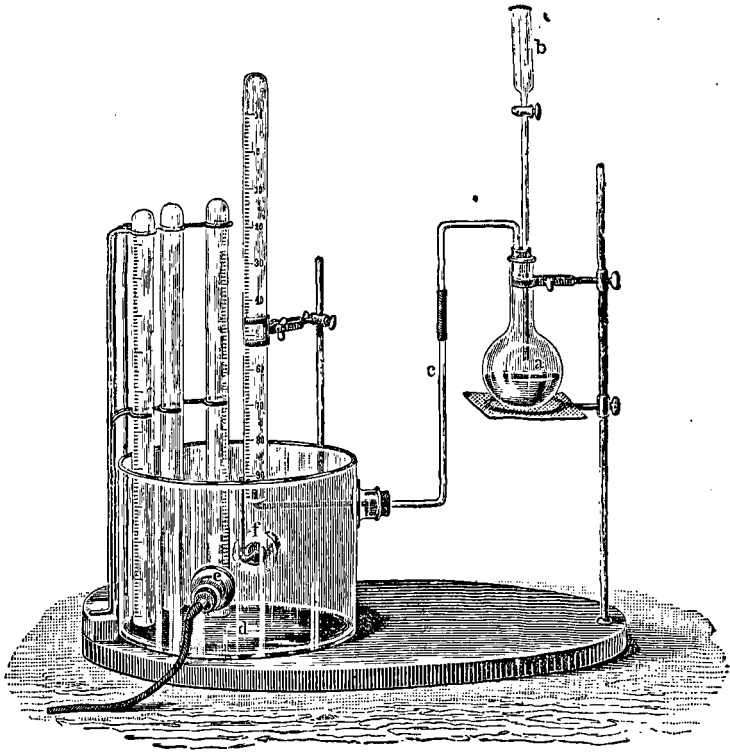


Fig. 257.

construit avec des vases que l'on trouve ordinairement dans les laboratoires.

Le procédé à suivre pour l'essai du salpêtre du Chili est le suivant :

Dans le ballon *a*, d'une capacité de 250 à 300 C.C., on introduit 40 C.C. d'une solution de protochlorure de fer, contenant par litre environ 200 grammes de fer et 40 C.C. d'acide chlorhydrique à 1,1 de densité. On verse ensuite quelques centimètres cubes du même acide dans le tube à entonnoir *b*, muni d'un robinet de verre et dont l'extrémité inférieure

(*) *Chemikerzeitung*, 1884, 651; *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIII, 559.

étirée en une pointe fine, descend dans la panse du ballon, mais non dans le liquide contenu dans ce dernier. On ouvre le robinet de verre, afin de déplacer à l'aide de l'acide l'air renfermé dans le tube, mais on a soin de le refermer avant que tout l'acide se soit écoulé de l'entonnoir. Le tube de dégagement *c* plonge dans l'eau d'une cuve en verre de 24 centimètres de diamètre et de 20 centimètres de hauteur; par la tubulure *e* on peut introduire de l'eau froide, afin de déplacer par le tube de verre adapté dans l'autre tubulure l'eau chaude contenant de l'acide chlorhydrique qui se produit pendant l'opération. Dans la cuve de verre se trouvent quatre éprouvettes graduées en centimètres ou demi-centimètres cubes, remplies d'eau et maintenues au moyen d'un support. Au début de l'expérience, aucune de ces éprouvettes n'est placée sur l'extrémité recourbée par en haut du tube de dégagement.

Maintenant on chauffe à l'ébullition le contenu du ballon *a* et on l'y maintient jusqu'à ce que tout l'air soit chassé, ce dont on peut facilement s'assurer en plaçant un tube à essais rempli d'eau sur l'orifice du tube de dégagement. On fixe alors une éprouvette sur ce dernier, on verse dans le tube à entonnoir *b* 10 C.C. de la solution normale de salpêtre, qui contient exactement par litre 33 grammes d'azotate de soude pur et, en donnant au robinet de verre une position convenable, on fait tomber lentement et goutte à goutte la solution normale dans la solution toujours maintenue en ébullition. Lorsqu'il ne reste plus qu'une petite quantité de solution normale, on remplit l'entonnoir deux fois successivement avec de l'acide chlorhydrique à 1,1 de densité, et on laisse aussi couler cet acide jusqu'à qu'il n'en reste plus qu'une petite quantité dans le tube. Cela fait, la première opération est terminée. Pendant que l'on maintient le contenu de *a* toujours en ébullition, on met de côté l'éprouvette, on la remplace par une autre et l'on verse dans l'entonnoir *b* 10 C.C. de la solution de salpêtre du Chili à essayer, qui contient également par litre 33 grammes de ce sel, en procédant du reste tout à fait comme précédemment, notamment en lavant aussi deux fois avec de l'acide chlorhydrique. On peut ainsi, sans épuiser la solution de protochlorure de fer, effectuer encore six ou sept autres déterminations et terminer par un dosage de contrôle avec la solution normale de salpêtre. Cela fait, on ouvre le robinet de verre, afin de laisser pénétrer l'air en *a* et on éloigne la flamme.

On plonge les éprouvettes contenant le bioxyde d'azote dans un cylindre en verre de 44 centimètres de hauteur sur 15 centimètres de diamètre environ, dans lequel on les maintient solidement au moyen de pinces en laiton fixées sur le bord du cylindre. L'eau déplacée par les éprouvettes lors de l'introduction de celles-ci dans le cylindre en verre s'écoule par une tubulure latérale. Dès que l'on peut être certain que la température de toutes les éprouvettes et de leur contenu est la même, on lit les volumes gazeux.

Si l'on a opéré comme il vient d'être dit, il est facile de connaître la teneur centésimale du salpêtre du Chili en azotate de soude, sachant que le bioxyde d'azote dégagé de 0,33 gr. d'azotate de soude pur est au bioxyde, d'azote dégagé de 0,33 gr. du salpêtre essayé comme 100 est à x . Si l'on a

au contraire employé des quantités inégales d'azotate de soude pur et de la substance à essayer, on calcule à quelle quantité d'acide azotique ou de bioxyde d'azote correspond 1 C.C. du bioxyde d'azote obtenu avec le premier, et avec la valeur trouvée on multiplie le nombre des centimètres cubes de bioxyde d'azote qui a été donné par la quantité inconnue d'acide azotique. Parmi les autres modifications de la méthode primitive de *Schlœsing*, aucune n'est aussi rapide que le procédé qui vient d'être décrit.

C. Böhmer (*) recommande de doser le bioxyde d'azote par la méthode pondérale, en le recueillant dans un appareil à potasse de *Liebig*, rempli d'une solution concentrée d'acide chromique. — *E. Wildt* et *A. Scheibe* (**) transforment le bioxyde d'azote en acide azotique, afin de doser ce dernier volumétriquement, mais ils emploient dans ce but un appareil, qui rend inutile la cuve à mercure. Ils préfèrent leur procédé à la mensuration du bioxyde d'azote, notamment lorsqu'on a à craindre que d'autres gaz indifférents ne soient mélangés au bioxyde d'azote, comme cela peut arriver dans les analyses de sucres végétaux. — *Warrington* (***) élimine l'air du vase à décomposition, comme l'avait aussi proposé *Schlœsing*, à l'aide d'un courant d'acide carbonique, que l'on fait passer à travers le petit ballon contenant un peu d'eau, lequel est placé dans un bain de chlorure de calcium chauffé à 140°, il recueille le bioxyde d'azote sur du mercure, puis il le traite par une lessive de potasse et enfin il le fait absorber par une solution saturée de protochlorure de fer. Il recommande sa méthode notamment pour le dosage exact de petites quantités d'acide azotique. — *Wilfarth* (****) transforme le bioxyde d'azote en acide azotique au moyen de peroxyde d'hydrogène en solution alcaline titrée, afin de doser ensuite l'acide volumétriquement.

On a aussi proposé différentes modifications de la méthode basée sur la transformation de l'acide azotique en ammoniaque et dont il a été parlé dans le § 149, e (p. 443), telles sont la méthode de *E. Pugh*, modifiée par *O. V. Dumreicher* (*****), dans laquelle on emploie une solution chlorhydrique de protochlorure d'étain, en outre celles de *J. West-Knights* (*****) et de *B. Kinnear* (*****), basées sur l'emploi du zinc et de l'acide sulfurique.

La méthode de *Walter Crum* pour le dosage de l'acide azotique et le nitromètre destiné à son application construit par *Lunge* ont déjà été décrits dans le § 271, 2 (p. 1066). D'après les recherches de *Warrington* (*****), la méthode est très convenable pour le dosage de petites quantités d'acide azotique, mais en présence de grandes quantités de substances organiques elle donne des résultats trop faibles, opinion qui est en contradiction avec les recherches de *Lunge* (*****). Dans ces

(*) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXII, 20.

(**) *Ibid.*, XXII, 1, 131.

(***) *Ibid.*, XXIII, 547.

(****) *Ibid.*, XXIII, 587.

(*****) *Ibid.*, XX, 230.

(*****) *Ibid.*, XXII, 572.

(*****) *Ibid.*, XXV, 224.

(*****) *Ibid.*, XIX, 85.

(*****) *Ibid.*, XIX, 208.

derniers temps, *Shepherd* (*) a recommandé le nitromètre pour le dosage de l'acide azotique dans les engrais. Comme pour l'analyse des engrais mixtes, je dois renvoyer à ce paragraphe, je vais faire connaître ici immédiatement ses prescriptions. Pour les engrais qui contiennent à peu près 5 pour 100 d'acide azotique, il ne faut pas en employer plus de 0,2 gr.; pour ceux dont la teneur est inférieure à 1 pour 100 il faut prendre 2 à 3 grammes de substance. Les extraits préparés à l'eau bouillante sont évaporés à un petit volume et introduits dans le nitromètre. L'élimination du chlore par le sulfate d'argent n'est pas nécessaire. Le volume du liquide ne doit pas s'élever à plus de 7 C.C., y compris l'eau de lavage. Au liquide complètement refroidi on ajoute avec précaution dans le nitromètre son double volume d'acide sulfurique concentré, on mélange ce dernier avec le liquide aqueux en agitant doucement, si c'est nécessaire on laisse échapper l'acide carbonique dégagé en ouvrant le robinet quelques instants et on agite ensuite vivement pour dégager le bioxyde d'azote. La réaction est terminée en quelques minutes. On laisse refroidir et on lit. — Si l'on fait exactement dans les mêmes circonstances des essais de contrôle avec des solutions de salpêtre de richesse connue, on peut aussi dans ce cas éviter de tenir compte de la pression atmosphérique et de la température, et l'on effectue alors le calcul comme dans la nouvelle méthode de *Schlesing*. — On ne sait pas encore quelle influence peuvent exercer les matières organiques sur le résultat.

II. Sels ammoniacaux.

On effectue généralement le dosage de l'ammoniaque dans les sels ammoniacaux soit par distillation avec addition de magnésie calcinée soit par séparation et mensuration de l'azote d'après la méthode de *Knop*, qui a reçu le nom d'azotométrie.

a. Méthode par distillation.

§ 321.

On a déjà parlé de la méthode par distillation dans le § 99, 3 (p. 187) et à propos de son emploi pour le dosage de l'ammoniaque des sols dans le § 302. b. — Je ferai seulement remarquer ici que non seulement pour les engrais mixtes, mais encore pour les sels ammoniacaux préparés en grand, qui fréquemment renferment du sulfocyanure d'ammonium, la distillation doit toujours être effectuée avec addition de magnésie calcinée, mais non d'hydrate de potasse ou de soude, parce que sous l'influence de l'action de ces derniers, l'azote contenu dans le sulfocyanure fournit aussi de l'ammoniaque (**); en outre, la distillation avec de la magnésie donne des résultats exacts même en présence de phosphates (***) ,

(*) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXV, 270.

(**) *Voy. Esilmann. Ibid.*, XIV, 94.

(***) *Voy. Märcker, Ibid.*, X, 277.

et enfin on peut éviter complètement l'ébullition tumultueuse du liquide ammoniacal en chauffant non pas directement mais au moyen d'un courant de vapeur d'eau (*Rüdorff*) (*).

En ce qui concerne les récipients destinés à contenir l'acide titré, on n'a pas besoin naturellement de s'en tenir absolument à la forme décrite dans le § 99, 3, mais il faut toujours faire en sorte que le produit ammoniacal de la distillation n'arrive pas au contact du bouchon ou du caoutchouc, parce que ceux-ci retiennent un peu du produit distillé. *Knu-blauch* (**) recommande comme très pratique l'appareil représenté par la figure 238.

a est le petit ballon à distillation de 200 à 250 C.C. de capacité, le tube *b* conduit à l'appareil à absorption *c*, qui a la forme d'un petit flacon

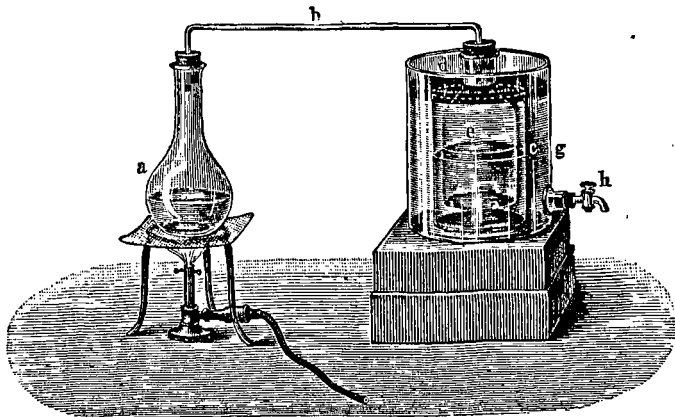


Fig. 238.

sans fond, avec 40 millimètres de diamètre inférieurement, et dont le bord est relevé extérieurement en plusieurs endroits, afin de mieux disséminer les bulles du gaz qui se dégagent. Le vase *e* est suspendu dans le cylindre *c* à l'aide d'un disque de liège fixé au moyen de coins autour de son col et de façon que *e* ne soit distant du fond que de quelques millimètres. Dans *c* se trouve la quantité mesurée d'acide titré et une quantité d'eau suffisante pour que le vase *e* plonge de 1 centimètre environ. Enfin, le cylindre *c* est placé dans le réfrigérant *g* contenant de l'eau. Lorsqu'on a distillé le contenu de *a* à moitié ou au tiers et que par conséquent on a chassé toute l'ammoniaque, on enlève le bouchon de *e*, on retire *c* du réfrigérant et après complet refroidissement on titre l'excès d'acide sans enlever *e*. — Pour l'essai du sulfate d'ammonium, il est convenable de dissoudre 20 gr. du sel dans un volume de 500 C.C. et d'em-

(*) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XII, 440.

(**) *Ibid.*, XXI, 164.

ployer pour la distillation 25 C.C. du liquide correspondant à 1 gr. Pour laver les parois de *a*, il faut environ 10 C.C. d'eau. Si l'on prend 20 C.C. d'acide sulfurique normal, on a besoin finalement de 6 C.C. environ de soude normale pour la neutralisation de l'excès. *Knublauch* chasse l'ammoniaque avec un peu de potasse caustique, qu'il ajoute enveloppée dans du papier à filtrer au contenu de *a*. Le papier qui flotte ensuite à la surface fait que l'ébullition est plus tranquille. Mais, d'après ce qui a été dit précédemment, la potasse caustique ne doit être employée qu'en l'absence de sulfocyanogène et d'autres substances organiques azotées.

Les indicateurs les meilleurs pour les titrages d'ammoniaque sont, d'après les recherches de *Thomson* (*), le tournesol (ou la préparation de tournesol mentionnée p. 1155, note), l'orange de méthyle et la phénacétoline. L'acide rosolique est moins convenable et la phénolphthaléine pas du tout.

b. Méthode azotométrique.

§ 322.

La méthode azotométrique, dont il a été déjà question p. 1155, repose sur l'action des hypobromites en excès sur l'ammoniaque, action représentée par l'équation : $3(\text{NaO}, \text{BrO}) + 2\text{AzH}^3 = 2\text{Az} + 6\text{HO} + \text{NaBr}$. Tout l'azote de l'ammoniaque est par conséquent mis en liberté et peut être mesuré. Je vais décrire la méthode sous la forme aussi parfaite que possible, que *W. Knop*, l'auteur du procédé, lui a donnée dans ses publications les plus récentes (**).

L'appareil nécessaire pour l'application de cette méthode est représenté par la figure 239 (***)

a, le vase à décomposition, dans lequel on fait agir la solution d'hypobromite de soude sur le sel ammoniacal, a une hauteur de 10 à 11 centimètres et 5 centimètres de diamètre; il est fermé par un bouchon de verre creux, dont la cavité se continue par un gros tube de verre *b* de 8 à 9 centimètres de longueur et de 2 centimètres de diamètre. Ce dernier peut être fermé supérieurement par un robinet de verre, à l'aide duquel on peut faire communiquer *b* avec un tube de verre s'amincissant graduellement et soudé au-dessus du robinet. Le tube *b* est rempli de perles de verre et bouché inférieurement à l'aide de balles de fil de platine fin, de façon que les perles ne puissent pas tomber dans le vase à décomposition. Ce dernier peut être introduit dans le cylindre *dd* contenant de l'eau froide à l'aide de la tige métallique *c*, qui porte à son extrémité inférieure une plaque métallique soudée à angle droit, sur laquelle s'appuie le fond de *a*, et un peu plus haut une pince métallique faisant ressort; le cylindre *dd* a 50 centimètres de hauteur et 18 de diamètre. La baguette

(*) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 225.

(**) *Ibid.*, XXV, 301.

(***) Relativement à d'autres appareils plus ou moins différents dans leur construction, voy. *P. Wagner, Zeitschr. f. anal. Chem.*, XIII, 383 et XV, 250; *Soxhlet, Ibid.*, XVI, 81; *Gawalovski, Ibid.*, XVIII, 244 et XXIV, 61; *C. Mohr, Ibid.*, XXIII, 26; *Mossalki, Bulletin de la Soc. chim. de Paris*, XI, 18.

métallique peut être élevée et abaissée verticalement dans une coulisse et fixée supérieurement à l'aide d'une vis de pression. Si l'on supprime celle-ci, le support du vase à décomposition se trouve encore suspendu supérieurement sur l'anneau de laiton fermant *dd* par deux fortes chevilles en acier, qui permettent de l'enlever et de le replacer facilement.

Le support métallique du tube en U *e*, dont une des branches est graduée, est aussi fixé sur l'anneau métallique de *dd* à l'aide d'une vis. Après avoir enlevé celle-ci et retiré de la tubulure *g*, avec le bouchon, le robinet de verre *f*, nécessaire pour écouler l'eau du tube en U et réuni à la branche non graduée de ce dernier à l'aide d'un bout de tube en caoutchouc, tout le tube en U peut être enlevé de *dd*, lorsqu'il faut le nettoyer et renouveler les tubes de caoutchouc. La branche graduée et la bran-

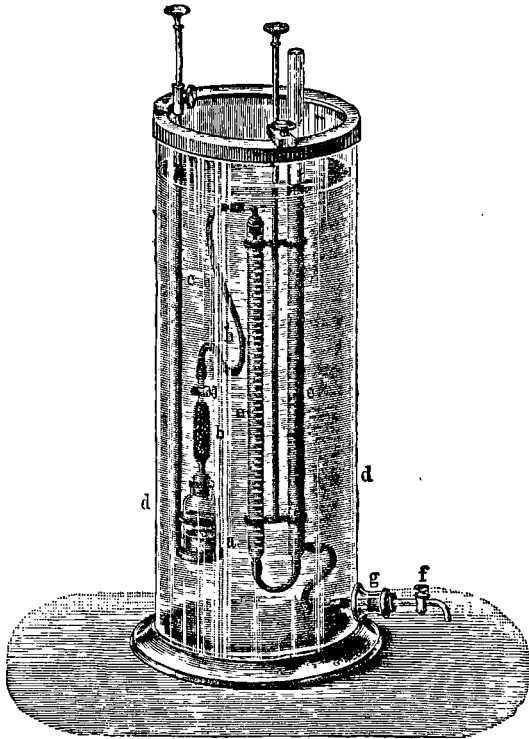


Fig. 259.

che non graduée, un peu plus longue, du tube en U, qui doit dépasser de quelques centimètres la surface de l'eau de réfrigération contenue dans *dd*, afin de pouvoir remplir le tube en U avec de l'eau distillée, sont d'après le dessin réunies inférieurement au moyen d'un tube en caoutchouc. Mais on peut aussi faire le tube d'une seule pièce, afin de simplifier les réparations qui sont quelquefois nécessaires. Pour réunir au robinet de verre *f* le tube court qui se trouve à la partie inférieure de la branche non graduée, on y adapte un morceau de tube en caoutchouc de 20 centimètres environ de longueur, on place le tube en U dans *dd*, puis à l'aide d'un crochet on fait sortir l'extrémité libre du tube en caoutchouc par la tubulure *g*, on enfonce l'extrémité du tube de verre munie du robinet *f*

dans le trou d'un bouchon, que l'on a laissé séjourner pendant quelque temps dans de la paraffine fondue avant de le percer, on adapte ensuite le bout libre du tube en caoutchouc sur le tube de verre et, enfin, on enfonce le bouchon dans la tubulure *g*.

Le tube en caoutchouc *h*, qui fait communiquer la branche graduée du tube en U avec le vase *a*, a un diamètre intérieur égal à celui d'une grosse aiguille à tricoter, il doit avoir des parois épaisses et être en caoutchouc mou. Il faut qu'il ait une longueur suffisante pour que l'on puisse retirer *a* de *dd* et le placer sur la table à côté de *dd* sans allonger le tube. Avec une pareille longueur on n'a à craindre aucun changement de volume de ce dernier et l'on peut effectuer commodément l'agitation et le renversement de *a* en dehors de *dd*.

L'analyse est effectuée de la manière suivante :

1. On dissout 15,2422 gr. de chlorure d'ammonium pur et anhydre dans l'eau et on porte le volume à 1000 C.C. — 10 C.C. de cette solution contiennent 0,040 gr. d'azote.

2. On dissout dans l'eau 20 gr. du sel ammoniacal à essayer, lorsque c'est du sulfate d'ammonium, et 16 gr. lorsque c'est du chlorure, puis on porte le volume à 1000 C.C.

3. Après avoir desserré la vis de *c*, on retire le vase à décomposition *a* avec son support, on place *a* sur la table à côté de l'azotomètre, on enlève le bouchon, on le retourne sur *a* et, le robinet étant ouvert, on verse, par l'orifice en forme d'entonnoir du bouchon, de 50 CC. mesurés de lessive de soude bromée (*) une quantité suffisante pour humecter complètement les perles de verre de *b*; on ajoute ensuite en *a* le reste des 50 CC. de lessive bromée, on place dans l'orifice de *a* le bouchon de verre enduit de suif, puis on laisse reposer jusqu'à ce qu'il ne tombe plus aucune goutte de lessive des perles de verre, on enlève le bouchon, et, à l'aide d'une pince, on introduit dans la lessive un petit tube de verre fermé inférieurement et contenant 10 CC. de la solution titrée de chlorure d'ammonium (**); on remet le bouchon en place et, le robinet de *b* étant ouvert, on réunit *a* au moyen du tube de caoutchouc avec la branche graduée du tube en U, puis on plonge *a* et le tube en caoutchouc dans l'eau de *dd*, en suspendant *a* à l'aide de son support sur le bord de *dd*, on laisse reposer 20 minutes, on fait en sorte que le niveau de l'eau dans les deux branches soit à la même hauteur et on note le niveau. Afin de mieux apprécier l'égalité des niveaux, on se sert d'une petite plaque mobile moitié noire et moitié blanche. — La température de l'eau de *dd* doit être à peu près égale à celle de l'air ambiant. — Maintenant on laisse couler à peu près 30 CC. d'eau de *f*, on retire *a* de l'eau et on l'incline un peu, de façon à ce qu'il s'écoule un peu de la solution du sel ammoniacal et que le dégagement gazeux ait lieu lentement. Les petites quantités de gaz ammoniac entraînées sont absorbées par la lessive adhérente aux perles

(*) Pour préparer ce réactif, on dissout 100 gr. d'hydrate de soude dans 1250 C.C. d'eau, on refroidit, on ajoute 25 C.C. de brome et on mélange. On conserve la lessive à l'abri de l'action de la lumière.

(**) P. Wagner recommande de souder au fond du vase à décomposition le petit tube destiné à recevoir la solution du sel ammoniacal (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, XV, 250).

de verre et décomposées. On continue de la même manière le mélange des deux liquides. Lorsqu'enfin le gaz se dégage lentement, on ferme le robinet de *b* et on agite *a* en le retournant plusieurs fois. On ouvre ensuite le robinet de *b*, on place *a* dans l'eau avec le tube en caoutchouc, on le remonte et redescend plusieurs fois de façon à mélanger l'eau, puis on le fixe dans sa position la plus basse, on le laisse reposer 20 minutes, on enlève de *f* assez d'eau pour que le niveau soit le même dans les deux branches du tube en U et ensuite on lit combien de centimètres cubes d'azote se sont dégagés. Ce volume — environ 32 C.C. — correspond à 0,040 gr. d'azote, à la pression atmosphérique du moment de l'expérience et à la température de l'eau de réfrigération.

4. Maintenant on fait exactement de la même manière une expérience avec la solution 2 et, se basant sur le rapport entre le volume et le poids de l'azote trouvé en 3, on calcule la teneur en azote du sel ammoniacal employé pour la solution 2. — Si, par exemple, l'expérience 3, a fourni 33 C.C. d'azote et l'expérience 4, 30 C.C., le poids de l'azote contenu dans 10 C.C. de la solution 2 est donné par la proportion :

$$33 \text{ C.C.} : 0,040 \text{ gr. Az} = 30 \text{ C.C.} : x,$$

d'où

$$x = 0,03636 \text{ gr.}$$

Si l'expérience 4 avait donné un volume d'azote s'éloignant beaucoup de celui obtenu en 3, on recommencerait l'expérience en employant une quantité plus grande de la solution 2.

5. Si l'on fait une série d'expériences semblables, il est convenable en terminant de contrôler encore par une nouvelle expérience avec 10 C.C. de la solution 1 le rapport entre le volume et le poids de l'azote trouvé en 3.

6. Au lieu du mode de calcul décrit en 4, lequel repose simplement sur la comparaison dans les mêmes circonstances de la quantité d'azote à doser avec une quantité connue, on peut aussi simplement mesurer l'azote obtenu et calculer son poids avec son volume. Mais, évidemment, il faut alors tenir compte de la pression atmosphérique, de la température et de l'état d'humidité, ainsi que de cette circonstance qu'une petite quantité d'azote reste dissoute dans le liquide décomposant, quantité qui dépend de la température de ce dernier. L'usage des tables suivantes, dressées par *E. Dietrich*, épargne ces calculs :

I. — TABLE INDIQUANT, EN MILLIGRAMMES,

AUX PRESSIONS COMPRISES ENTRE 720 ET 770 MILLIMÈTRES

Millimètres.

	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744
10°	1,15380	1,15699	1,14018	1,14537	1,14656	1,14975	1,15294	1,15613	1,15932	1,16251	1,16570	1,16889	1,17208
11°	1,12881	1,13199	1,13517	1,13835	1,14153	1,14471	1,14789	1,15107	1,15424	1,15742	1,16060	1,16378	1,16696
12°	1,12376	1,12693	1,13010	1,13326	1,13643	1,13960	1,14277	1,14595	1,14910	1,15227	1,15545	1,15860	1,16177
13°	1,11875	1,12191	1,12506	1,12822	1,13138	1,13454	1,13769	1,14085	1,14401	1,14716	1,15032	1,15348	1,15665
14°	1,11569	1,11684	1,11999	1,12515	1,12628	1,12942	1,13257	1,13572	1,13886	1,14201	1,14515	1,14830	1,15145
15°	1,10859	1,11172	1,11486	1,11799	1,12113	1,12426	1,12739	1,13053	1,13366	1,13680	1,13993	1,14306	1,14620
16°	1,10546	1,10658	1,10971	1,11283	1,11596	1,11908	1,12220	1,12533	1,12845	1,13158	1,13470	1,13782	1,14095
17°	1,09828	1,10139	1,10450	1,10761	1,11073	1,11384	1,11695	1,12006	1,12317	1,12629	1,12940	1,13251	1,13562
18°	1,09504	1,09614	1,09924	1,10234	1,10544	1,10854	1,11163	1,11473	1,11783	1,12093	1,12403	1,12713	1,13023
19°	1,08774	1,09083	1,09392	1,09702	1,10011	1,10320	1,10629	1,10938	1,11248	1,11557	1,11866	1,12175	1,12484
20°	1,08246	1,08354	1,08862	1,09170	1,09478	1,09786	1,10094	1,10402	1,10710	1,11018	1,11327	1,11635	1,11943
21°	1,07708	1,08015	1,08322	1,08629	1,08936	1,09243	1,09550	1,09857	1,10165	1,10472	1,10779	1,11086	1,11393
22°	1,07166	1,07472	1,07778	1,08084	1,08390	1,08696	1,09002	1,09308	1,09614	1,09921	1,10227	1,10533	1,10839
23°	1,06616	1,06921	1,07226	1,07531	1,07836	1,08141	1,08446	1,08751	1,09056	1,09361	1,09666	1,09971	1,10276
24°	1,06061	1,06365	1,06669	1,06973	1,07277	1,07581	1,07885	1,08189	1,08493	1,08796	1,09100	1,09404	1,09708
25°	1,05499	1,05801	1,06104	1,06407	1,06710	1,07013	1,07316	1,07619	1,07922	1,08225	1,08528	1,08831	1,09134

Millimètres.

POIDS D'UN CENTIMÈTRE CUBE D'AZOTE

AUX TEMPÉRATURES DE 10 A 25 DEGRÉS CENTIGRADES.

Millimètres.

46	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	
17527	1,17846	1,18165	1,18484	1,18805	1,19122	1,19441	1,19760	1,20079	1,20398	1,20717	1,21036	1,21355	10°
17014	1,17532	1,17650	1,17168	1,18286	1,18605	1,18921	1,19239	1,19557	1,19875	1,20193	1,20511	1,20829	11°
16493	1,16810	1,17127	1,17444	1,17760	1,18077	1,18394	1,18710	1,19027	1,19344	1,19660	1,19977	1,20294	12°
15979	1,16295	1,16611	1,16926	1,17242	1,17558	1,17875	1,18189	1,18505	1,18820	1,19136	1,19452	1,19768	15°
15459	1,15774	1,16088	1,16405	1,16718	1,17032	1,17347	1,17661	1,17976	1,18291	1,18605	1,18920	1,19234	14°
14935	1,15247	1,15560	1,15875	1,16187	1,16500	1,16814	1,17127	1,17440	1,17754	1,18067	1,18381	1,18694	15°
14407	1,14720	1,15052	1,15344	1,15637	1,15969	1,16282	1,16594	1,16906	1,17219	1,17531	1,17844	1,18156	16°
13873	1,14185	1,14496	1,14807	1,15118	1,15429	1,15741	1,16052	1,16363	1,16674	1,16985	1,17297	1,17608	17°
13355	1,13645	1,13955	1,14266	1,14576	1,14886	1,15196	1,15506	1,15816	1,16126	1,16436	1,16746	1,17056	18°
12794	1,13105	1,13412	1,13721	1,14030	1,14340	1,14649	1,14958	1,15267	1,15576	1,15886	1,16195	1,16504	19°
12251	1,12559	1,12867	1,13175	1,13485	1,13791	1,14099	1,14408	1,14716	1,15024	1,15332	1,15640	1,15948	20°
11700	1,12007	1,12314	1,12621	1,12928	1,13236	1,13543	1,13850	1,14157	1,14464	1,14771	1,15078	1,15385	21°
11145	1,11451	1,11757	1,12063	1,12369	1,12675	1,12982	1,13288	1,13594	1,13900	1,14206	1,14512	1,14818	22°
10581	1,10886	1,11191	1,11496	1,11801	1,12106	1,12411	1,12716	1,13021	1,13326	1,13631	1,13936	1,14241	25°
10012	1,10316	1,10620	1,10924	1,11228	1,11532	1,11835	1,12139	1,12443	1,12747	1,13051	1,13355	1,13659	24°
99437	1,09740	1,10045	1,10346	1,10649	1,10952	1,11255	1,11558	1,11861	1,12164	1,12467	1,12770	1,13073	25°
746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	

Température en degrés centigrades.

Millimètres.

II. — TABLE INDIQUANT, POUR LES VOLUMES DE 1 A 100 C.C.,

LA QUANTITÉ D'AZOTE ABSORBÉE PAR 60 C.C. DE LIQUIDE (50 C.C. DE SOLUTION DE SOUDE BROMÉ
ET 10 C.C. D'EAU), LE POIDS SPÉCIFIQUE DE LA SOLUTION ÉTANT 1,1 ET SA CONCENTRATION TELLE QUE 50 C.C. CORRESPONDENT
A 200 MILLIGRAMMES D'AZOTE.

Dégagé.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Absorbé.	0,06	0,08	0,11	0,15	0,16	0,18	0,21	0,25	0,26	0,28	0,51	0,55	0,56	0,58	0,41	0,45	0,46	0,48	0,51	0,55
Dégagé.	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Absorbé.	0,56	0,58	0,61	0,65	0,66	0,68	0,71	0,73	0,76	0,78	0,81	0,85	0,86	0,88	0,91	0,93	0,96	0,98	1,01	1,03
Dégagé.	41	42	45	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
Absorbé.	1,06	1,08	1,11	1,15	1,16	1,18	1,21	1,25	1,26	1,28	1,51	1,55	1,56	1,58	1,41	1,45	1,46	1,48	1,51	1,55
Dégagé.	61	62	65	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Absorbé.	1,56	1,58	1,61	1,65	1,66	1,68	1,71	1,73	1,76	1,78	1,81	1,85	1,86	1,88	1,91	1,93	1,96	1,98	2,01	2,03
Dégagé.	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
Absorbé.	2,06	2,08	2,11	2,15	2,16	2,18	2,21	2,25	2,26	2,28	2,51	2,55	2,56	2,58	2,41	2,45	2,46	2,48	2,51	2,55

7. *Knop* (*) emploie comme liqueur normale une solution aqueuse de chlorure d'ammonium contenant 10 gr. de ce sel pur et sec dans 2089,4 C.C. Chaque centimètre cube de cette solution correspond à 1 C.C. d'azote sec à 0° et à 760 millim. Lorsqu'on emploie cette solution, l'expérience donne par conséquent le rapport entre l'azote humide, à la température de l'eau du réfrigérant et à la pression du moment, et l'azote sec à 0° et 760 millim.

Dans le § 302, γ, où il est question de la méthode azotométrique pour le dosage de l'ammoniaque des sols, nous avons renvoyé à l'analyse des engrais (azotométrie). C'est pourquoi il est nécessaire de donner encore ici quelques indications particulières relativement à l'emploi de la méthode dans l'analyse des sols :

1° *Knop* se sert maintenant (**) comme vase à décomposition, au lieu de celui avec couvercle de plomb qu'il employait autrefois (***), d'un flacon à large col, qui au moyen d'une cloison verticale en verre est divisé en deux compartiments inégaux. Ce flacon remplace le vase *a* dans la figure 259 (p. 4187) et il est pourvu du même bouchon avec robinet de verre.

2° Comme un compartiment doit pouvoir contenir 100 gr. de terre et en outre 125 CC. de liquide, on est obligé de donner au vase une grandeur telle qu'il n'est plus possible de le plonger en même temps que le tube en U dans le cylindre contenant l'eau de réfrigération. Il faut par suite refroidir dans un vase particulier et avoir soin qu'au commencement et à la fin la température soit la même.

3° Dans le grand compartiment du vase à décomposition on introduit une quantité de terre fine correspondant à 100 gr. de terre desséchée à 125°, on ajoute 125 C.C. d'une solution saturée de borax (****), puis dans l'autre compartiment on verse, comme précédemment, 25 C.C. de lessive bromée, on met le bouchon en place, on réunit son tube avec le tube en U, on plonge le tout dans l'eau froide, on laisse reposer vingt minutes, on a bien soin que le liquide soit au même niveau dans les deux branches du tube en U et, ayant tout d'abord ouvert le robinet de *b*, pour le refermer ensuite pendant quelques instants, on commence à mettre en contact la lessive bromée avec la terre en agitant modérément. Cela suffit pour la décomposition complète de l'ammoniaque. Lorsque le vase à décomposition a repris sa température primitive, on mesure le gaz azote dégagé. Comme la quantité du liquide contenue dans le vase à décomposition n'est pas très petite, il ne faut pas négliger, lorsqu'il s'agit d'expériences exactes, l'azote qu'il retient par absorption. Mais, suivant *Dietrich* (*****), il est difficile de déterminer ce facteur avec exactitude.

4° D'après *A. Baumann* (*****), le traitement de la terre suivant la méthode 3 ne donne pas de bons résultats. C'est pourquoi, comme l'avait déjà recommandé *Dietrich* (*loc. cit.*), il ne soumet pas la terre elle-même à l'essai

(*) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, V, 38 à 40.

(**) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXV, 304.

(***) *Chem. Centralbl.*, 1860, 251.

(****) La solution de borax a pour but d'éviter l'erreur qui peut être occasionnée par la contraction, comme cela s'observe généralement lorsqu'on agite des liquides fortement alcalins avec des terres.

(*****) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, V, 44.

(******) *Landwirthschaftl. Versuchsstationen*, 1886, p. 247.

azotométrique, mais l'extrait chlorhydrique de celle-ci. Suivant *W. Knop* (*), les résultats erronés obtenus par d'autres dans l'essai azotométrique direct de la terre proviennent de cette circonstance que l'on a employé une lessive bromée trop riche en alcali. Afin d'éviter les erreurs provenant de cette cause, il recommande, dans son récent travail cité plus haut, de mélanger simplement une solution filtrée d'hypobromite de chaux (200 C.C. d'eau, un excès d'hydrate de chaux, 15 C.C. de brome) avec la solution de borax ajoutée à la terre ou tout au plus d'y ajouter une petite quantité d'hydrate de soude (**).

III. SUBSTANCES CONTENANT DE L'AZOTE DANS DES COMBINAISONS ORGANIQUES.

L'azote renfermé dans des combinaisons organiques peut être dosé d'après les méthodes qui ont été décrites dans les §§ 183 à 188 (p. 614 à 649) (***). Jusque dans ces derniers temps on employait généralement pour ce dosage presque exclusivement le procédé de *Varrentrapp-Will* modifié par *Péligot* (§ 187). Mais, en 1883, *J. Kjeldahl* a fait connaître une méthode de dosage de l'azote basée sur un principe tout à fait nouveau et qui a reçu rapidement un accueil très favorable, de sorte que cette méthode semble devoir se substituer peu à peu au procédé de *Varrentrapp-Will*, du moins dans l'analyse des engrais (****).

Avant de passer à la description de la méthode de *Kjeldahl*, je veux compléter dans quelques points ce qui a été dit page 635 relativement à l'application industrielle du procédé de *Varrentrapp-Will* modifié par *Péligot*.

a. Méthode de *Varrentrapp-Will* modifiée.

§ 323.

1. De même que *Thibault*, *P. Wagner* (****) recommande la calcination avec la chaux sodée au milieu d'un courant d'hydrogène dans un tube de fer forgé ouvert aux deux bouts (fig. 240). Ce dernier a 95 centimètres de

(*) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXVI, Heft I.

(**) Comme je n'ai eu en ma possession les mémoires de *A. Baumann* et de *W. Knop* que pendant la correction de ce chapitre, je n'ai pu introduire dans le texte qu'un résumé très succinct de leur contenu; je dois donc recommander fortement l'étude attentive de ces deux mémoires à tous ceux qui veulent s'occuper du dosage de l'ammoniaque dans les sols par la méthode azotométrique.

(***) Depuis la rédaction du § 183, il a paru sur la méthode de dosage de l'azote de *Dumas* tout une série de travaux que l'on trouvera dans le *Journal de chimie analytique* (*Zeitschr. f. anal. Chem.*). *Kreuzler* a publié un mémoire où il est question de toutes les particularités de la méthode, et il y a décrit une modification de celle-ci qui donne les résultats les plus satisfaisants (*Landwirthschaftliche Versuchsstationen*, XXXI, 207, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 438).

(****) Voy. à ce sujet *Märcker*, *Heffter*, *Hollrung* et *Morgen*, in *Chemikerzeit.*, VIII, 432, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIII, 553; *E. Schulze* et *Bosshardt*, in *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 199; *Th. Pfeiffer* et *F. Lehmann*, *Ibid.*, XXIV, 388.

(*****) *Chemikerzeitung*, VIII, 650; *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIII, 557.

longueur, 17 millimètres de diamètre et il déborde le fourneau à combustion de 17 centimètres en avant et de 25 en arrière. Il repose dans une gouttière en tôle. On le ferme avec des bouchons en caoutchouc. Dans la partie antérieure du tube (à environ 15 centimètres de son orifice) on met une couche de chaux sodée granulée de 12 centimètres de longueur, qui

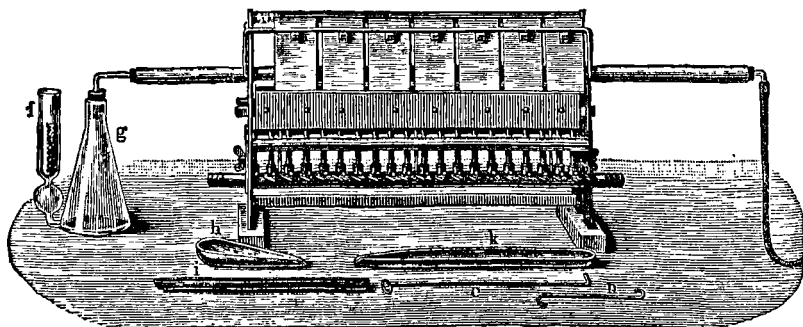


Fig. 240.

est retenue en avant par un tampon d'amiante et en arrière par un bouchon fait avec un morceau de toile métallique enroulée ; cette quantité suffit pour environ 100 combustions. Pour charger le tube, on mélange la substance dans un mortier avec de la chaux sodée en poudre, puis à l'aide de *h* on place le mélange dans la nacelle en tôle *i*, longue de 31 centimètres, et afin de pouvoir recueillir les particules qui viendraient à tomber, on pose cette dernière dans une autre nacelle en cuivre *k*, large de 3 centimètres $\frac{1}{2}$. Après avoir recouvert le contenu de *i* avec la chaux sodée employée pour nettoyer le mortier, etc., on pousse *i* dans le tube à combustion à l'aide de la tige *e* et avec celle-ci, on ferme le tube avec le bouchon en caoutchouc ; on adapte le récipient, on fait passer à travers l'appareil pendant toute la durée de la combustion un courant d'hydrogène (*) et on chauffe au rouge d'abord la chaux sodée placée en avant, puis peu à peu d'avant en arrière le mélange de chaux sodée et de substance organique. Pour reconnaître la fin de la combustion, on bouche le tube en caoutchouc qui amène l'hydrogène et on observe si, malgré cela, l'acide monte encore dans le récipient ou si son niveau ne change plus. S'il n'en est plus ainsi, et si par conséquent il ne se dégage plus de bulles gazeuses, on éteint les flammes, on change le récipient et dès que le tube n'est plus au rouge on retire la nacelle et la tige à l'aide du crochet *k*, on introduit une nouvelle nacelle chargée dans le tube encore chaud et on procède à une autre combustion.

(*) G. Loges (*Chemikerzeit.*, VIII, 1741 ; *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 449) emploie, à la place d'un courant d'hydrogène, un courant de gaz d'éclairage, auquel on a enlevé l'ammoniaque en le faisant passer à travers un tube vertical contenant des perles humectées avec de l'acide sulfurique étendu (1 partie d'acide sulfurique concentré et 3 parties d'eau).

Comme récipient, *P. Wagner* recommande l'appareil *gf*.

L'acide est versé en *f*, qui est rempli en partie avec de la laine de verre. Le gaz hydrogène qui se dégage doit par conséquent traverser la laine de verre imprégnée d'acide et il abandonne à ce dernier la dernière trace d'ammoniaque. Pour opérer le titrage, *P. Wagner* verse dans *g* un peu de solution d'acide rosolique, il ajoute ensuite de la lessive de soude titrée jusqu'à coloration rougeâtre, puis il verse le liquide dans une capsule de porcelaine, d'où il le reverse par le tube *f* dans le récipient et de ce dernier dans la capsule, où il termine le titrage. On lave ensuite encore deux ou trois fois le récipient avec le liquide titré et finalement, si c'est nécessaire, on ajoute encore de la lessive de soude, jusqu'à ce que la réaction finale ne disparaisse plus.

Si, à cause de la coloration de l'acide par des produits empyreumatiques, la réaction finale n'est pas suffisamment nette, on ajoute au liquide titré une goutte d'acide, on évapore à siccité au bain-marie et, à l'aide de 10 C.C. d'eau, on fait tomber le résidu dans l'azotomètre, afin d'y doser l'azote (p. 1186). *P. Wagner* fait remarquer qu'en se servant du procédé qui vient d'être décrit l'acide ne présente de coloration que dans des cas très rares et que la méthode donne des résultats satisfaisants, même pour les substances avec lesquelles on peut difficilement avoir de pareils résultats par combustion dans un tube de verre, sans l'emploi d'un courant d'hydrogène; telles sont, par exemple, la poudre de sang et la poudre de cuir (*).

2. Lorsque la division des substances organiques, que nécessite le dosage de l'azote d'après la méthode de *Varrentrapp-Will*, n'est pas possible ou exige une grande dépense de temps, on traite la substance pesée, par exemple les déchets de corne, la laine, etc., par l'acide sulfurique concentré, en chauffant, si c'est nécessaire, jusqu'à ce qu'on obtienne un liquide épais et limpide. Après une action suffisante, on neutralise avec précaution l'acide sulfurique en excès au moyen de carbonate de chaux en poudre fine et, après dessiccation, on mélange la poudre avec de la chaux sodée (*Grandeau* (**), *Krauch* (***)). — *Grete* (****), qui recommande à peu près le même traitement, neutralise l'acide sulfurique avec de la chaux sodée. — Je ferai remarquer à ce sujet que pendant l'action de l'acide sulfurique chaud sur des substances organiques azotées il peut se former du sulfate d'ammonium (voy. plus loin la méthode de *Kjeldahl*), aussi faut-il dans ce cas faire bien attention, lors de l'addition de la chaux sodée, qu'il ne se perde pas d'ammoniaque. — Si pour obtenir un échantillon moyen exact, il faut employer une grande quantité de la substance à essayer, on pèse la poudre sèche résultant du traitement par l'acide sulfurique et le carbonate de chaux et on en emploie une partie aliquote pour la combustion avec la chaux sodée.

(*) Voy. aussi à ce sujet notamment les expériences de *Kreuzler*, qui confirment en général les résultats de *Wagner* (*Landwirthschaftl. Versuchstationen*, XXXI, 248; *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XLIV, 446). Depuis la rédaction des §§ 186 et 187, il a en outre été publié sur la combustion avec la chaux sodée de très nombreux travaux que l'on peut lire dans le journal de *Fresenius* (*Zeitsch. f. anal. Chem.*).

(**) *Analyse chimique appliquée à l'agriculture*,

(***) *Chemikerzeitung*, V, 705.

(****) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XVIII, 486.

b. Méthode de Kjeldahl (*).

§ 324.

Le procédé de *Kjeldahl* repose sur la réaction suivante, inconnue autrefois : l'azote contenu dans les matières organiques est transformé en ammoniacque, si l'on chauffe la substance pendant quelque temps avec une grande quantité d'hydrate d'acide sulfurique jusqu'à une température voisine du point d'ébullition de l'acide et si ensuite on oxyde la solution obtenue avec du permanganate de potasse sec. Après sursaturation avec une lessive de soude ou de potasse, l'ammoniacque peut être distillée et dosée d'après les méthodes connues.

Dafert (**) a, le premier, recherché l'explication de cette intéressante réaction et l'a résumée dans les propositions suivantes :

1. L'acide sulfurique enlève aux substances organiques les éléments de l'eau en donnant naissance à cette dernière.

2. L'acide sulfureux qui se forme par chauffage de l'acide sulfurique avec la masse charbonneuse séparée agit comme réducteur sur la substance azotée.

3. Sous l'influence de l'oxydation énergique par la permanganate de potasse, il se forme des combinaisons ammoniacales aux dépens des produits azotés résistants qui ont pu prendre naissance.

La réaction 1 est générale et la plus importante, la réaction 3 ne doit dans certaines circonstances être considérée que comme complémentaire.

Lors de l'action de l'acide sulfurique sur des substances organiques contenant de l'hydrogène, il se dégage aussi, suivant *von Asboth* (***) , de l'hydrogène, qui produit la transformation de l'azote en ammoniacque. Son opinion repose sur ce fait, qu'on n'obtient complètement l'azote à l'état d'ammoniacque que s'il y a des substances contenant de l'hydrogène.

La méthode de *Kjeldahl* a été mise à l'épreuve par un grand nombre de chimistes très promptement après sa publication et, comme je l'ai déjà dit précédemment, elle a été partout adoptée, aussi bien sous sa forme primitive que sous ses nombreuses modifications, et cela à cause de sa facilité et de sa rapidité d'exécution, des bons résultats qu'elle donne et du peu de dépense qu'elle exige. D'après ce qui a été dit précédemment, elle comprend deux opérations : 1° la destruction de la substance organique et la transformation de l'azote en ammoniacque ; 2° le dosage de l'ammoniacque dans la solution obtenue d'après 1.

Je vais d'abord décrire la méthode sous sa forme primitive et je parlerai ensuite des modifications qui ont été proposées et employées.

(*) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXII, 366. — Comme la méthode offre une grande importance non seulement pour le dosage de l'azote dans les engrais mais encore dans les substances organiques en général et comme il n'a pas pu en être question dans le chapitre relatif à l'analyse organique, je vais la décrire ici dans tous ses détails.

(**) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 455.

(***) *Chem. Centralbl.*, 1886, 145; *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXV, 575.

a. Méthode primitive de Kjeldahl.

§ 325.

On pèse la substance, soit environ 0,7 grammes pour les corps avec 1 à 2 p. 100 d'azote et 0,25 grammes pour ceux avec environ 5 p. 100 (*). La substance n'a besoin d'être divisée qu'autant que cela est nécessaire pour obtenir des échantillons moyens exacts. La pesée peut être faite dans le petit ballon où on effectuera la dissolution. Ce vase doit contenir environ 100 C. C. et être en bon verre bien résistant; son col doit être un peu long et étroit. — Si la substance est liquide, on en emploie un volume renfermant la quantité convenable de substance sèche, et, si l'on n'a pas à craindre une perte d'ammoniaque (**), on évapore le dissolvant dans une étuve (ou au bain-marie en aspirant avec de l'air dépouillé d'ammoniaque). Maintenant on ajoute 10 C. C. d'acide sulfurique concentré pur, qu'il est convenable de mélanger préalablement, afin de compenser la teneur en eau dépassant l'eau d'hydratation, avec un peu d'acide sulfurique fumant, ou — ce qui est préférable — avec un peu d'anhydride phosphorique (***), et pendant la réaction on chauffe à l'aide d'une petite flamme le ballon placé dans une position inclinée sur une toile métallique. Comme pendant l'opération il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide sulfurique et d'acide sulfureux, il faut effectuer le chauffage dans une cage vitrée bien ventilée. Le contenu du ballon devient d'abord noir et goudronneux. En continuant de chauffer jusqu'au voisinage du point d'ébullition de l'acide, il se produit de temps en temps des soubresauts dans le liquide et une vive réaction avec dégagement de gaz, et pendant ce temps la substance se dissout complètement. Lorsque le dégagement gazeux a cessé, les vapeurs d'acide sulfurique condensées sur les parois du ballon entraînent dans le liquide les particules charbonneuses projetées. Après un chauffage de deux heures environ, la solution paraît limpide et d'un brun clair. Mais pour un grand nombre de substances, les corps albuminoïdes et leurs dérivés par exemple, il n'est pas besoin de pousser la réaction aussi loin; avec ces substances le but est déjà atteint au bout de une heure ou deux, bien que le mélange soit encore noir. Cependant, pour les substances dont l'azote offre une grande résistance à sa transformation en ammoniaque, il est indispensable de chauffer jusqu'à ce que le liquide

(*) Pour les corps encore plus riches en azote, Kjeldahl recommande de ne pas prendre des quantités encore plus petites, mais de peser de la matière à analyser une quantité quatre fois plus grande que celle qui conviendrait et, après avoir porté à 100 C.C. le volume de la solution acide, d'en employer 25 C.C. pour le dosage de l'ammoniaque.

(**) L'urine ne doit pas être évaporée (Pflüger et Bohland, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 636).

(***) L'acide sulfurique ou le mélange acide doit être exempt d'ammoniaque et préservé avec soin des vapeurs ammoniacales. Pour plus de sûreté, on traite 0,5 gr. de sucre pur par 10 C.C. d'acide, exactement comme il est indiqué dans le texte, on oxyde par le permanganate de potasse, puis on distille avec une lessive de soude ou de potasse. Si alors on obtient un peu d'ammoniaque, il faut lors du dosage en retrancher la quantité (voy. plus loin, Calcul de l'analyse).

commence à blanchir, ce à quoi on arrive facilement en employant en même temps l'anhydride phosphorique.

Sous l'influence du traitement par l'acide sulfurique ou son mélange avec de l'anhydride phosphorique, la majeure partie de l'azote est ordinairement transformée en ammoniacque, et elle est même complète avec certaines substances, comme par exemple l'acide urique, les substances protéiques analogues au gluten, etc.; mais avec d'autres substances albuminoïdes et la plupart des combinaisons appartenant à la série des corps gras, 90 à 95 p. 100 de l'azote seulement sont transformés en ammoniacque et avec certains alcaloïdes (quinine, morphine) la transformation ne porte que sur 25 à 40 p. 100 de l'azote.

L'action de l'acide étant terminée, on enlève la lampe et on fait tomber dans le liquide de la poudre de permanganate de potasse par petites portions, que l'on peut ajouter rapidement les unes après les autres ou mieux encore projeter sous forme d'une pluie continue (*). — La réaction très vive est accompagnée d'un dégagement de vapeurs violettes et de fortes détonations; fréquemment on voit aussi surgir de petites flammes. L'opération n'entraîne pas de perte d'ammoniacque.

Le liquide, ordinairement foncé tout d'abord, devient rapidement plus clair au contact du permanganate de potasse, il se décolore ensuite et, lorsqu'on ajoute d'autre permanganate, il devient vert foncé, ou si l'on a employé de l'anhydride phosphorique, il prend une coloration vert-bleu, par suite de la formation d'un sel de sesquioxyde de manganèse. Lorsque apparaissent ces colorations, l'oxydation est terminée et on laisse refroidir.

On étend avec de l'eau la solution refroidie en la versant dans le vase à distillation contenant de l'eau et on lave bien avec de l'eau. Le mélange avec l'eau fait passer la couleur verte du liquide au brun. Le ballon pour la distillation doit contenir environ 750 C.C. On réunit son tube abducteur relevé par en haut avec un réfrigérant. *Kjeldahl* prend un réfrigérant en spirale, dont le tube abducteur débouche inférieurement dans l'appareil à absorption; ce dernier consiste en un ballon d'*Erlenmeyer* avec bouchon en caoutchouc percé de deux trous. Par l'un des trous pénètre la partie inférieure droite du tube réfrigérant, qui descend jusque vers le milieu du vase sans plonger dans l'acide; dans l'autre se trouve un tube une fois recourbé s'ouvrant librement dans l'air.

Dans ce vase à absorption on introduit 30 C.C. d'acide sulfurique 1/20 normal, puis on enlève le bouchon du ballon à distillation et on projette dans le liquide quelques petits copeaux de zinc, afin d'éviter les soubresauts pendant la distillation; cela fait, on ajoute immédiatement 40 C.C. de lessive de soude à 1,5 de densité, on remet sans retard le bouchon en place, on chauffe le liquide ainsi rendu alcalin jusqu'à expulsion de toute l'ammoniacque, ce qui en général a lieu lorsqu'on a distillé environ la moitié du liquide.

(*) *Kjeldahl* recommande pour produire cette pluie un large tube de verre avec ajutage étroit, par exemple l'extrémité supérieure d'un tube réfrigérant; au bas de la partie renflée de ce tube on adapte une toile métallique suffisamment fine, à travers laquelle on fait tomber en frappant sur le tube la poudre de permanganate de potasse sèche versée dans ce dernier.

Dans le contenu du récipient on peut maintenant doser l'ammoniaque d'après l'une des méthodes connues. *Kjeldahl* donne la préférence à une ancienne méthode volumétrique peu employée, qui repose sur la réaction suivante : lorsqu'à un mélange d'iodate de potasse et d'iodure de potassium on ajoute un acide il se sépare une quantité d'iode équivalente à la quantité d'acide, que l'on peut ensuite titrer au moyen de l'hyposulfite de soude. Pour appliquer la méthode, on dissout quelques cristaux d'iodure de potassium dans le liquide encore acide contenu dans le vase à absorption, on ajoute une quantité convenable d'empois d'amidon bien préparé, puis quelques gouttes d'une solution contenant 4 p. 100 d'iodate de potasse, et enfin, jusqu'à décoloration, une solution titrée d'hyposulfite de soude (qui est à peu près équivalente à l'acide 1/20 normal). Comme une solution d'hyposulfite de soude aussi étendue ne peut pas se conserver longtemps, il faut en déterminer le titre à nouveau au moment de chaque série d'expériences, ce que l'on peut faire avec l'iode d'après le § 146 ou à l'aide de l'acide titré d'après la méthode décrite plus haut.

Comme expérience de contrôle, *Kjeldahl*, ainsi qu'on l'a déjà dit, traite 0,5 grammes de sucre pur exactement comme il vient d'être décrit, en employant des quantités égales d'acide et des autres réactifs, afin d'éliminer les erreurs que peut occasionner la présence d'azote dans ces derniers. Si, par exemple, pour les 50 C.C. d'acide sulfurique 1/20 normal pur on avait employé 50 C.C. de solution d'hyposulfite de soude, mais seulement 29,8 C.C. dans l'expérience du contrôle, il faudrait se servir de ce nombre lors du calcul des analyses.

Le calcul de l'analyse est très simple. On multiplie par 7,02 (le demi-équivalent de l'azote) le nombre des centimètres cubes de solution d'hyposulfite de soude 1/20 normale correspondant à l'acide neutralisé. Le nombre ainsi obtenu, divisé par la substance employée (exprimée en centigrammes) donne la teneur centésimale en azote. *Kjeldahl* donne comme exemple un dosage d'azote dans l'orge.

0,645 grammes d'orge ont été traités comme il est dit plus haut. On a pris 50 C.C. d'acide sulfurique 1/20 normal. D'après l'expérience de contrôle ces 50 C.C. correspondent à 29,8 C.C. de solution d'hyposulfite de soude 1/20 normale. — On emploie pour le titrage 14,5 C.C. de solution d'hyposulfite :

$$29,8 - 14,5 = 15,3; \quad \frac{15,3 \times 7,02}{64,5} = 1,66 \text{ p. } 100 \text{ Az.}$$

β. Modifications de la méthode de *Kjeldahl*.

§ 326.

Comme on le voit, d'après les indications données dans le § 325, la méthode de *Kjeldahl* a été mise au jour après avoir été élaborée avec le plus grand soin; en outre, c'est à peine si les résultats analytiques communiqués par *Kjeldahl* laissent un peu à désirer. Néanmoins presque tous

les chimistes qui ont essayé et appliqué la méthode, et le nombre en est déjà grand, comme on peut le voir d'après les noms cités dans la note (*), ont proposé et employé des modifications.

Parmi ces modifications, un grand nombre ne sont que de légères variantes du procédé de *Kjeldahl*; mais la modification de *Wilfarth* offre une grande importance et il en est de même de celles de *v. Asboth* et de *Jodlbauer*, relatives au dosage de l'azote dans les azotates.

Je m'occuperai d'abord des légères modifications, puis du procédé de *Wilfarth* et de ses modifications dues à *v. Asboth* et à *Jodlbauer*.

Comme presque tous les chimistes cités dans la note, sans exprimer leur opinion au sujet de la méthode employée par *Kjeldahl*, basée sur la séparation d'iode, effectuent, pour le dosage de l'ammoniaque, le titrage de l'excès d'acide par la méthode acidimétrique ordinaire, à l'aide d'eau de baryte ou de lessive de soude, en se servant du tournesol ou d'un autre indicateur, ils emploient des quantités de substance plus grandes, 1 à 1,5 grammes, des ballons plus grands (de 150 à 250 C.C. de capacité) et non pas 10 C.C. mais 20 C.C. du mélange acide. — Relativement à ce dernier, plusieurs chimistes repoussent l'emploi de l'acide sulfurique fumant qui contient souvent de l'acide azotique et ils prennent comme mélange acide une dissolution de 200 grammes d'anhydride phosphorique dans un litre d'acide sulfurique concentré pur, tandis que d'autres emploient un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique concentré et du même acide fumant, d'autres à leur tour préfèrent ce mélange ou un mélange de 4 volumes d'acide sulfurique concentré et de 1 volume d'acide fumant, avec addition de 100 grammes d'anhydride phosphorique par litre. *Brunnemann* et *Seyfert* mélangent la substance avec 2 grammes d'anhydride phosphorique, puis ils chauffent d'abord avec 5 C.C. d'un mélange de 4 volumes d'acide sulfurique concentré et de 1 volume d'acide fumant, jusqu'à ce que le dégagement gazeux ait perdu sa vivacité, puis ils continuent le chauffage, après addition de 15 autres centimètres cubes du mélange acide.

D'autres modifications sont relatives au mode, à l'intensité et à la durée du chauffage. Mais dans toutes on s'accorde à reconnaître que la meilleure manière de procéder consiste à continuer l'action jusqu'à ce que la solution ait pris la couleur du vin du Rhin, ou qu'elle offre une coloration rougeâtre ou qu'elle soit incolore. Pour chauffer simultanément plusieurs ballons, *Hefster*, *Hollrung* et *Morgen*, ainsi que *Kreusler* ont indiqué des

(*) *Hefster*, *Hollrung* et *Morgen*, *Chemiker Zeitung*, VIII, 452, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIII, 553; *Petri* et *Th. Lehmann* (*Zeitschr. f. physiolog. Chem.*, VIII, 200, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIII, 596); *E. Bosshard* (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 199); *E. Pflüger* et *K. Bohland* (*Archiv. f. d. gesamt. Physiolog.*, XXXV, 454 et XXXVI, 102, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 299 et 635); *Th. Pfeiffer* et *F. Lehmann* (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 588); *Kreusler* (*Ibid.*, XXI, 393 et 453); *C. Arnold* (*Archiv der Pharm.* (5^e série), XXIII, 177, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 454); *F.-W. Dafert* (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 454); *H. Wilfarth* (*Chem. Centralbl.* (5^e série), XVI, 17 et 113, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 455); *Balcké* (*Wochenschr. f. Brauerei*, I, n^o 11); *P. Kulisch* (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXV, 149); *Rindell* et *Hannin* (*Ibid.*, XXV, 155); *Czeczetka* (*Monatsh. f. Chemie*, VI, 63, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXV, 252); *A. v. Asboth* (*Chem. Centralbl.*, 1886, 401); *Ulisch* (*Ibid.*, 355); *M. Jodlbauer* (*Ibid.*, 435); *Brunnmann* et *Seyfert* (*Chemikerzeitung*, VIII, 1820); *R. Warington* (*Chem. News*, LII, 162, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXV, 427).

fourneaux particuliers. Afin de diminuer le dégagement des vapeurs acides, *Kreusler* place sur les ballons de petits vases fusiformes ouverts inférieurement et supérieurement ; *Ulsch* se sert dans le même but de boules de verre pédiculées.

A la place du permanganate de potasse en poudre, *Czeczetka* emploie pour l'oxydation une solution de ce sel dans l'acide sulfurique concentré.

Pour la distillation, un ballon de 500 à 250 C.C. de capacité est suffisant, lorsqu'on emploie une grande quantité de substance et 20 C.C. du mélange acide. Le liquide soumis à la distillation doit avoir un volume du 200 à 250 C.C. ; on se guidera sur ce volume pour la quantité d'eau à employer pour la dilution. On ajoute la lessive, de préférence une lessive de potasse (en prenant cette dernière il se produit moins facilement des soubresauts dans le liquide bouillant qu'avec la lessive de soude), au liquide froid et étendu, d'abord en quantité telle que l'acide soit presque neutralisé, on refroidit de nouveau et maintenant on verse de nouvelle lessive en quantité suffisante, mais pas en trop grand excès. Lorsqu'on se sert de copeaux de zinc, il faut surtout éviter un grand excès de lessive, parce que avec un vif dégagement d'hydrogène on peut difficilement éviter un entraînement de gouttelettes de lessive, même avec les différents appareils de sûreté qui ont été proposés. Si la lessive contient de l'acide azotique, son azote, si l'on emploie le zinc, se transforme en ammoniaque. Afin d'éviter les soubresauts, on a recommandé l'injection d'un léger courant de vapeur d'eau ou d'air. La forme de l'appareil distillatoire et du récipient peut évidemment être diversement modifiée. Il est toujours convenable que le tube conduisant du vase à distillation dans le réfrigérant soit muni dans sa portion ascendante d'une boule partiellement remplie de fragments de verre. L'appareil décrit p. 190 et représenté par la figure 78 est aussi très convenable pour la distillation, et il en est de même en ce qui concerne le récipient de l'appareil représenté par la figure 238, p. 1185.

Si, comme le recommandent la plupart des chimistes cités précédemment, on emploie de grandes quantités de substance, il faut se servir d'un acide plus fort que l'acide $\frac{1}{30}$ normal proposé par *Kjeldahl*, et prendre suivant les circonstances un acide normal, demi-normal ou normal décime.

A propos du titrage d'après la méthode basée sur la séparation d'iode proposée par *Kjeldahl*, *Pflüger* et *Bohland*, qui l'ont conservée et recommandée, font remarquer que le peu d'acide libre qui reste en dernier lieu, notamment lorsqu'il s'agit de solutions très étendues, exige quelque temps pour décomposer le mélange d'iodure de potassium et d'iodate de potasse. Pour que la décomposition soit complète, il faut environ vingt-quatre heures ; mais après une ou deux heures seulement l'erreur est tout au plus égale à 0,1 — 0,2 C.C. de solution décime d'hyposulfite de soude.

Pour le titrage de l'excès d'acide d'après la méthode acidimétrique ordinaire, plusieurs chimistes préférèrent l'eau de baryte à la lessive de potasse ou de soude. Comme indicateurs, on doit surtout recommander la préparation de tournesol de *Schlæsing* (*) (p. 1155, note), l'orange de méthyle et la phénacétoline *Thomson* (**).

(*) *Voy. Rindell et Hannin, Zeitschr. f. anal. Chem., XXV, 135.*

(**) *Ibid., XXIV, 225.*

La modification de *Wilfarth* est basée sur ce fait, que l'addition d'oxydes métalliques accélère la réaction du mélange acide sur la substance organique; les oxydes les plus convenables sont le bioxyde de cuivre et surtout le bioxyde de mercure préparé par voie humide (mais non celui obtenu par voie sèche, parce qu'il contient facilement de l'acide azotique). Voici en quoi consiste la modification de *Wilfarth*, excellente sous tous les rapports :

On chauffe environ 1 gramme de la substance azotée (pour les substances pauvres en azote on peut prendre 2 à 3 grammes) avec 20 .C.C. d'un mélange acide, composé de $\frac{3}{5}$ de volume d'acide sulfurique concentré pur et de $\frac{2}{5}$ de volume d'acide sulfurique fumant, en ajoutant à peu près 0,7 grammes de bioxyde de mercure préparé par voie humide (ou la quantité correspondante de sulfate de bioxyde de mercure ou de mercure métallique); on se sert pour cela d'un ballon en bon verre de potasse, que l'on place sur une toile métallique et que l'on chauffe sur une flamme directe, d'abord tout doucement, puis un peu plus fortement, et enfin jusqu'à une douce ébullition. Si l'on continue le chauffage jusqu'à ce que le liquide soit devenu presque incolore, l'oxydation par le permanganate de potasse est inutile; si l'on veut épargner du temps, on ne chauffe que jusqu'à ce que le liquide ait pris une coloration vin du Rhin clair, et ensuite on oxyde avec le permanganate de potasse. Après avoir, comme il est dit plus haut, étendu et alcalisé avec une lessive de potasse, on ajoute une quantité de solution de sulfure de potassium (contenant par litre 40 grammes de *Kalium sulfuratum*) plus que suffisante pour le mercure employé, ce qui précipite ce dernier à l'état de sulfure. Afin de pouvoir en quelque sorte mesurer la quantité de solution de sulfure de potassium, on dissout 0,5 grammes de bioxyde de mercure dans de l'acide sulfurique étendu et on détermine combien on a besoin de solution de sulfure de potassium pour la précipitation de cette quantité. Il est convenable d'ajouter un grand excès de sulfure de potassium, afin d'être certain de la décomposition complète des combinaisons de mercure et d'ammonium. Ce n'est que lorsqu'on prend deux ou trois fois plus que le nécessaire que se dégage l'odeur de l'hydrogène sulfuré, sans que cela nuise cependant à l'exactitude du résultat. Il ne se produit pas de soubresauts dans le liquide tenant en suspension du sulfure de mercure, du moins lorsqu'on emploie la lessive de potasse; mais on peut aussi, au besoin, ajouter un peu de zinc.

La méthode de *Wilfarth* a été à son tour aussi modifiée; ainsi *Kulisch* recommande comme acide un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique concentré et d'acide sulfurique fumant, contenant par litre 100 grammes d'anhydride phosphorique; avec les substances analysées par lui (lie de vin, extrait de moût), il n'a aussi obtenu des résultats tout à fait exacts que lorsque le chauffage était continué jusqu'à ce que le liquide fut devenu incolore et lorsqu'ensuite on eut oxydé avec le permanganate de potasse. Comme adjuvant métallique, *Kulisch* recommande une petite quantité de mercure métallique, *Arnold* 0,5 grammes de sulfate de bioxyde de cuivre et 1 gramme de mercure métallique, et *Ulsch* 0,05 grammes de bioxyde de cuivre et cinq gouttes (mais pas plus) d'une solution de chlorure de platine contenant 0,04 grammes de platine par centimètre cube.

Si l'azote se trouve sous forme d'acide azotique, ni la méthode primitive de *Kjeldahl*, ni la modification de *Wilfarth* ne donnent de bons résultats. Mais on peut arriver au but par l'addition de certaines substances. D'après *v. Asboth* (loc. cit.), le but est assez bien atteint par une addition d'acide benzoïque. Il recommande d'employer pour 0,5 grammes de salpêtre 1,75 grammes d'acide benzoïque et à la fin de détruire l'acide benzoïque difficilement décomposable au moyen du permanganate et d'un nouveau chauffage. — Si l'azote est à l'état d'oxyde ou dans le groupe cyanogène, *v. Asboth* ajoute 1 gramme de sucre. Comme adjuvant métallique il emploie 0,5 grammes de sulfate de bioxyde de cuivre. — Il effectue la distillation en ajoutant une lessive de soude contenant du sel de Seignette (350 gr. de sel de Seignette et 300 grammes d'hydrate de soude dissous dans 1 litre d'eau), afin de maintenir le bioxyde de cuivre et le protoxyde de manganèse en dissolution.

Suivant *Jodlbauer* (loc. cit.), l'acide benzoïque ne donne pas des résultats suffisamment exacts avec les azotates, mais on en obtient de tout à fait satisfaisants, en traitant 0,2 à 0,5 grammes d'azotate de potasse (ou la quantité correspondante d'un autre azotate) par 20 C.C. d'acide sulfurique concentré et 2,5 C.C. d'acide phénolsulfurique (obtenu en dissolvant 50 grammes de phénol dans un volume d'acide sulfurique concentré suffisant pour avoir 100 C.C. de solution), puis ajoutant 2 à 3 grammes de poudre de zinc et 5 gouttes d'une solution de chlorure de platine contenant 0,04 grammes de platine par centimètre cube. Après un chauffage de quatre heures environ, le liquide est incolore et prêt pour le traitement ultérieur et la distillation. Si l'on se sert d'un mélange d'acide sulfurique et d'anhydride phosphorique, un chauffage de deux heures est suffisant, mais alors les ballons sont fortement attaqués et inserviables au bout de peu de temps.

F. ANALYSE DES ENGRAIS QUI CONTIENNENT DEUX SUBSTANCES FERTILISANTES OU PLUS.

Afin de faciliter le choix de la méthode applicable aux différents cas, je donne d'abord ici un procédé général qui peut être employé pour le fumier d'étable, ainsi que pour presque tous les engrais en général, et je passe ensuite aux méthodes qui s'appliquent aux engrais commerciaux en particulier.

I. Procédé général.

§ 327.

On mélange uniformément l'engrais en le hachant et en le triturant, puis on pèse les uns après les autres les portions destinées aux différents dosages.

1. Dosage de l'eau.

On dessèche 10 gr. à 110° et on détermine la diminution de poids (§ 29). (Il ne sera que rarement nécessaire d'effectuer une correction pour le carbonate d'ammonium se dégageant avec l'eau (*).)

2. Matières fixes en totalité.

Dans une capsule de platine ou un grand creuset de platine maintenu incliné, on incinère à une douce chaleur (p. 1118) une portion pesée du résidu obtenu en 1, on humecte la cendre avec une solution de carbonate d'ammonium, on laisse sécher, on calcine doucement et l'on pèse.

3. Éléments solubles et éléments insolubles dans l'eau.

On fait digérer 10 gr. de l'engrais frais avec environ 300 C.C. d'eau, on filtre sur un filtre pesé (§ 50), on lave le résidu, on le dessèche à 110° et on le pèse. On obtient ainsi la quantité totale des éléments insolubles dans l'eau et par différence — après soustraction de l'eau déterminée en 1 — la somme des éléments solubles. — Maintenant on incinère le résidu insoluble, on traite par le carbonate d'ammonium comme en 2, on pèse et on connaît ainsi la totalité des principes fixes qui se trouvent dans la partie insoluble, et aussi, par différence, dans la partie soluble.

4. Éléments fixes en particulier.

On dessèche un gros échantillon de l'engrais et on le traite exactement d'après l'une des méthodes indiquées à propos de la préparation et de l'analyse des cendres végétales.

5. Carbone total.

On soumet une partie du résidu obtenu en 1 à une analyse élémentaire et, comme l'engrais peut contenir des combinaisons du chlore et du soufre on choisit de préférence la combustion avec le chromate de plomb (§ 176). Comme il renferme aussi de l'azote et des substances inorganiques, il ne faudra pas manquer de tenir compte de ce qui a été dit dans les §§ 183 et 191. Si l'engrais desséché renferme des carbonates, il faut doser l'acide carbonique dans un échantillon particulier. Si on le retranche alors de celui obtenu par l'analyse élémentaire, il reste l'acide carbonique résultant de la combustion de substances organiques. — On peut aussi quelquefois employer avec avantage, notamment en l'absence de combinaisons du chlore, la méthode dont il a été question p. 930 (**). En présence de carbo-

(*) Si l'on doit faire cette correction, on procède alors comme il sera indiqué à propos du dosage de l'eau dans le *guauc* (§ 531, 1).

(**) Voyez toutefois p. 1130, p.

nates, on peut faire agir d'abord seul l'acide sulfurique convenablement étendu, jusqu'à dégagement de tout l'acide carbonique; on ajoute ensuite l'acide chromique et on met le ballon en communication avec l'appareil à absorption.

6. *Combinaisons du soufre.*

Si les engrais renferment du soufre non oxydé (comme c'est ordinairement le cas pour les matières retirées des égouts des villes), on dose le soufre total dans un échantillon d'après la méthode indiquée à propos de l'analyse du sol (§ 303, b); on chauffe un second échantillon, à plusieurs reprises si c'est nécessaire, avec de l'acide sulfurique étendu, on filtre, on dose dans le liquide filtré l'acide sulfurique qui existe tel quel, et on trouve le soufre non oxydé par différence.

7. *Azote total.*

§ 328.

Si, comme cela arrive souvent, l'engrais contient l'azote sous forme d'acide azotique, d'ammoniaque et de combinaisons organiques, la méthode de *Dumas* (§ 185) pourra évidemment fournir en une seule opération la quantité totale de l'azote. Au contraire, la méthode de *Kjeldahl* (§§ 324 à 326) et le procédé de *Warrentrapp-Will* (§§ 186 et 187) ne peuvent, lorsque l'acide azotique est en quantité un peu grande, être employés sous leur forme primitive, mais doivent subir les modifications dont il va être question.

a. *Traitement préliminaire.*

Si l'engrais est humide et non homogène, et s'il abandonne de l'ammoniaque à la dessiccation, on en humecte une quantité pesée (environ 10 gr.) avec une solution étendue d'acide oxalique, de façon que la masse ait une réaction neutre ou très faiblement acide, on dessèche à environ 50°, on pèse, on mêle uniformément et l'on emploie des portions de la substance sèche ainsi obtenue pour le dosage de l'azote. — Si un engrais présente les mêmes propriétés, mais s'il n'abandonne pas d'ammoniaque à la dessiccation, on le traite de la même manière sans addition d'acide oxalique. — Si l'engrais est sec, homogène et en poudre fine, on le soumet à l'analyse sans aucune préparation préliminaire.

b. *Pratique de l'analyse.*

a. D'après *Dumas*. Cette méthode a été décrite exactement dans le § 185, j'ai aussi donné page 1194, troisième note, des indications relativement aux modifications qu'on lui a fait subir; on peut seulement lui reprocher d'être trop compliquée pour l'analyse des engrais. Mais on ne peut jamais l'éviter lorsqu'il s'agit de contrôler d'autres méthodes. — Au lieu de

chasser l'azote au moyen d'acide carbonique dans le tube mesureur, on emploie beaucoup, depuis quelque temps et avec succès, la pompe pneumatique à mercure de *Sprengel*. Voyez à ce sujet les travaux de *Frankland* et *Armstrong* (*), de *Gibbs* (**), de *Pflüger* (***), de *Johnshon et Jenkins* (****), de *Dabney jun. et von Herff* (*****).

β. D'après la méthode de *Kjeldahl* modifiée par *Jodlbauer* (p. 1204). Comme on l'a dit précédemment, cette méthode ne donne de résultats exacts que lorsque l'azote est sous forme d'acide azotique.

γ. D'après la méthode de *Varrentrapp-Will* et ses modifications. Lorsque la quantité des azotates est peu importante et celle de la matière organique suffisamment grande, on peut employer la méthode de *Varrentrapp-Will* sous sa forme primitive (§ 186) ou modifiée par *Péligot* (§ 187) (voy. p. 628). Mais si la quantité de l'acide azotique est un peu grande, il faut avoir recours à des modifications de la méthode qui permettent la réduction complète. De nombreuses modifications ont été proposées dans ce but, et comme je n'ai pas encore eu l'occasion d'en parler, je vais le faire ici, bien que les méthodes modifiées n'aient pas la même importance qu'au moment de leur publication, puisque la méthode modifiée de *Kjeldahl* indiquée depuis permet d'atteindre le but plus facilement et plus exactement.

La première modification à mentionner est due à *E. A. Grete* (*****), qui employait pour la transformation de l'acide azotique en ammoniacque un mélange de chaux sodée et de xanthogénates. — Plus tard, *Ruffle* (*****) recommanda un mélange de 2 équiv. d'hydrate de soude avec 1 équiv. de chaux et 1 équiv. d'hyposulfite de soude cristallisé. Il charge de la manière suivante le tube de fer, fermé en arrière, destiné à la combustion : tout à fait en arrière, 5 gr. du mélange précédent, puis environ 30 autres grammes triturés avec 1 à 1,5 gr. de la substance, celle-ci ayant été préalablement mélangée avec environ 1 gr. d'un mélange à parties égales de fleur de soufre et de poudre de charbon de bois ; on met ensuite une nouvelle quantité du premier mélange (chaux sodée, chaux et hyposulfite), puis environ 18 gr. de chaux sodée pure et enfin un tampon d'asbeste, que l'on dispose de façon à laisser un vide de 20 centimètres environ. Les résultats analytiques communiqués par *Ruffle* sont satisfaisants. Pour l'analyse d'engrais artificiels, il est quelquefois nécessaire de mettre la substance en contact aussi intime que possible avec de l'hyposulfite de soude, en l'évaporant avec une solution de ce sel. — *A. Guyard* (*H. Tamm*) (******) a proposé de calciner la substance avec un mélange de chaux sodée et d'acétate de soude desséché. *A. Goldberg* (******) recommande un mélange de 100 parties de chaux sodée, de 100 parties de

(*) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, VII, 489.

(**) *Ibid.*, XI, 206.

(***) *Ibid.*, XVIII, 296.

(****) *Ibid.*, XXI, 274.

(*****) *Ibid.*, XXV, 425.

(******) *Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin*, XI, 1557, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XVIII, 106.

(******) *Journ. of the Chem. Soc.*, 1881, 87, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXI, 412.

(******) *Chem. News*, XLV, 139, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXI, 584.

(******) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIII, 214.

(******) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, Université Lille 1

sulfure de zinc, et de 20 parties de soufre, et il a obtenu de cette façon avec le salpêtre des résultats approximatifs (de 0,3 à 1,0 0/0 trop faibles).

La plupart de ces modifications ont été bientôt soumises à l'essai par différents chimistes, qui ont obtenu des résultats très divergents; ainsi, en ce qui concerne le procédé de *Ruffle*, *Crispo* (*), de même que *Pellet* (**) et *Dabney* jun. et von *Herff* (***) ont obtenu, en s'en servant, de bons résultats, tandis que *Fassbender* (****) et *Arnold* (*****), qui effectuaient la combustion dans des tubes de verre et employaient à cause de cela de l'hyposulfite de soude déshydraté, sont arrivés à des résultats beaucoup moins satisfaisants. *Shepherd* (*****) a obtenu avec des guanos contenant un peu de salpêtre des valeurs approximativement exactes, et avec le salpêtre des chiffres trop faibles. D'après *J. König* (*****), la méthode donnerait des résultats exacts avec le guano du Pérou naturel, même contenant des azotates, mais trop faibles avec des mélanges artificiels de guano et de salpêtre; *Rube* (*****) est arrivé avec des engrais, surtout avec le guano, à de bons résultats et il attribue les résultats défavorables obtenus par d'autres à cette circonstance qu'on a employé, non pas la méthode primitive de *Ruffle*, mais des modifications de cette méthode.

P. Wagner (*****) a aussi obtenu de bons résultats avec le guano contenant du salpêtre, et cela d'après un procédé un peu modifié, pour lequel on emploie les mélanges suivants : I. 100 parties de chaux sodée en poudre et 10 parties d'acide oxalique; — II. 100 gr. de gypse calciné mélangés avec 6 C.C. d'acide sulfurique pur concentré (à conserver dans des flacons bien bouchés); — III. 100 parties d'hyposulfite de soude desséché à 100°, mélangées intimement dans un mortier chauffé avec 100 parties de chaux sodée en poudre bien desséchée, 8 parties de charbon de bois en poudre fine et 8 parties de fleur de soufre (à conserver dans un flacon à large goulot fermé avec un bouchon en caoutchouc). Dans le tube à combustion fermé à un bout, d'une longueur de 40 centimètres et de 8 centimètres de diamètre, on met d'abord une couche du mélange I longue de 5 centimètres, on mêle avec environ 20 gr. du mélange III 1,5 gr. d'un mélange intime à parties égales du guano à essayer et du mélange II, on verse le tout dans le tube de verre, on finit de remplir avec de la chaux sodée granulée et on ferme avec de l'asbeste. Au moyen de combustions effectuées sans guano, on détermine la correction qui peut être nécessaire.

La méthode de *Grete* a donné à *J. König* (loc. cit.) les mêmes résultats que celle de *Ruffle*, au contraire, le procédé de *Tamm* n'a pas trouvé d'imitateurs; mais *G. Arnold* (*****) et plus tard *Houzeau* (*****) ont

(*) *Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie*, IX, 162, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXII, 434.

(**) *Rev. d. ind. chim. et agric.*, VI, 603, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXII, 434.

(***) *American chem. Journ.*, VI, 234, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXV, 423.

(****) *Repert. d. analyt. Chem.*, II, 223, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXII, 434.

(*****) *Arch. d. Pharm.* (3^e série), XX, 92, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXII, 435.

(*****) *Chem. News*, XLVII, 73, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXII, 435.

(*****) *Repert. d. analyt. Chem.*, III, 1, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXII, 436.

(*****) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIII, 43.

(*****) *Chemikerzeitung*, VIII, 631, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIII, 539.

(*****) *Rep. der analyt. Chem.*, II, 351, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIII, 437.

(*****) *Comptes rendus*, C, 1445, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXV, 424.

combiné avec succès les méthodes de *Ruffe* et de *Tamm*. — Dans sa publication la plus récente. *C. Arnold* (*) recommande de calciner 0,5 gr. de substance (ou seulement 0,3 gr. avec des substances contenant plus de 20 0/0 d'azote) avec un mélange de 2 parties d'hyposulfite de soude déshydraté, de 1 partie de chaux sodée et 1 partie de formiate de soude (auquel on ajoute un peu de sucre pour l'analyse des azotates des métaux lourds). Le tube de verre contient en arrière 5 cent. du mélange précédent, puis le mélange contenant la substance (12 à 15 cent.), ensuite une couche du mélange finement pulvérisé, longue de 15 à 20 cent., et enfin 5 à 10 cent. de chaux sodée. La température ne doit pas être élevée de façon que la masse s'agglomère et qu'il se forme un large canal, mais elle doit cependant suffire pour la combustion complète de la substance. S'il n'en est pas ainsi, et si en conséquence l'acide contenu dans le récipient est brunâtre ou trouble, le résultat n'est pas satisfaisant. Les résultats qu'*Arnold* a obtenus en analysant des azotates et des combinaisons nitrées sont tout à fait satisfaisants.

Enfin, je ferai remarquer que l'on peut aussi obtenir l'azote total en ajoutant à l'azote sous forme d'acide azotique (voy. plus loin, 8, β) la somme de l'azote à l'état d'ammoniaque et de matière organique (voy. plus loin, 8, γ , *bb* ou *cc*).

8. Azote sous ses différentes formes.

§ 329.

α . Sous forme de combinaisons ammoniacales.

On dose l'ammoniaque le plus commodément en distillant un échantillon pesé avec de l'eau et de la magnésie calcinée (p. 189, a et 1184). S'il y a des matières organiques dont l'azote peut ainsi être transformé en ammoniaque, il faut employer de préférence le procédé de *Schlœsing*, basé sur l'action d'un lait de chaux à froid (p. 191, *b* et 1153). Si l'on veut doser l'ammoniaque par la méthode azotométrique, le mieux est d'opérer sur l'extrait chlorhydrique de l'engrais (voy. § 322, Dosage azotométrique de l'ammoniaque dans les sols).

β . Sous forme d'acide azotique.

On épuise complètement par l'eau bouillante un échantillon de l'engrais, on concentre la solution par évaporation — après neutralisation exacte, si elle a une réaction acide — on porte à un volume déterminé et dans des portions mesurées on dose l'acide azotique, et par suite aussi l'azote qu'il renferme, d'après la méthode de *Schlœsing* un peu modifiée par *P. Wagner* (p. 1180).

On peut aussi employer avec succès la méthode nitrométrique (p. 1065),

(*) *Rep. der analyt. Chem.*, V, 41, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 451.
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

qui a été surtout recommandée par plusieurs analystes (*). On évapore alors presque à siccité la quantité mesurée de la solution aqueuse, neutralisée si c'est nécessaire, on ajoute un peu d'acide sulfurique, afin de décomposer les carbonates qui peuvent être présents, on élimine l'acide carbonique en chauffant doucement, on introduit dans le nitromètre le liquide, dont le volume ne doit pas dépasser 2 à 3 C. C., et on lave l'entonnoir deux fois avec de l'acide sulfurique concentré. *Shepard (loc. cit.)* introduit sans préparation préliminaire le liquide, qui avec l'eau de lavage ne doit pas faire plus de 5 C.C.; au liquide froid il ajoute le double de son volume d'acide sulfurique concentré; il mélange ce dernier avec le liquide aqueux par une douce agitation; il laisse sortir l'acide carbonique qui a pu se dégager; en ouvrant momentanément le robinet, et ensuite il agite vivement, afin de dégager le bioxyde d'azote.

Lorsqu'on a affaire à des engrais ayant une réaction acide, il faut naturellement éviter toute évaporation directe de l'extrait aqueux, parce que autrement il se perdrait de l'acide azotique. Si l'on veut analyser ces engrais directement à l'aide du nitromètre, on en traite par l'eau chaude une quantité pesée pas trop petite, de façon que le résidu soit épuisé et la solution aussi concentrée que possible; on porte celle-ci à un volume déterminé et on en prend 5 C. C. pour l'essai nitrométrique (*Yardley, loc. cit.*).

γ. Sous forme de combinaisons organiques.

aa. De l'azote total, dosé d'après le § 328, on retranche l'azote des combinaisons ammoniacales (α) et celui qui se trouve sous forme d'acide azotique (β); on obtient ainsi comme reste l'azote des combinaisons organiques

bb. Suivant *O. Reitmair (**)*, si l'engrais contient des azotates, on arrose environ 1 gramme de l'échantillon en poudre fine, dans une petite capsule plate, faite avec une feuille d'étain (de 60 millimètres de diamètre et de 20 millimètres de hauteur), avec 5 C.C. d'acide sulfurique à 50 pour 100 (***), on agite avec une petite baguette de verre très courte et on chauffe à l'étuve pendant trois ou quatre heures à 60-80°, puis pendant une heure à 120-130°. On a alors dans la capsule une masse humide, de laquelle tout l'acide azotique est éliminé (mais pas d'autre azote). On peut maintenant y doser la somme de l'azote d'après la méthode de *Kjeldahl* ou celle de *Varrentrapp-Will*. Si l'on se sert de la première méthode, on introduit la capsule avec son contenu dans le ballon à désagrégation; si c'est la seconde que l'on emploie, on verse dans la capsule un mélange pulvérulent de gypse et de marbre, on mélange bien, on enlève la masse de la

(*) Voy. *Shepard, Chem. News, XLVII, 76, Zeitschr. f. anal. Chem., XXV, 270; Yardley, Chem. News, XLVII, 92, Zeitschr. f. anal. Chem., XXV, 448.*

(**) *Rep. der analyt. Chem., V, 262, Zeitschr. f. anal. Chem., XXV, 585.*

(***) L'emploi de l'acide sulfurique concentré, comme le recommande *Dreyfus (Bull. de la Soc. chim. de Paris, XL, 267)*, n'est pas à recommander, parce qu'alors, en présence de substances organiques, une partie de l'azote de l'acide azotique peut être transformé en ammoniacque.

capsule et on la mélange comme à l'ordinaire avec de la chaux sodée. On introduit également dans le tube à combustion la capsule saupoudrée de chaux sodée et repliée sur elle-même, ainsi que la baguette de verre.

Si, de l'azote dosé, par l'une ou l'autre méthode, dans le résidu obtenu après expulsion de l'acide azotique, on retranche l'azote de l'ammoniaque (8, α), on obtient l'azote sous forme de matière organique.

cc. On chauffe la substance pesée, si elle renferme des azotates, avec une quantité convenable de sulfate de protoxyde de fer et d'acide chlorhydrique concentré, de cette manière on la dépouille complètement d'acide azotique, on dessèche le résidu et on y dose la somme de l'azote sous forme d'ammoniaque et de matière organique d'après la méthode de *Kjeldahl* (*R. Warington*) (*). — Le calcul est effectué comme en γ , *bb*.

II. Analyse des engrais commerciaux.

1. Engrais préparés avec les os.

§ 330.

Les os des vertébrés contiennent à l'état anhydre environ 70 pour 100 de substances minérales et 30 pour 100 de matières organiques. Les premières se composent de phosphate basique de chaux et de petites quantités de carbonate de chaux, de fluorure de calcium et de phosphate de magnésium ; les secondes sont essentiellement formées de substance cartilagineuse et de graisse. La teneur en azote des os anhydres s'élève en moyenne à 4-5 pour 100, celle en acide phosphorique à 27-30 pour 100 et celle en graisse à 10 pour 100 environ. — Lorsque les os ont été soumis à l'ébullition ou qu'ils ont été abandonnés au contact de l'air, la teneur en azote et en graisse diminue, tandis que celle en acide phosphorique augmente. La valeur des os considérés comme engrais dépend de leur état de division et de leur teneur en azote et en acide phosphorique. La graisse est plutôt nuisible qu'utile. On rencontre dans le commerce les préparations suivantes :

a. Poudre d'os.

La poudre d'os est livrée au commerce sous trois formes : poudre brute, poudre traitée par la vapeur et poudre fermentée. On a coutume de garantir dans la poudre brute une teneur de 2,5 à 4,5 pour 100 en azote et de 18 à 21 pour 100 en acide phosphorique ; dans la poudre traitée par la vapeur, la garantie est de 3 à 4,5 d'azote et de 20 à 21 pour 100 d'acide phosphorique, et dans la poudre fermentée elle est de 4 pour 100 d'azote et de 20 pour 100 d'acide phosphorique. L'analyse ne comprend ordinairement que les dosages α , β et γ , quelquefois aussi δ .

α . *Humidité*. Dans un petit flacon léger, à large goulot (p. 1162, fig. 256) on dessèche à 110° environ 5 grammes de la poudre et on détermine la diminution de poids.

(*) *Chem. News*, LII, 142, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXV, 427.

β. *Cendre, sable, acide phosphorique.* On chauffe au contact de l'air environ 5 grammes de la substance, d'abord doucement, puis peu à peu plus fortement, jusqu'à ce que la cendre soit devenue blanche, on humecte celle-ci avec du carbonate d'ammonium, on dessèche, on calcine doucement et on pèse la *cendre*. Cette dernière est ensuite chauffée pendant longtemps à une douce ébullition avec 15 à 20 C.C. d'acide azotique étendu avec un peu d'eau, jusqu'à dissolution de toute la partie soluble; on étend, on filtre dans un ballon jaugé de 500 C.C., on lave le résidu insoluble, on le dessèche, on le calcine et on le pèse, et on l'inscrit comme *sable*. Lorsqu'on a, après refroidissement, étendu le contenu du ballon jusqu'à la marque et mélangé, on dose l'*acide phosphorique* d'après le § 307 ou le § 313, ββ, dans 50 C.C., contenant environ 0,1 gramme de cet acide. — Si l'on veut aussi doser les autres substances contenues dans la cendre (chaux, magnésie, oxyde de fer, etc.), on traite d'après le § 287 une autre portion mesurée de la solution azotique.

γ. *Azote.* Comme l'azote ne se trouve dans la poudre d'os que sous forme de matière organique, il suffit de le doser dans 1 gramme environ par combustion de la substance avec de la chaux sodée (§ 187 et § 323) ou d'après *Kjeldahl* (§ 225 et 226). Dans l'une ou l'autre méthode il faut mettre dans le récipient 20 C. C. d'acide sulfurique demi normal.

δ. Comme, pour apprécier la valeur de la poudre d'os, il faut aussi tenir compte du *degré de finesse*, on détermine ce dernier en décomposant 100 grammes de la poudre en quatre portions de finesse différente, à l'aide de trois tamis. *Stohmann* (*) a proposé pour cela les trois tamis suivants : I, tamis avec 11 mailles par millimètre carré, II, tamis avec 5 mailles par millimètre carré, III, tamis avec 2,5 mailles par millimètre carré. Ce qui est retenu par le tamis III est le reste IV.

ε. Si la *teneur en graisse* doit également être déterminée, on épuise dans un appareil à extraction approprié à cet usage (**), au moyen de sulfure de carbone ou d'éther, le résidu obtenu en α (après nouvelle pulvérisation si c'est nécessaire), on évapore le dissolvant dans un flacon léger à large col, on chauffe le résidu à 100° et on pèse la graisse.

ζ. La teneur en acide carbonique peut être déterminée d'après une des méthodes mentionnées dans le § 139, II.

b. Noir animal.

Le noir animal est employé en très grande quantité pour la décoloration et le déchaulage dans la fabrication du sucre. Récemment préparé, c'est un mélange de sels terreux des os avec 7,5 à 10,5 pour 100 de charbon; par l'usage il absorbe de la chaux, de la matière colorante, des substances albuminoïdes, etc., dont on peut le débarrasser par la revivification, en le traitant par des acides, le laissant fermenter, le lavant et le calcinant. Enfin, lorsqu'il est tout à fait usé il passe dans les fabriques d'en-

(*) P. Wagner, *Lehrbuch der Düngerfabrikation*.

(**) *Voy. Zeitschr. f. anal. Chem.*, XII, 179, XIV, 82, XVII, 174 et 520, XVIII, 441, XXI, 98, XXII, 523, XXIV, 48, XXV, 396, *Repert. der analyt. Chem.*, 1836, p. 390.

grais, où il est généralement employé à la fabrication des superphosphates. Les diverses opérations auxquelles est soumis le noir animal avant de devenir engrais le modifient essentiellement et le rendent très impur ; aussi le trouve-t-on dans le commerce avec des compositions très variables et l'analyse seule peut faire connaître sa valeur. Mais ce n'est pas la seule raison pour laquelle cette matière est souvent soumise à l'analyse ; il y en a une seconde, c'est la nécessité où l'on est dans les sucreries d'essayer chaque fois le noir animal avant sa revivification. En effet, pour savoir par combien d'acide chlorhydrique il faut le traiter, il faut dans chaque cas doser la quantité de chaux non combinée à l'acide phosphorique (et qui est en général sous forme de carbonate).

Dans ce qui suit j'indique comment doit être effectuée une analyse complète du noir animal, mais je dois faire remarquer que, pour déterminer sa valeur comme engrais, le dosage de son acide phosphorique est en général suffisant.

1. On dessèche environ 5 grammes à 110° ; la perte de poids fait connaître l'humidité.

2. On dissout environ 5 grammes dans le ballon *a* de l'appareil représenté page 379 et l'on dose l'acide carbonique comme il est indiqué à cet endroit. Si, dans le liquide filtré, on ne doit doser que l'acide phosphorique d'après la méthode par le molybdène, on choisit comme dissolvant l'acide azotique étendu ; dans le cas contraire, on prend l'acide chlorhydrique dilué. Pour être certain de tout dissoudre ce qui est soluble, il faut faire agir l'acide pendant 15 à 20 minutes à une température voisine du point d'ébullition.

3. On filtre la solution 2 à travers un filtre desséché à 100° et pesé, on lave le résidu, on le dessèche à 110°, on le pèse et l'on a ainsi la somme du charbon, des composés organiques insolubles et des impuretés minérales insolubles dans l'acide azotique ou chlorhydrique (sable et argile). On chauffe au rouge au contact de l'air le filtre desséché ; on obtient ainsi comme résidu le *sable* et l'*argile* et on trouve par différence la quantité du *charbon* et de la *matière organique* insoluble.

4. On porte à 500 C.C. le liquide filtré obtenu en 3 et dans 50 C.C. on dose l'acide phosphorique comme dans le § 330, *a*. Dans d'autres portions de la solution on peut doser, s'il y a lieu, les autres éléments d'après le § 287 (*fer, chaux, magnésie, alcalis, acide sulfurique*).

5. On dissout dans l'acide azotique étendu une nouvelle portion pesée du noir, on étend d'eau et, dans le liquide filtré, on dose l'acide chlorhydrique, s'il y a lieu.

6. Pour doser le *sulfure de calcium*, qui généralement est en quantité trop faible pour pouvoir être déterminé exactement en même temps que l'acide carbonique (voy. 2), on chauffe au milieu d'un courant d'hydrogène environ 10 grammes de noir avec de l'acide chlorhydrique étendu, on dirige le courant gazeux contenant l'hydrogène sulfuré dans de l'acide chlorhydrique bromé, on dose l'acide sulfurique produit et on calcule le sulfure de calcium ; voy. p. 937.

7. Pour doser le *carbonate de chaux* et la *chaux libre*, on se sert ordinairement dans les fabriques du procédé de *Scheibler*, décrit page 381, *g, α*. Le

noir est d'abord desséché et *broyé aussi finement que possible*. Il faut prendre pour l'essai un poids de substance suffisant pour obtenir une quantité d'acide carbonique pas trop faible; 3 grammes environ de noir desséché doivent être regardés comme une quantité convenable. *Scheibler* a muni son appareil d'un poids normal pour la pesée et il a donné dans son mémoire des tables destinées à abrégé les calculs. — Si le noir animal contient de l'hydrate de chaux, on humecte l'essai pesé dans une petite capsule en porcelaine avec 10 à 20 gouttes d'une solution de carbonate d'ammonium, on évapore à siccité, on chauffe le résidu un peu fortement (mais pas au rouge) et ensuite, sans en perdre, on introduit le contenu de la capsule dans le vase à décomposition.

Si l'on opère avec soin, les résultats sont très exacts et très concordants, et en peu de temps on peut faire de nombreux essais.

c. Cendre d'os et

d. Phosphate de chaux précipité préparé avec les os.

Ces produits doivent leur valeur uniquement à leur teneur en acide phosphorique, que l'on dose d'après les § 307 à 310, ou d'après le § 313, $\beta\beta$.

e. Superphosphates fabriqués avec des préparations d'os.

S'ils ont été fabriqués avec du noir animal ou de la cendre d'os, on n'a, pour déterminer leur valeur, qu'à s'occuper de l'acide phosphorique sous ses différents états de solubilité; mais, s'ils ont été préparés avec de la poudre d'os, il faut en outre doser l'azote.

Relativement au dosage de l'acide phosphorique, voyez § 311 à 318; le dosage de l'azote est effectué comme pour la poudre d'os (§ 330, a, γ).

2. Guano (*guano du Pérou*).

§ 331.

a. Guano brut.

Le guano n'est autre chose que des excréments plus ou moins modifiés d'oiseaux marins; on le rencontre dans les îles et sur les côtes, d'où il est retiré, avec des propriétés extrêmement différentes, par suite des influences variables auxquelles il a été exposé dans le cours des temps; il en résulte que sa valeur, qui dépend essentiellement de sa teneur en azote et en acide phosphorique, ne peut être déterminée que par une analyse chimique. Les bons dépôts de guano des îles Chinchas, qui pendant longtemps ont suffi aux besoins et fourni un guano qui contenait en moyenne 12 p. 100 d'azote et 13,5 p. 100 d'acide phosphorique, sont presque complètement épuisés; les dépôts actuellement en exploitation fournissent un produit plus pauvre en azote, mais plus riche en acide phosphorique.

Je vais d'abord indiquer les déterminations à effectuer pour l'analyse qui est généralement suffisante, et je décrirai ensuite les méthodes à employer pour une analyse plus complète.

1. Dosage de l'humidité.

Comme, lorsqu'on chauffe le guano, non seulement il abandonne de l'eau mais encore il peut perdre ainsi de l'ammoniaque, il faut, lors du dosage de l'humidité, si l'on craint une perte d'ammoniaque, doser également l'ammoniaque dégagée.

Frühling et Schulz recommandent pour cela l'appareil suivant :

On pèse environ 2 grammes du guano dans une nacelle en porcelaine, on introduit celle-ci dans le tube en porcelaine *m*, disposé dans un bain-marie (fig. 241), on adapte en *n* le tube à boules *c* contenant 10 C.C. d'acide

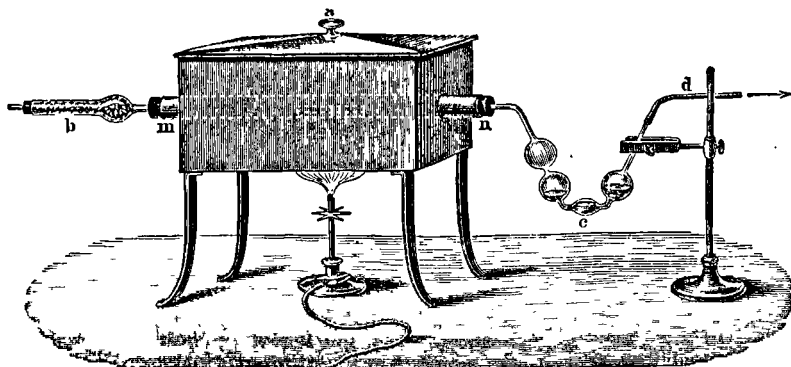


Fig. 241.

sulfurique demi-normal, on établit en *d*, à l'aide d'une pompe aérohydraulique ou d'un aspirateur, un courant d'air, préalablement desséché et débarrassé d'ammoniaque au moyen du tube *b*. Dans ce but, on remplit le tube avec des fragments de pierre ponce humectée d'acide sulfurique concentré (*). Après avoir maintenu en ébullition pendant une heure environ l'eau du bain-marie, la dessiccation est terminée. La perte de poids de la nacelle avec le guano indique l'humidité et l'ammoniaque dégagée; en titrant le contenu de *c* avec une lessive de soude ou de l'eau de baryte, on a l'ammoniaque et par différence l'humidité.

2. Dosage de l'azote.

La majeure partie de l'azote du guano est sous forme de sels ammoniacaux, une autre portion est sous forme d'acide urique et d'autres combinaisons

(*) Voyez la deuxième note de la page 1221.

organiques, enfin il y en a aussi, mais en très petite quantité, à l'état d'acide azotique, quand cet acide est présent. On dose l'azote total et éventuellement aussi l'azote sous ses différentes formes d'après les § 328 et 329. Pour le dosage de l'azote total, il suffit d'employer 0,5 à 1 gramme de substance. Lorsqu'on se sert de la méthode de *Kjeldahl* ou de celle de *Varrentrapp-Will*, on met dans le récipient 20 C.C. d'acide sulfurique demi-normal. Si l'on brûle avec de la chaux sodée, on effectue le mélange du guano avec celle-ci à l'aide d'un fil métallique dans le tube à combustion, parce que en broyant le guano avec de la chaux sodée dans un mortier il se dégage de l'ammoniaque en quantité notable (voy. p. 632).

3. Dosage de l'acide phosphorique.

a. *Acide phosphorique total.* On chauffe environ 2,5 grammes de guano avec trois ou quatre fois autant d'un mélange de deux parties de carbonate de soude anhydre et une partie de salpêtre; la chaleur doit d'abord être modérée et ensuite élevée graduellement jusqu'à ce que le contenu du creuset soit devenu blanc. Après refroidissement, on traite la masse par l'eau chaude, on la fait tomber dans un gobelet de verre, on ajoute environ 30 C.C. d'acide azotique à 1,25 de densité, avec lequel on enlève les particules qui ont pu rester adhérentes au creuset, on chauffe jusqu'à dissolution de tout ce qui est soluble, on évapore à siccité, afin de séparer la silice, on reprend le résidu par l'acide azotique et l'eau, on filtre, on porte la solution à 250 C.C. et on emploie 50 C.C. pour le dosage de l'acide phosphorique d'après le § 309 ou le § 313, $\beta\beta$.

Au lieu du mélange de carbonate de soude et de salpêtre, *G. Gilbert* (*) emploie un mélange de deux parties de carbonate de soude anhydre et de une partie de chlorate de potasse. Lorsque la masse est devenue blanche, on chauffe encore le contenu du creuset pendant un quart d'heure au rouge intense. Avec la masse refroidie on procède comme plus haut.

b. *Acide phosphorique soluble dans l'eau ou soluble dans le sens du § 316.* Si l'on doit doser séparément l'acide phosphorique qui se dissout dans l'eau ou dans une solution de citrate d'ammonium contenant de l'acide citrique libre (§ 316), on traite 5 grammes du guano avec le liquide en question, d'après les indications du § 312 ou du § 316; on lave le résidu insoluble, on y dose l'acide phosphorique comme en a, mais en employant 100 C.C. de la solution portée à 250 C.C. et par suite on trouve par différence l'acide phosphorique soluble dans l'eau ou l'acide phosphorique soluble.

4. Éléments fixes en totalité.

On incinère environ 5 grammes du guano dans un creuset de platine ou de porcelaine incliné et on pèse la cendre.

Si l'analyse d'un guano doit être plus complète il faut encore effectuer les dosages suivants :

(*) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XII, 1.
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

5. Éléments fixes en particulier.

Ce dosage est effectué d'après les méthodes indiquées dans les § 287 et 289.

6. Carbone total.

On le dose d'après le § 327, 5.

7. Acide carbonique.

Il doit être dosé d'après les méthodes décrites dans le § 139, II. Le procédé indiqué page 378 donne les résultats les plus exacts. Le guano naturel ne contient que peu de carbonates. Par conséquent, si un guano, arrosé d'acide chlorhydrique étendu, fait une vive effervescence, on peut en conclure qu'il a été falsifié avec du carbonate de chaux.

8. Acide urique.

Si l'on veut doser l'acide urique dans un guano (*), on en fait digérer pendant quelques heures, à une douce chaleur, une quantité pesée pas trop faible avec de l'eau additionnée d'un peu de lessive de soude, on filtre, on lave, on réunit au liquide filtré l'eau de lavage concentrée par évaporation, on acidifie le liquide par l'acide chlorhydrique, on laisse reposer 48 heures à une température aussi basse que possible, on rassemble l'acide urique séparé sur un petit filtre desséché à 100° et pesé, on le lave en employant de l'eau glacée en quantité aussi faible que possible, jusqu'à ce que l'eau de lavage n'ait plus de réaction acide, on dessèche à 100° et on pèse.

9. Acide oxalique.

On peut, dans le guano contenant de l'oxalate d'ammonium, doser l'acide oxalique de la manière suivante : On fait bouillir 5 gr. de guano avec 20 gr. de carbonate de soude et environ 200 C.C. d'eau ; après refroidissement, on ajoute de l'eau de façon à avoir un volume total de 500 C.C. On mélange et on jette sur un filtre sec. Avec de l'acide acétique on acidifie 50 ou 100 C.C., on filtre, si cela est nécessaire, et on dose l'acide oxalique d'après le § 137, a.

10. Éléments solubles et éléments insolubles dans l'eau.

On chauffe 10 grammes de guano avec environ 200 C.C. d'eau, on filtre ensuite à travers un filtre pesé, on lave avec de l'eau chaude, jusqu'à ce

(*) Pour rechercher l'acide urique, on arrose une petite quantité de guano avec un peu d'acide azotique étendu et on évapore avec précaution à siccité. S'il y a de l'acide urique, il reste un résidu jaune ou rouge-jaune, auquel une trace d'ammoniaque communique une belle coloration rouge pourpre (réaction de la murexide).

que celle-ci ne se colore plus en jaunâtre. et que, évaporée sur une lame de platine, elle ne laisse plus de résidu notable, on dessèche le résidu et on le pèse. Si du poids du guano on retranche la somme de l'eau et du résidu insoluble, il reste la somme des éléments solubles, et si l'on incinère la partie insoluble, si on pèse la cendre et si on la retranche de la valeur trouvée en 4, on connaît la somme des éléments solubles fixes. Avec les très bons guanos, le résidu insoluble dans l'eau est de 50 à 55 p. 100, tandis qu'au contraire la proportion monte à 80-90 p. 100 avec les mauvaises qualités. L'extrait aqueux brunâtre des bons guanos dégage de l'ammoniaque lorsqu'on l'évapore, il a une odeur urineuse et laisse une masse colorée brune, composée de sulfate de soude et de potasse, de chlorure, d'oxalate, d'urate et de phosphate d'ammonium (*).

b. Guano désagrégé.

On dose l'azote et l'acide phosphorique total comme dans le guano brut. Mais on détermine la teneur en humidité et en acide phosphorique sous ses différents états de solubilité, d'après les méthodes décrites pour les superphosphates (§ 313 à 317).

Engrais de poissons, poudre de corne, poudre de tendons, poudre de chair.

§ 332.

Ces engrais doivent leur propriété fertilisante à leur teneur en azote contenu dans des combinaisons organiques, ainsi qu'à leur teneur en acide phosphorique, qui s'y trouve à l'état rétrogradé. La teneur en potasse est généralement si faible, qu'elle ne mérite guère qu'on s'en occupe. La teneur moyenne en azote et en acide phosphorique est de 7 à 9 et 10 à 13,5 p. 100 pour l'engrais de poissons, de 10 et 5 à 6 p. 100 pour la poudre de corne, de 9,7 et 6,3 p. 100 pour la poudre de tendons. Dans la poudre de chair la teneur en azote et en acide phosphorique oscille dans des limites assez larges.

On dose l'acide phosphorique et l'azote, d'après les méthodes indiquées pour le guano; pour l'azote on prend 0,7 à 1,0 grammes de substance et

(*) Bien que le dosage des éléments solubles et de ceux qui sont insolubles dans l'eau ne soit pas sans importance, il faut cependant faire attention que les éléments solubles déterminés qualitativement et quantitativement n'ont rien de caractéristique relativement à la nature du guano. Liebig en effet a montré (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXIX, 13) que la nature des sels dans la solution est différente suivant qu'on a filtré plus ou moins promptement. Dans le premier cas, le liquide contient beaucoup d'oxalate et peu de phosphate, avec un peu de sulfate d'ammonium; dans le second l'oxalate d'ammonium est remplacé plus ou moins complètement par le phosphate d'ammonium, et l'acide oxalique reste combiné à la chaux dans le résidu. Cette curieuse différence provient de ce que le phosphate de chaux, qui ne subit pas de changement au contact de l'oxalate d'ammonium et de l'eau, se transforme bientôt en oxalate de chaux et phosphate d'ammonium, lorsqu'il y a du sulfate d'ammonium (ou du chlorure d'ammonium) qui rend le phosphate de chaux un peu soluble. La portion dissoute de ce dernier est aussitôt précipitée par l'acide oxalique, et le sulfate d'ammonium redevient propre à dissoudre une nouvelle quantité de phosphate de chaux.

on met dans le récipient 20 C.C. d'acide sulfurique demi-normal. L'humidité, la cendre et le sable sont dosés comme dans la poudre d'os.

4. Engrais mixtes.

§ 333.

Comme les agriculteurs ont un grand intérêt à employer des engrais, dont les différents principes fertilisants soient exactement connus au point de vue de leur quantité et de leur qualité, les fabriques d'engrais préparent des mélanges extrêmement variés et garantissent la teneur, l'état de combinaison et de solubilité des éléments essentiels, c'est-à-dire de l'azote, de l'acide phosphorique et de la potasse.

On peut diviser ces produits en engrais à réaction neutre ou alcaline et en engrais à réaction acide.

Aux premiers appartiennent notamment les guanos auxquels on a donné une richesse déterminée en y mélangeant du sulfate d'ammonium, du salpêtre du Chili, de la poudre de sang, etc., les seconds sont des mélanges de superphosphates avec du sulfate d'ammonium, du salpêtre du Chili, des sels potassiques, etc.

Ceux-là sont analysés d'après les méthodes décrites pour le guano (§ 331) ou, s'ils renferment du salpêtre du Chili, on procède d'après les §§ 328 et 329 pour le dosage de l'azote.

Les *superphosphates* contenant de l'azote et de la potasse sont traités pour le dosage de l'acide phosphorique total et à ses différents états de solubilité, de même que pour la détermination de l'humidité, d'après les §§ 311 à 318, et pour le dosage de l'azote total et sous ses différentes formes on suit les indications des §§ 328 et 329. Pour doser la potasse, on procède comme il suit :

On chauffe à l'ébullition 20 gr. de la substance avec environ 200 C.C. d'eau, on laisse déposer, on verse dans un ballon d'un litre, on fait encore bouillir le résidu avec environ 200 C.C. d'eau, on verse le tout dans le ballon d'un litre, on laisse reposer, on remplit avec de l'eau jusqu'à la marque, on agite et on filtre sur un filtre sec. Avec les engrais riches en potasse on emploie, pour doser celle-ci 50 C.C., et avec ceux plus pauvres, 100 C.C. du liquide filtré. Après addition de 100 à 200 C.C. d'eau, on chauffe à l'ébullition, on ajoute avec précaution et en évitant un trop grand excès une solution de chlorure de baryum, tant qu'il se produit un précipité, et on filtre après dépôt. Dans ce liquide filtré on dose ensuite les alcalis et en particulier la potasse d'après le § 287. — Si l'on ne doit doser que la potasse, on détermine approximativement le poids des chlorures alcalins, afin de pouvoir se rendre compte de la quantité de solution du chlorure de platine à employer. — S'il importait d'arriver à une grande exactitude, il faudrait calciner doucement le sulfate de baryte séparé par filtration et le faire bouillir avec de l'acide chlorhydrique étendu. On évaporerait ensuite à siccité le liquide filtré, on reprendrait le résidu par l'eau et on réunirait ce liquide à la solution principale.

VI. ANALYSE DE L'AIR ATMOSPHÉRIQUE.

Dans les analyses de l'air on ne s'occupe ordinairement que des éléments suivants : oxygène, azote, acide carbonique et vapeur d'eau. Le dosage de l'ozone, de l'ammoniaque et d'autres gaz, qui ne se rencontrent qu'en quantité extrêmement faible et dont souvent on ne trouve que des traces à peine appréciables, ne se fait qu'exceptionnellement.

Il ne conviendrait pas au but de cet ouvrage de décrire toutes les méthodes que, dans leurs remarquables travaux, *Brunner, Dumas et Boussingault, Bunsen, Regnault et Reiset, Frankland et Ward, Morley, v. Jolly, Kreusler, Hempel*, etc., ont employé pour déterminer les proportions d'oxygène et d'azote dans l'air atmosphérique. Je n'aurais rien à y ajouter, et par suite il n'est guère utile de citer ici les mémoires originaux qui les renferment. — *Kreusler* (*) a groupé toutes ces méthodes généralement employées pour le dosage de l'oxygène dans l'air atmosphérique et indiqué exactement toutes les sources dans son remarquable travail, auquel je puis par conséquent renvoyer relativement à ces dernières. Je dois encore ajouter que, depuis, *Hempel* (**) a publié un deuxième mémoire, dans lequel il confirme également le résultat obtenu par tous les expérimentateurs dignes de confiance, que la teneur en oxygène de l'air atmosphérique n'oscille que dans des limites étroites.

Je me bornerai donc ici à décrire les procédés qu'on pourra le plus facilement employer pour faire l'analyse de l'air au point de vue hygiénique ou industriel, et par suite je ne parlerai pas des méthodes pour l'examen physique de l'air, de même que de celles pour la détermination de la teneur en ozone, en ammoniaque et en d'autres gaz qui ne s'y trouvent qu'en quantité minime (***).

A. DOSAGE DE L'EAU ET DE L'ACIDE CARBONIQUE.

I. Méthode de Brunner

§ 334.

A l'aide d'un aspirateur, on fait passer assez lentement un volume d'air connu à travers des appareils remplis de substances pouvant absorber et retenir la vapeur d'eau et l'acide carbonique; et on détermine la quantité de ces derniers d'après l'augmentation de poids des appareils (****).

(*) *Landwirthschaftliche Jahrbücher*, von Dr H. Thiel, 1885, p. 305.

(**) *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, XVIII, 1800.

(***) C. Plügge a donné une description détaillée de ces méthodes in *Lehrbuch der hygienischen Untersuchungsmethoden*, 1881; F. Ilueppe a publié un guide spécial pour l'analyse bactériologique de l'air, in *Die Methoden der Bacterienforschung*, 1886.

(****) Il existe pour le dosage de l'acide carbonique des méthodes plus exactes et beaucoup plus rapides, voyez plus loin.

La figure 242 représente l'aspirateur, tel que le décrit *Regnault*.

Le vase V est en tôle galvanisée ou en zinc ; sa capacité est de 50 à 100 litres ; il est soutenu par trois pieds et placé dans un bassin qui peut recevoir toute l'eau écoulée. En *a* est mastiqué un tube en laiton à robinet *c*, qui descend jusqu'au fond de V ; l'ouverture *b*, par laquelle on verse l'eau, est fermée hermétiquement par un bouchon trempé dans de la cire à travers lequel passe la tige d'un thermomètre, dont la boule descend jusqu'au milieu du vase V.

Le robinet inférieur *r* porte un tube d'écoulement recourbé vers le haut, afin que de l'air ne puisse pas monter dans l'aspirateur. On détermine une

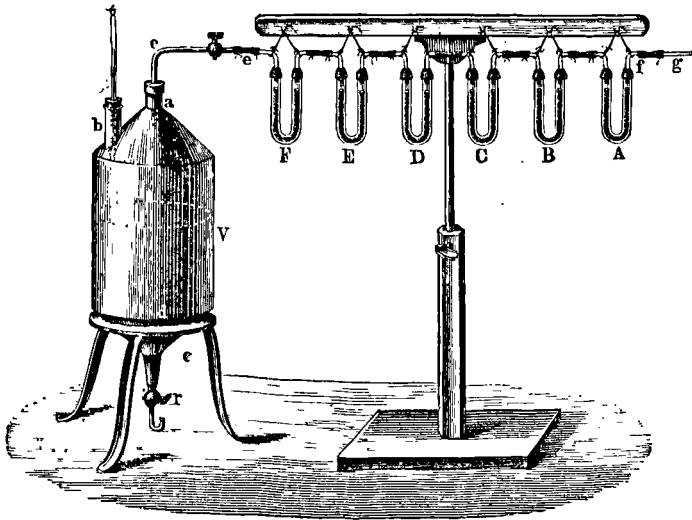


Fig. 242.

fois pour toutes la capacité de tout le vase, en le remplissant d'eau et en le vidant dans un flacon jaugé. L'extrémité du tube *c* est reliée avec un bout de tube en caoutchouc (*) au tube F, et celui-ci est réuni aux autres tubes E, D, C, B, A de la même façon, ainsi que ces tubes entre eux. A, B, E et F sont remplis de fragments de pierre ponce (**) mouillés avec de l'acide sulfurique concentré. C et D contiennent des morceaux d'hydrate de chaux

(*) Comme le caoutchouc n'est pas absolument imperméable à l'air humide (Laspeyres, Dibbits) et qu'il absorbe un peu d'acide carbonique (Müntz et Aubin, Spring et Roland), il faut faire en sorte que les extrémités des tubes de verre, qui sont réunies par les bouts de caoutchouc, soient usées bien plan et s'appliquent exactement l'une sur l'autre.

(**) Afin de dépouiller complètement les fragments de pierre ponce de chlorures métalliques, on les humecte avec de l'acide sulfurique concentré et on les chauffe au rouge dans un creuset de Hesse.

humide (*). Enfin, on attache à A un long tube qui va déboucher dans l'endroit dont on veut analyser l'air. Les bouchons des tubes sont couverts avec de la cire à cacheter. Les tubes A et B destinés à arrêter la vapeur d'eau de l'air sont pesés ensemble. On pèse également C, D et E (**); C et D absorberont l'acide carbonique, E arrêtera l'humidité enlevée à la chaux par le courant d'air sec. Il n'est pas nécessaire de peser F, qui n'a d'autre but que de retenir la vapeur qui pourrait venir de V.

L'aspirateur étant rempli, on réunit c à F et à tout le système, et en ouvrant convenablement le robinet r on laisse couler l'eau lentement. Le vase étant vide, on note le baromètre et le thermomètre, on pèse de nouveau les tubes A, B et C, D, E et on fait les calculs.

L'augmentation de poids de A, B et celle de C, D, E donnant la vapeur d'eau et l'acide carbonique, et le volume de V faisant connaître le volume d'air (débarrassé d'acide carbonique et de vapeur d'eau) qui a traversé l'appareil, le calcul est facile à faire. Il est bien entendu qu'on pourrait ne vider l'aspirateur qu'en partie, mais il faudrait recevoir l'eau dans un vase gradué; dans les expériences exactes, il faudra faire certaines corrections indispensables.

α. Réduire le volume d'air V saturé d'humidité à ce qu'il serait s'il était sec, car c'est ainsi qu'il arrive en c (§ 198, γ.).

β. Réduire ce volume d'air sec trouvé à ce qu'il serait à 0° et à la pression normale (§ 198, α. et β.).

Ces calculs faits, on en déduit le poids de l'air arrivé en V (1000 C.C. d'air sec à 0° et à la pression 760 pèsent 1^{er},2956), et comme on connaît l'acide carbonique et la vapeur d'eau aussi en poids, on peut en conclure la proportion en centièmes; on peut aussi réduire ces données en volume s.

Comme le poids et le volume des appareils à absorption sont grands par rapport à l'accroissement de poids qu'ils doivent faire connaître, il faut

(*) J'ai de nouveau adopté ce mode de remplissage avec de la chaux, comme l'avait d'abord indiqué Brunner, au lieu de pierre ponce imbibée de potasse, parce que, comme Hlasiwetz l'a montré (*Chem. Centralbl.*, 1856, p. 517), la lessive de potasse n'absorbe pas seulement l'acide carbonique mais aussi l'oxygène, ce qu'avait déjà signalé H. Rose. La chaux sodée peut également remplir le même but. Relativement à la substance à employer pour absorber l'humidité, on doit rejeter le chlorure de calcium, parce qu'il ne dessèche pas complètement l'air et que, suivant Hlasiwetz (*loc. cit.*, p. 517) l'ozone en chasse des traces de chlore. Dans les expériences aussi exactes que possible, on ne doit pas recommander l'acide sulfurique concentré, parce qu'il retient une petite quantité d'acide carbonique (W. B. et R. E. Rogers, Hlasiwetz, Spring et Roland). Il vaut mieux employer dans ce cas l'anhydride phosphorique, qui dessèche l'air un peu plus complètement que l'acide sulfurique. Mais ce corps ne peut pas être placé dans des tubes en U, mais dans des tubes inclinés ayant la forme de ceux qui sont représentés par les figures 119 et 120, p. 584 (*Dibbitts, Zeitschr. f. anal. Chem.*, XV, 156; voy. aussi A. Mitscherlich, p. 610 et E. W. Morley, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 333).

(**) Lorsqu'on pèse les tubes, il faut, étant fermés, qu'ils aient pris d'abord la température de l'appartement. On les essaie encore, si c'est nécessaire, on les suspend à la balance après les avoir ouverts ou mieux en les tenant fermés, s'ils sont munis de bouchons à l'émeri, et on les pèse au bout de 10 minutes. Il n'est pas convenable de fermer les tubes avec des bouchons en caoutchouc (*Dibbitts, loc. cit.*, p. 160). La cage de la balance doit être maintenue aussi sèche que possible au moyen d'une grande quantité de chlorure de calcium.

faire passer au moins 25 litres d'air. Autrement on commettrait de graves erreurs, surtout pour l'acide carbonique, dont la quantité est en moyenne au moins 10 fois plus faible que celle de la vapeur d'eau; voy. *Hlasiwetz oc. cit.*

II. Méthode de Pettersson.

§ 335.

L'eau et l'acide carbonique peuvent être dosés beaucoup plus rapidement, avec de petites quantités d'air, et cependant très exactement, d'après la méthode publiée dans ces derniers temps par *O. Pettersson* (*). La figure 244 représente l'appareil nécessaire pour l'application de cette méthode.

A est une pipette de 100 C.C., dont le tube inférieur est muni d'une échelle en millimètres (fig. 245). Une table qui accompagne l'appareil fait connaître en fractions de centimètre cube à quels volumes correspondent les divisions. La pipette communique supérieurement, au moyen d'un système de tubes étroits, mais non capillaires (**), à droite avec le réservoir B rempli de laine de verre et d'anhydride phosphorique et à gauche avec le réservoir C, contenant de la laine de verre et de la chaux sodée bien desséchée, qui doit y être introduite encore chaude. Le système des trois réservoirs en verre est établi dans un vase rempli d'eau, dans laquelle on maintient une température *uniforme*, mais évidemment *non constante*, en faisant mouvoir un agitateur (dont on voit les tiges *rr* en haut de la figure 244, et le disque R dans la figure 245).

Pour faire une analyse, on fait d'abord passer dans le vase exsiccateur B l'échantillon d'air mesuré dans la pipette; on mesure à l'aide du tube gradué la diminution de volume résultant de la dessiccation, après avoir fait repasser l'air en A, puis de la même manière on fait absorber en C l'acide carbonique contenu dans l'air desséché et on mesure de nouveau en A la diminution de volume. L'analyse comprend par conséquent deux sortes différentes d'opérations : 1° l'introduction et le retour de la masse d'air d'un vase dans l'autre; 2° le réglage du niveau du mercure dans le tube gradué et la mensuration, après chaque opération, de l'air renfermé en A.

On commence par remplir aussi bien B que A avec l'air à analyser, P avec de l'air préalablement desséché, A avec de l'air inaltéré. Dans ce but, on remplit A complètement de mercure, à l'aide d'un réservoir à mercure communiquant avec le robinet λ , au moyen d'un tube en caoutchouc entouré d'un mince fil de cuivre flexible; ce réservoir est suspendu à une corde et il peut être élevé et abaissé à volonté; on vide ensuite A en abaissant le réservoir à mercure, les robinets γ , δ et β étant fermés et la partie inférieure du tube ρ étant mise en communication à l'aide d'un tube de

(*) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXV, 467.

(**) Pour plus de netteté on a dessiné les tubes trop larges dans la figure 244, mais les autres parties de l'appareil sont autant que possible à l'échelle. Les tubes et les robinets ne doivent pas cependant avoir des orifices de plus de 1 millimètre de diamètre.

verre convenable avec le milieu dont l'air doit être analysé. L'air arrive

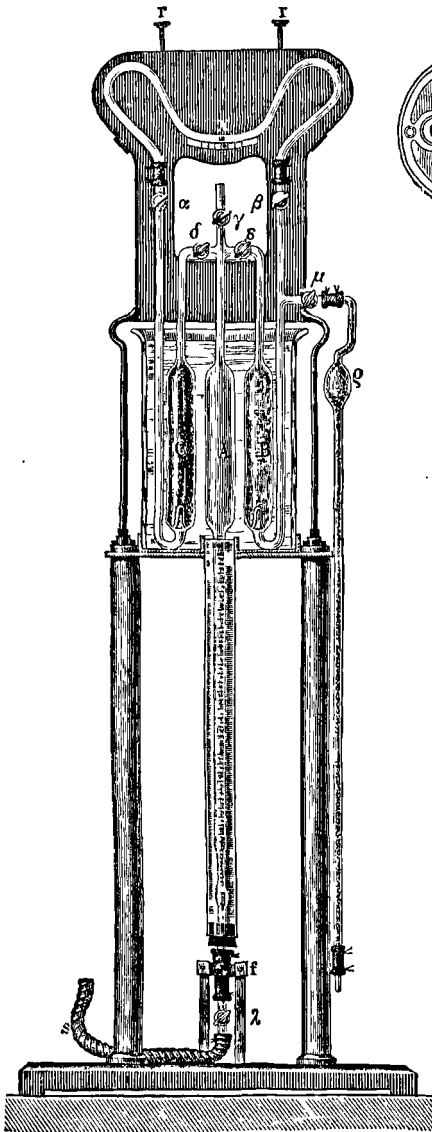


Fig. 244.

essayer l'air (et qui a été préalablement rempli par aspiration avec ce der-

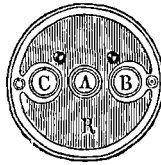


Fig. 245.



Fig. 245.

alors desséché en B par ρ et le robinet μ , et il y pénètre par un court tube effilé, sur lequel est renversé une petite pièce en forme de cloche. L'air qui se trouvait primitivement en B est alors desséché et, après que l'on a répété plusieurs fois l'opération décrite en fermant et en ouvrant convenablement les robinets ϵ et γ , il est remplacé complètement par l'air à analyser desséché.

Lorsque B est ainsi rempli, on ferme μ et l'on fait passer en A l'air à analyser. A cet effet, on ouvre le robinet γ , tandis que δ et ϵ sont fermés, on remplit complètement A avec du mercure et, si l'on veut analyser un air autre que celui de l'appartement dans lequel se trouve l'appareil, on met l'orifice supérieur de A en communication avec un tube conduisant dans le vase dont on veut

nier) et ensuite on laisse couler le mercure presque jusqu'à la division 0 du tube gradué. Cela fait, on ferme le robinet λ et on règle le niveau du mercure à l'aide de la vis f , qui au moyen d'une plaque de laiton presse sur le tube en caoutchouc faisant communiquer le tube gradué avec le robinet λ , jusqu'à ce que le mercure soit exactement au point 0, ce qui peut être vérifié avec la loupe. Comme le bout de caoutchouc sur lequel agit la vis a quelquefois à supporter une forte pression, on le choisit avec des parois épaisses et, après l'avoir mis en place, on l'enveloppe avec un morceau de tissu de soie que l'on fixe en le cousant.

Lorsque A est ainsi rempli avec l'air à essayer, on ouvre δ , ϵ , α et β , de façon que la même pression règne dans tout l'appareil, et l'on met l'agitateur en mouvement, afin que toutes les parties de l'appareil prennent la même température. La petite goutte de liquide obturateur x qui se trouve dans le manomètre différentiel, laquelle n'occupe que 5 ou 4 millim. de la longueur du manomètre et consiste en acide sulfurique concentré coloré avec du bleu d'indigo (*), prend alors d'elle-même une position de repos pour tous les traits de la petite échelle. Il faut observer exactement cette position à l'aide de la loupe, parce qu'après chaque opération la goutte doit être retournée exactement au même point, avant que l'on procède à la lecture du volume. La portion horizontale du tube manométrique offre une légère concavité supérieure, de façon que la goutte trouve d'elle-même dans le milieu sa position de repos. Lorsqu'on a fait disparaître toutes les différences de température et de pression, on ferme γ , δ et β , et on laisse ϵ ouvert. Maintenant on ouvre λ et on élève le réservoir à mercure, de façon que A se remplisse peu à peu de ce dernier et que l'air qu'il contient passe en B. Comme l'air sec qui se trouve déjà en B ne peut pas se dégager, il en résulte naturellement que la pression s'y élève considérablement, et il faut par suite élever le réservoir à mercure de 150 centimètres environ, afin de faire monter le niveau du mercure du trait 0 du tube gradué jusqu'à l'embranchement en T du tube étroit au-dessus de la pipette A, et de cette façon faire passer complètement le contenu de A en B.

Au bout de dix à vingt minutes, les dernières traces de l'humidité qui était contenue dans l'air se trouvant primitivement en A et dans l'air refoulé en B, sont absorbées. Maintenant on fait repasser l'air de B en A, en abaissant peu à peu le niveau du mercure et de façon que l'air en A reprenne à peu près la pression primitive; on met l'agitateur en mouvement, afin de rendre la température uniforme dans tout le système, on ouvre ensuite le robinet β avec beaucoup de précaution, ce qui fait déplacer le petit index à droite ou à gauche, suivant que le mercure a été placé trop bas ou trop haut dans le tube gradué; on ferme λ et on tourne la vis f , jusqu'à ce que x ait à peu près repris sa position primitive; maintenant on ouvre aussi α avec précaution; à l'aide de la vis f , on fait arriver l'index dans son ancienne position, on attend quelques minutes, afin de s'assurer qu'il demeure dans cette position et, dès qu'il en est ainsi, on lit le niveau du mercure sur le tube gradué. La différence que l'on constate correspond à l'humidité qui était contenue dans l'air de A. Si l'on avait des doutes sur

(*) Un index en pétrole lourd est encore plus sensible qu'un index en acide sulfurique.

l'absorption complète de l'humidité de B, on pourrait faire passer de nouveau l'air de A en B et ensuite abaisser le niveau du mercure et faire une nouvelle lecture.

Le dosage de l'humidité étant terminé, on fait passer exactement de la même manière le contenu de A en C, afin de faire absorber l'acide carbonique. A cet effet, les robinets γ , ϵ et α doivent être fermés, tandis que δ est ouvert. L'absorption de l'acide carbonique est en général complète au bout de dix minutes, de sorte qu'en répétant l'expérience on ne trouve plus de diminution de volume dans le tube gradué. Si, comme il a été dit, on a rempli C avec de la chaux sodée bien desséchée et chauffée, l'air dépouillé d'acide carbonique, du moins lorsqu'il s'agit d'un air avec une teneur ordinaire en cet acide, est si sec que l'on peut lire directement la diminution en volume due à l'absorption de l'acide carbonique. Si l'on craignait que l'air ne se fût de nouveau chargé d'humidité en C, il faudrait d'abord le dessécher encore une fois en B et après cela seulement déterminer sa diminution de volume.

Comme on le voit, les variations dans la pression de l'air extérieur ne peuvent pas influencer les mensurations, parce que pendant les absorptions les robinets γ et μ sont fermés. La température dans tout le système, bien que maintenue uniforme, ne reste cependant pas constante, et par suite la pression change aussi. Mais comme les vases de verre A, B et C, ainsi que les quantités d'air qu'ils renferment changent leur volume dans la même proportion, les effets des variations de température s'éliminent d'eux-mêmes, et les déterminations donnent directement en volume pour 100, en s'aidant de la table qui accompagne l'appareil, la teneur en eau et en acide carbonique; c'est du moins ce qu'on peut admettre dans toutes les analyses ordinaires. Lorsqu'il s'agit d'arriver au plus grand degré d'exactitude, il faut faire en sorte que pendant l'expérience la température du système ne varie pas ou seulement de quelques dixièmes de degré (*); car, s'il s'agit de degrés entiers, on remarque que par suite de la dilatation inégale de l'anhydride phosphorique en B et de la chaux sodée en C, il ne se produit qu'une compensation approximative, mais pas complète.

Si, comme il vient d'être dit, on détermine dans une seule et même quantité d'air d'abord l'humidité, puis l'acide carbonique, on lira toujours dans la partie large du tube gradué la diminution correspondant à l'acide carbonique, parce que, après la détermination de l'eau, le mercure se trouve généralement dans cette partie. Si l'on veut faire la lecture dans la partie étroite et la rendre ainsi plus exacte, on ouvre le robinet μ , après la détermination de l'humidité, et l'on fait par ρ et B arriver avec l'air déjà contenu en A une quantité d'air sec telle que le niveau du mercure se trouve de nouveau près du trait zéro inférieur du tube gradué; on ouvre alors γ , ϵ , α et β une couple de secondes, afin que l'air de C se trouve ainsi sous la pression atmosphérique; on ferme ensuite γ , α , ϵ et μ , on fait passer en C l'air sec contenu en A et on peut maintenant, après l'absorption

(*) Pour y arriver, il faut maintenir à peu près constante la température de l'appareil, mais non abaisser ou élever la température du réservoir à eau en y versant de l'eau froide ou chaude.

de l'acide carbonique (au bout de dix minutes), lire dans la partie étroite du tube gradué la diminution de volume causée par cet acide.

D'après les expériences de *Pettersson*, on peut obtenir des résultats exacts à environ 0,002 p. 100. Si, comme c'est le cas pour le dosage de l'acide carbonique dans l'air des appartements, ainsi que pour le dosage de l'humidité dans l'atmosphère, une exactitude à 0,05 p. 100 est suffisante, *Pettersson* recommande un appareil beaucoup plus petit et facilement transportable dans une petite boîte en bois, dont la pipette A ne renferme que 18 C.C. Avec cet appareil l'absorption de l'eau est faite dans un tube d'*Orsat* rempli d'acide sulfurique concentré, mais celle de l'acide carbonique est aussi effectuée à l'aide de chaux sodée sèche.

Dans le petit appareil, le tube gradué a également une partie étroite et une partie large, mais cette dernière est *en-dessous* et sert pour le dosage de l'eau, tandis que le dosage de l'acide carbonique est effectué dans la partie *supérieure* étroite du tube.

Les appareils de *Pettersson* doivent naturellement être construits avec beaucoup d'exactitude. Ceux que *Pettersson* a employés dans ses recherches provenaient de la fabrique de *Franz Müller*, de Bonn.

B. DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE SEUL.

I. Procédé primitif de *Pettenkofer* (*)

§ 336.

a. Principe et matériaux nécessaires. Ce procédé consiste à faire agir un volume d'air connu sur une quantité mesurée d'eau de baryte dont on a évalué la force avec une solution titrée d'acide oxalique. L'acide carbonique s'étant complètement combiné avec la baryte, on décante le liquide dans une éprouvette, on laisse déposer en évitant le contact de l'air, on prend une partie aliquote du liquide clair et on y dose de nouveau la proportion de baryte dissoute. En ramenant ce résultat au volume total d'eau de baryte, la différence des quantités d'acide oxalique nécessaires avant et après l'action de l'air sur l'eau de baryte fait connaître la quantité de baryte combinée à l'acide carbonique.

Pour absorber de grandes quantités d'acide carbonique, on prépare une eau de baryte contenant 21 grammes d'hydrate cristallisé dans un litre (**);

(*) *Rapports de la commission scientifique et technique de l'Académie royale de Bavière*. II, 1; *Annal. der Chem. und Pharm.*, Supplément, II, 1.

(**) L'hydrate de baryte employé pour faire cette liqueur titrée ne doit pas renfermer de trace de soude ou de potasse caustiques; la plus petite quantité de ces dernières rend impossible le titrage en présence du carbonate de baryte, parce que les oxalates neutres des alcalis sont décomposés par les carbonates alcalino-terreux. Dès lors, aussitôt qu'une trace de carbonate de baryte est en suspension dans le liquide (et cela arrive toujours si l'eau de baryte a servi à absorber de l'acide carbonique et n'a pas été filtrée), celui-ci a continuellement une réaction alcaline en présence d'une trace de potasse et de soude, parce que l'acide oxalique neutralisé par la potasse est de nouveau immédiatement décomposé par le carbonate de baryte. Une nouvelle addition d'acide oxalique transforme

— pour de plus faibles proportions d'acide carbonique, il suffit de 7 grammes d'hydrate de baryte par litre. 1 C.C. de l'eau la plus forte correspond environ à 3 milligrammes d'acide carbonique et 1 C.C. de la plus faible à 1 milligramme. — On conservera l'eau de baryte dans le flacon représenté par la figure 208 (p. 921). Les tubes *b* et *c* contiennent des fragments de pierre ponce imbibée de potasse, le flacon *d* peut être supprimé.

Pour titrer l'eau de baryte, on prend une dissolution d'acide oxalique contenant par litre 2^r,8656 d'acide pur, cristallisé, ni humide, ni effleuri (*). 1 C.C. de ce liquide correspond à 1 milligramme d'acide carbonique. Le nombre des centimètres cubes nécessaires pour neutraliser la baryte donne donc immédiatement les milligrammes d'acide carbonique. — Pour déterminer exactement le rapport entre les deux liquides, on verse 50 C.C. d'eau de baryte dans un ballon en verre, et avec une burette munie d'un flotteur d'*Erdmann*, on fait couler lentement l'acide. On agite de temps en temps en fermant le ballon avec le pouce. Pour saisir la fin de la réaction, on fait usage de papier de curcuma très sensible (**). On cesse d'ajouter de l'acide oxalique, quand une goutte de liquide prise avec une baguette en verre et déposée sur le papier n'y produit plus un petit anneau brun. Si dans un premier essai on avait été obligé d'enlever trop de gouttes pour saisir la fin de la réaction, on ne regarderait ce résultat que comme approximatif, on recommencerait une seconde opération en versant immédiatement 1 C.C. ou 1/2 C.C. de moins d'acide qu'avant, et alors seulement on essayerait avec le papier de curcuma. Avec cette précaution deux essais s'accordent toujours à 1/10 de C. C. près. A cause de la sensibilité de la réaction, il faut éliminer avec soin toutes les matières alcalines étrangères (poussière de cendres, fumée de tabac).

b. Pratique de l'analyse. On peut procéder de différentes manières.

α. Avec un soufflet on remplit de l'air qu'on veut analyser un flacon bien sec, de 6 litres de capacité (exactement jaugé), fermant à l'émeri et très hermétiquement; on verse 45 C.C. de l'eau de baryte faible titrée et l'on fait tourner le flacon sans secousses, afin d'étaler l'eau de baryte sur ses parois. Au bout d'une demi-heure, tout l'acide carbonique est absorbé. On verse l'eau trouble dans une éprouvette, on ferme bien et on laisse déposer; on prend 30 C.C. du liquide limpide avec une pipette, on titre avec l'acide oxalique, on multiplie le volume employé par 1,5 (puisque l'on n'opère que sur 30 C.C. des 45 employés primitivement), on retranche ce nombre des

de nouveau le carbonate alcalin en oxalate, le liquide est un moment neutre, jusqu'à ce qu'en agitant avec l'air l'acide carbonique se dégage et que le carbonate de baryte transforme de nouveau l'oxalate alcalin en carbonate. — Pour reconnaître s'il y a de la potasse caustique dans l'eau de baryte, on en prend le titre avec un essai parfaitement limpide, puis avec un autre essai auquel on ajoute un peu de carbonate de baryte pur précipité: si dans le second cas il faut plus d'acide oxalique que dans le premier, c'est qu'il y a de la potasse caustique. Pour pouvoir employer une pareille eau de baryte, il faut lui ajouter un peu de chlorure de baryum.

(*) On peut l'obtenir très pur en décomposant l'oxalate de plomb par l'acide sulfurique. D'autres méthodes pour l'obtention de cet acide sont aussi indiquées p. 789. Pour la dessiccation, voir la page 109.

(**) On le prépare avec de la teinture de curcuma dans de l'alcool exempt d'acide et du papier de Suède non collé, débarrassé de chaux. On sèche dans l'obscurité et on garantit du contact de la lumière. Il doit être jaune citron.

C.C. d'acide oxalique qui correspondent à 45 C.C. d'eau de baryte, et la différence donne la quantité de baryte passée à l'état de carbonate, par conséquent la quantité d'acide carbonique. Si l'air est exceptionnellement riche en acide carbonique, on se sert de l'eau de baryte concentrée.

β. Par un moyen convenable, on fait passer un volume connu d'air dans un ou deux tubes contenant une quantité mesurée d'eau de baryte titrée et l'on achève comme en α. — En général, pour obtenir le courant d'air, on fera usage d'un aspirateur (page 1161); *Pettenkofer*, dans ses expériences sur la respiration, chasse l'air dans le tube à absorption avec une pompe à mercure, puis de là le fait passer dans un petit compteur. La figure 246

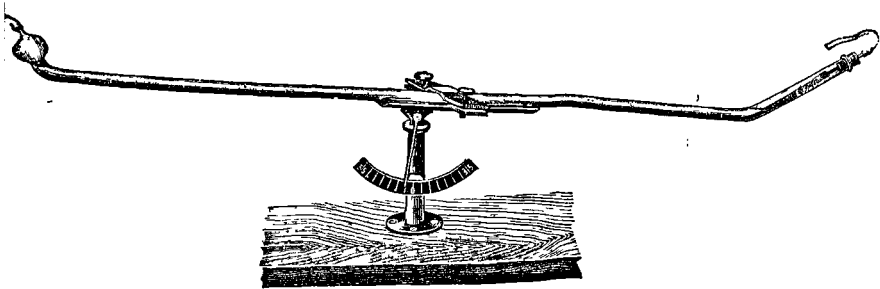


Fig. 246.

représente la forme du tube à absorption et son support. Il employait deux semblables tubes; l'un contenant de l'eau de baryte sur une longueur de 1 mètre, l'autre sur une longueur de 0,3, le dernier avec l'eau de baryte forte, le premier avec la solution plus faible. Les tubes étaient soutenus par des supports en laiton garnis de caoutchouc et de liège, et à l'aide d'une vis, d'un cerclé gradué et d'une aiguille on pouvait leur donner une position toujours la même. L'inclinaison était telle que le gaz arrivant par le tube étroit plongé dans la petite branche ne pouvait pas se réunir en grosses bulles; le mouvement de l'air produisait le mélange continu de l'eau de baryte. Si l'on aspire l'air à l'aide d'un aspirateur, un manomètre à eau est nécessaire pour la détermination du volume véritable de l'air. Sa hauteur, réduite en mercure, est retranchée de la hauteur barométrique actuelle.

II Modifications du procédé de *Pettenkofer*.

1. Modifications du procédé α.

§ 337.

Comme le remplissage à l'aide d'un soufflet d'un flacon contenant environ 6 litres ne permet d'atteindre le but avec certitude qu'après un long souf-

flage, et que la respiration impossible à éviter est quelquefois très sensible (dans les églises, les écoles, les théâtres), *Kl. Sondén* (*) recommande l'appareil-

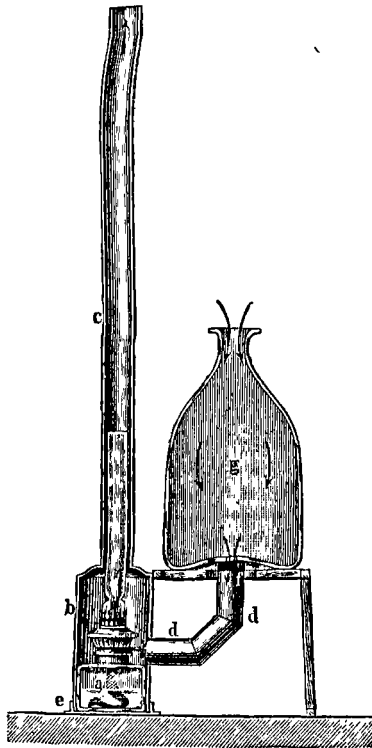


Fig. 247.

suivant pour remplir le vase avec l'air à analyser, mais qui ne peut être employé dans les locaux relativement grands, parce que dans les petits l'acide carbonique résultant de la combustion du photogène exerce déjà une influence reconnaissable.

a (fig. 247) est une lampe à photogène enfermée dans le cylindre en tôle *b*; son verre se prolonge dans la cheminée *c*, longue de 75 centimètres; le cylindre *b* est fermé inférieurement au moyen de la plaque *e*. Le conduit latéral *d* est muni inférieurement d'un anneau en caoutchouc dont le vide correspond avec l'ouverture pratiquée dans le fond du vase *g*, et qui empêche l'air de pénétrer latéralement. Si l'on allume la lampe, il se produit un courant d'air dans la direction des flèches, lequel permet de remplir en moins d'une minute et demie un flacon de 6 litres et demi de nouvel air. Si donc on laisse la lampe aspirer pendant trois minutes, on atteint le but avec une cer-

titude d'autant plus grande. Le col du vase *g* et l'orifice de son fond sont ensuite fermés avec des bouchons en caoutchouc.

2. Modifications du procédé β .

§ 338.

W. Spring et *L. Roland* (**), qui se sont beaucoup occupés du dosage de l'acide carbonique dans l'air atmosphérique, ont donné aux tubes à absorption de *Pettenkofer* les dispositions représentées par la figure 248.

(*) *Arbeten från Stockholms Helsevårdsnämnds Laboratorium*, Stockholm, 1881, p. 14.

(**) *Recherches sur les proportions d'acide carbonique contenues dans l'air*, Bruxelles, 1863.

Comme on le voit, les tubes peuvent être fermés en R et r à l'aide de robinets de verre. Ils ont 110 centimètres de longueur et 14 millimètres de diamètre intérieur; ils sont légèrement inclinés, de sorte qu'une bulle d'air qui pénètre par B ou b' met 12 à 15 secondes pour traverser un des tubes remplis d'eau de baryte. En E et E' se trouvent des échelles qui indiquent la capacité des tubes. Les échelles servent à reconnaître le degré d'évaporation qu'éprouve l'eau de baryte lors du passage de l'air. Nous faisons remarquer dès maintenant que le tube inférieur ne sert que pour s'assurer si tout l'acide carbonique a été absorbé dans le tube supérieur. D'après les expériences de *Spring* et *Roland*, si l'on opère suivant leurs indications et si on ne fait passer que environ 1000 litres d'air à travers

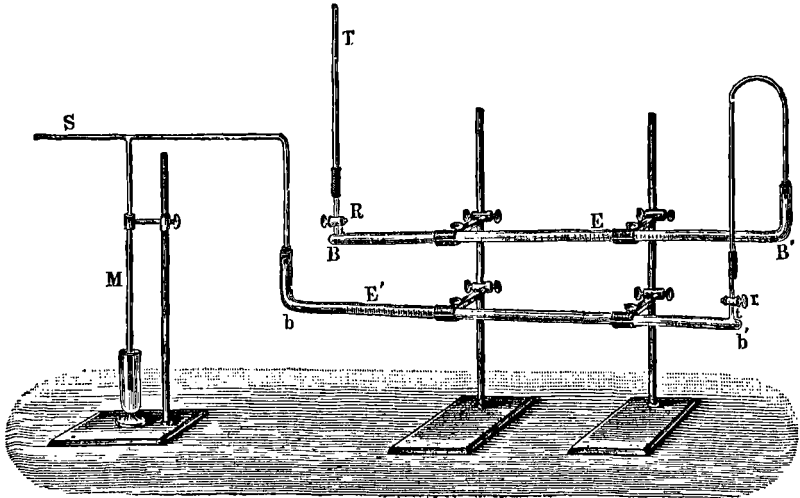


Fig. 248.

les tubes, on ne remarque jamais de trouble dans le second tube. Mais si on a fait passer 30 000 litres d'air, on peut aussi reconnaître nettement dans le second tube un précipité de carbonate de baryte. Le tube T conduit dans le milieu, dont l'air doit être analysé(*), tandis que le tube S communique avec un aspirateur disposé à peu près comme celui qui a été décrit p. 1221 et qui contient environ 115 litres. Son tube d'écoulement est en verre et il plonge dans un vase à eau muni d'un trop-plein. Le niveau de l'eau dans le tube permet à la fin d'une opération de reconnaître l'état de raréfaction de l'air dans l'appareil. Le manomètre à eau M sert pour le contrôle. Un thermomètre placé dans l'aspirateur indique la température de l'air qui s'y trouve contenu.

(*) Si l'on désire introduire l'air sec dans les tubes, il ne faut pas employer l'acide sulfurique pour le dessécher (*Spring* et *Roland*, *loc. cit.*, p. 64); un tube contenant de l'anhydride phosphorique remplirait parfaitement le but; voy p. 1221.

Les tubes sont remplis d'eau de baryte saturée à une température relativement basse, de sorte que pendant l'expérience sa température s'élève plutôt qu'elle ne baisse. De cette façon, on évite sûrement la séparation de cristaux d'hydrate de baryte. Pour préparer l'eau de baryte, on dissout à chaud dans l'eau des cristaux de baryte et on laisse refroidir la solution non filtrée. Comme les cristaux de baryte contiennent toujours un peu de carbonate de baryte, on peut être certain d'obtenir aussi de cette manière une eau de baryte saturée de carbonate.

On commence par laver les tubes d'abord avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau, et enfin avec l'eau de baryte que l'on emploiera. Ayant fermé les robinets, on laisse les tubes s'égoutter complètement et dans ce but on les place verticalement, les robinets en haut. A l'aide d'une pipette, on introduit ensuite dans chaque tube 125 C.C. de l'eau de baryte titrée, on fixe les tubes verticalement, les robinets en bas, on lit sur les échelles E et E' le niveau du liquide, on les met dans la position représentée par la figure 248, on dispose tout l'appareil, on ouvre les robinets R et r et ensuite le robinet d'écoulement de l'aspirateur, de façon que chaque bulle d'air mette 12 à 15 secondes pour traverser un tube. Avec une pareille vitesse, il faut 10 à 12 heures pour vider l'aspirateur. On mesure alors la hauteur du niveau de l'eau dans le tube d'écoulement de l'aspirateur, ainsi que dans le manomètre M, on divise le nombre des millimètres par 13,5, afin de convertir la pression de l'eau en la pression mercurielle, on lit la hauteur du baromètre et la température indiquée par le thermomètre placé dans l'aspirateur et, à l'aide de ces nombres, on calcule le volume de l'air qui a traversé les tubes, on réduit à 0°, à la pression 0,76 et à l'état sec (voy. § 198) et avec le volume ainsi trouvé, on peut aussi calculer le poids de l'air en multipliant le litre par 1,2936.

Avant de procéder au dosage de la baryte caustique restée dans le tube BB' ou dans les deux tubes, on met de nouveau ces derniers verticalement, les robinets en bas, on ouvre, si c'est nécessaire, les robinets avec précaution afin d'éliminer les petites quantités d'air restées en t, et on lit le niveau du liquide sur les échelles E et E'. On apprend ainsi quel changement de volume ont éprouvé par évaporation les 125 C.C. d'eau de baryte, ce dont on tient compte lors du calcul.

Pour le traitement du contenu des tubes, on peut procéder comme le prescrit *Pettenkofer*, c'est-à-dire laisser se clarifier par le repos dans un flacon bouché l'eau de baryte troublée par du carbonate, ou bien on peut filtrer le carbonate de baryte. Si l'on choisit le dernier procédé il ne faut pas oublier que *Müller* a constaté que le papier à filtrer retient de l'hydrate de baryte (voy. p. 372). Il faut par suite toujours employer des filtres égaux, déterminer la quantité de baryte qui est retenue lors de la filtration de 125 C.C. d'eau de baryte de la concentration de celle qui est employée dans l'expérience, et effectuer la correction nécessaire, *Spring* et *Roland* ont donné la préférence à ce dernier procédé.

3. Modifications concernant le titrage de l'eau de baryte.

§ 339.

Tandis que *Pettenkofer* recommande pour le titrage de l'eau de baryte l'acide oxalique, avec le papier de curcuma comme indicateur, *Spring* et *Roland* (*loc. cit.*, p. 51) donnent la préférence à l'acide chlorhydrique avec la teinture de tournesol, et ils emploient un acide dont 1 C.C. correspond à 0,010 gr. d'acide carbonique; ils font aussi remarquer (*loc. cit.*, p. 71) que les vases de verre, s'ils n'ont pas été lavés avec de l'eau de baryte, font passer à l'état insoluble des quantités appréciables de baryte; c'est pour cela qu'ils lavent avec de l'eau de baryte avant de s'en servir, non seulement les tubes à absorption, mais encore les pipettes jaugées. *Reiset* préfère l'acide sulfurique. *Kl. Sondén* emploie aussi cet acide, et étendu de telle sorte que 1 C.C. corresponde à 1 milligr. d'acide carbonique. Il recommande (*), pour éliminer autant que possible l'influence de l'acide carbonique atmosphérique sur l'eau de baryte, d'aspirer les 50 C.C. qui doivent être titrés à l'aide d'une pipette munie d'un tube à chaux sodée. On vide la pipette dans un petit ballon, on ajoute de la phénolphtaléine et ensuite l'acide sulfurique jusqu'à décoloration (voy. p. 798). On mesure ensuite dans un autre ballon une quantité exactement égale de l'acide que l'on vient d'employer, on ajoute de la phénolphtaléine et ensuite 50 C.C. de l'eau de baryte, en faisant plonger la pointe de la pipette au-dessous de la surface de l'acide. Au liquide rouge, on ajoute alors avec beaucoup de précaution encore de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que la couleur disparaisse, et l'on considère le volume d'acide employé maintenant comme le nombre décidément exact. Dans cette manière d'opérer, l'air atmosphérique n'est en contact que pendant peu d'instants avec le liquide encore faiblement alcalin par l'eau de baryte. En employant ce procédé, *Sondén* a obtenu les nombres qui sont donnés dans le *Journal de chimie analytique* (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXV, 478), à côté de ceux fournis par la méthode *Pettersson*.

III. Procédé indiqué par *Fr. Mohr*, employé et essayé par *Hlasiwetz* et *H. v. Gilm*(**).

§ 340.

Comme dans le procédé de *Pettenkofer*, on fait passer une grande quantité d'air, au moins 60 litres, à travers un long tube, un peu incliné et rempli de fragments de verre et d'eau de baryte limpide, on filtre à l'abri de l'air le carbonate de baryte formé et on lave le tube et le contenu du filtre, d'abord avec de l'eau distillée saturée de carbonate de baryte, puis avec de l'eau pure bouillie. On dissout dans l'acide chlorhydrique étendu le carbonate de baryte resté adhérent aux parois du tube et celui qui est

(*) Communication inédite.

(**) *Chem. Centralbl.*, 1857, p. 760.

sur le filtre, on évapore la solution à siccité, on calcine légèrement le résidu, on dose le chlore du chlorure de baryum obtenu d'après le § 141, b, α , et pour chaque équivalent de chlore, on compte un équivalent d'acide

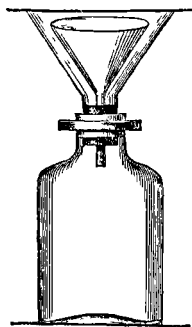


Fig. 249.

carbonique. — Pour filtrer le carbonate de baryte, *Gilm* se servait d'un double entonnoir (fig. 249). Le bouchon, outre le trou qui laisse passer l'entonnoir, a une fente latérale pour que l'air du flacon communique librement avec celui de l'entonnoir extérieur.

Fr. Mohr (*) a recommandé plus tard comme liquide absorbant une dissolution de baryte dans une lessive faible de potasse. Pour la préparer, on met des cristaux de baryte dans une lessive faible de potasse, on dissout en chauffant et on enlève par filtration le carbonate de baryte qui se forme toujours en petite quantité pendant cette opération. Le liquide filtré limpide est par conséquent déjà saturé de carbonate de baryte ; *Mohr* ne met plus maintenant de fragments de verre dans le tube.

La méthode a fourni à *Gilm* des résultats parfaitement concordants. Abstraction faite de l'influence de l'air atmosphérique qu'il est impossible d'éviter complètement, elle est cependant entachée d'une cause d'erreur. En filtrant de l'eau de baryte bien claire à travers un filtre, en évitant autant que possible l'accès de l'air, en lavant avec de l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne donne plus la moindre réaction de la baryte, versant ensuite de l'acide chlorhydrique sur le filtre et évaporant le liquide qui passe alors, on trouve une petite quantité de chlorure de baryum, correspondant à la petite quantité de baryte qu'avait retenue le papier à filtre.

On doit donc, pour ces raisons et aussi à cause de l'insolubilisation de la baryte par les parois du verre (voy. § 339), effectuer les corrections nécessaires.

C. DOSAGE DE L'OXYGÈNE ET DE L'AZOTE.

§ 341.

Comme on l'a dit précédemment, les méthodes pour le dosage exact de l'oxygène et par suite aussi de l'azote de l'air atmosphérique, que j'ai déjà mentionnées à la page 1220, ne doivent pas être décrites ici. Celui qui veut s'occuper de cet objet ne doit pas seulement connaître exactement les mémoires originaux qui s'en occupent, il doit aussi s'être familiarisé avec l'analyse des gaz, pour laquelle les ouvrages de *R. Bunsen* (**), de *W. Hempel* (***) et de *Gl. Winkler* (****) peuvent être indiqués comme d'excellents guides.

(*) *Traité d'analyse chimique par la méthode des liqueurs titrées*, 3^e édit. française trad. par L. Gautier, p. 569. Paris, 1888.

(**) *Méthodes gazométriques*.

(***) *Neue Methoden zur Analyse der Gase*, 1880.

(****) *Manuel de l'analyse industrielle des gaz*. Paris, 1886.

Je ne donne ici que la méthode de *Liebig* (*) pour le dosage approximatif de l'oxygène, qui suffit lorsqu'il s'agit de déterminer, en peu de temps et avec un appareil simple, la teneur en oxygène de l'air dans des espaces plus ou moins clos avec une exactitude allant jusqu'à 0,1 — 0,2 pour 100 en volume.

Le procédé de *Liebig* repose sur l'observation de *Chevreul* et de *Döbereiner*, que l'acide pyrogallique, dans les solutions alcalines, a un pouvoir absorbant considérable pour l'oxygène.

1. On remplit de l'air à analyser les deux tiers d'un gros tube gradué de 50 C.C., divisé en $\frac{1}{5}$ ou en $\frac{1}{10}$ de C.C. Le reste est occupé par du mercure et le tube plonge dans une éprouvette à pied haute et élargie supérieurement (voy. fig. 250).

2. On mesure le volume d'air (§ 12). — Si l'on veut y doser l'acide carbonique, ce qui ne peut se faire avec une certaine exactitude qu'autant que la quantité de ce gaz s'élèvera à quelques centièmes, on sèche d'abord l'air avec une boule de chlorure de calcium (§ 16) et alors seulement on le mesure. Si l'acide carbonique ne doit pas être dosé, cette opération est inutile. — Maintenant, au moyen d'une pipette à pointe recourbée (fig. 251), on introduit dans le tube gradué de la lessive de potasse à 1,4 de densité (**)

(1 partie d'hydrate de potasse et 2 parties d'eau), dont le volume sera $\frac{1}{40}$ à $\frac{1}{50}$ du volume de l'air, on dissimine le liquide alcalin dans tout le tube en agitant rapidement dans le sens vertical, et quand le volume ne diminue plus on le mesure de nouveau. Si l'air a été préalablement desséché avec du chlorure de calcium, la diminution de volume fait connaître l'acide carbonique, mais autrement on ne pourrait rien conclure, parce que la solution concentrée de potasse absorbe l'humidité.

3. Après avoir enlevé l'acide carbonique, on introduit dans le même tube, avec une autre pipette semblable à la première, une dissolution d'acide pyrogallique faite avec 1 gr. d'acide et 5 à 6 C.C. d'eau, et l'on en fait passer un volume égal à la moitié de celui de la potasse. On procède comme précédemment lors du dosage de l'acide carbonique, c'est-à-dire

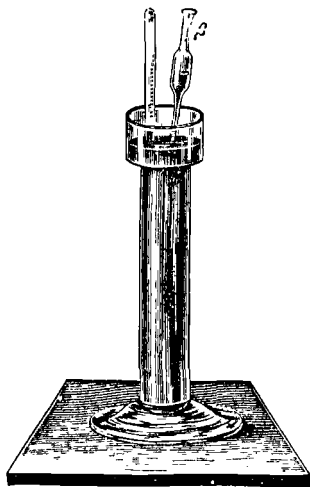


Fig. 250.



Fig. 251

(*) *Annal. der Chem. u. Pharm.*, LXXVII, 107.

(**) Ce sont les quantités et les degrés de dilution de la lessive de potasse et de la solution d'acide pyrogallique telles que les a recommandées *Liebig*; il est évident qu'elles peuvent être un peu modifiées; voy. 6.

qu'on cherche par agitation à répandre les liquides mélangés sur la surface interne du tube gradué, et, dès qu'on ne remarque plus d'absorption, on mesure la quantité de l'azote resté.

4. Quand la dissolution de l'acide pyrogallique se mélange à la lessive de potasse, celle-ci est un peu étendue, et il y aurait une cause d'erreur par suite du changement dans la tension de la vapeur d'eau; mais cette différence est si faible qu'elle n'a pas d'influence sensible sur les résultats. On peut du reste la faire disparaître en faisant passer dans le tube, après l'absorption de l'oxygène, un morceau d'hydrate de potasse solide correspondant à la proportion d'eau de la solution d'acide pyrogallique.

5. Une autre cause d'erreur vient de ce que, le liquide adhérant aux parois du tube gradué, la lecture des volumes n'est pas absolument exacte. Dans des analyses comparatives on peut faire disparaître à peu près complètement l'influence de cette cause d'erreur en soumettant à l'analyse des volumes d'air presque égaux (*).

6. Enfin, dans certaines circonstances le volume de l'azote sera trouvé un peu trop grand, parce que — comme l'ont montré *Calvert, Cloëz et Boussingault* — il peut se former pendant l'action de la potasse sur l'acide pyrogallique un peu d'oxyde de carbone, qui reste inabsorbé avec l'azote. J'ai dit avec intention *il peut se former*, car, suivant *W. Hempel* (**), cela n'a pas lieu lorsqu'on mélange un volume d'une solution d'acide pyrogallique à 25 pour 100 avec six volumes d'une solution de potasse caustique à environ 60 pour 100.

7. Malgré les causes d'erreur qui viennent d'être signalées, les résultats de la méthode sont satisfaisants. Dans onze analyses faites par *Liebig*, les valeurs trouvées pour l'oxygène sont comprises entre 20,75 et 21,04. Ces nombres indiquent les résultats bruts, sans aucune correction.

(*) Nous avons déjà dit, p. 761, que Bunsen emploie l'acide pyrogallique pour absorber l'oxygène en imbibant de pyrogallate de potasse une boule de papier mâché, qu'il introduit dans le mélange gazeux au moyen d'un fil de platine et il répète cette opération, si c'est nécessaire. On évite de cette façon la cause d'erreur signalée au n° 5.

(**) *Berichte der deutsch. chem. Gesellsch.*, XVIII, 278.

TROISIÈME PARTIE

EXERCICES ANALYTIQUES

J'indique dans ce qui suit 60 exercices qui me paraissent les plus propres à faire bien comprendre la théorie et la pratique de l'analyse quantitative. Ce sont à peu près ceux que j'ai l'habitude de donner depuis plusieurs années dans mon laboratoire, et je puis garantir qu'ils conduisent à de bons résultats et sont bien gradués pour donner aux élèves l'habitude de ce genre de travaux. Un coup d'œil jeté sur ce chapitre montre que quelques problèmes de l'analyse volumétrique sont intercalés dès le début entre ceux de l'analyse pondérable. De cette façon, on rompt d'une manière utile la monotonie des opérations faites par les pesées, on combat, d'autre part, d'une façon efficace la tendance des jeunes gens à travailler à la hâte pour obtenir promptement des résultats, tendance que ne ferait que favoriser l'application trop continue des méthodes volumétriques, si séduisantes par leur rapidité; enfin, on fait bien voir que dans le domaine de l'analyse on peut arriver au même but par différents moyens et on excite l'esprit à comparer et à critiquer les diverses méthodes.

Dans le choix des exemples, j'ai eu soin que pour presque tous, mais surtout pour les premiers, on puisse soumettre les résultats à un contrôle rigoureux. Cela est important pour les commençants, car il faut les prémunir avant tout contre cette trop grande confiance en soi qu'on est disposé à avoir; aussi je crois que, dans cette circonstance, la meilleure manière d'y arriver c'est de leur donner le moyen de se convaincre par eux-mêmes combien les résultats qu'ils obtiennent sont loin de la vérité.

Ce contrôle exact n'est possible qu'autant que l'élève prépare lui-même la substance à analyser en pesant ses éléments, ou travaille sur des sels purs d'une composition connue. — Ce n'est que lorsqu'il a acquis après de pareils travaux la confiance nécessaire et raisonnable en ses propres moyens, que je lui permets de faire l'analyse des minéraux ou des produits industriels pour lesquels il n'y a plus de contrôle rigoureux possible.

Une seconde condition que j'ai cherché à réaliser, c'est d'embrasser dans ces exemples toutes les méthodes et tous les corps les plus impor-

tants, afin que l'élève ait occasion de parcourir tout le vaste champ de l'analyse. C'est pour cela qu'on trouvera qu'il m'arrive peut-être de ne pas indiquer, pour certaines substances, la méthode la plus simple.

J'ai donné peu d'exemples d'analyse organique élémentaire, parce que les méthodes sont de beaucoup moins variées que dans les analyses minérales et qu'on en acquiert tout aussi bien l'habitude en analysant plusieurs fois la même substance, jusqu'à ce que les résultats soient tout à fait concordants, qu'en prenant chaque fois un nouveau composé.

Enfin je dirai, en terminant ces réflexions, que je ne prétends pas du tout que l'on doive faire toutes les analyses que j'indique, car le temps que l'on doit consacrer à ces exercices pour devenir un bon analyste dépend de l'habitude de chacun, et l'on peut acquérir l'habileté et les connaissances nécessaires avant d'avoir analysé toutes les substances et appliqué toutes les méthodes. — Je crois devoir conseiller encore aux jeunes gens de ne pas trop se hâter de chercher du nouveau, avant de s'être bien pénétrés des connaissances générales de la chimie et surtout aussi avant d'avoir acquis une certaine habitude dans la pratique des analyses. De pareilles prétentions dans la science n'ont souvent que des suites fâcheuses, comme j'ai eu parfois l'occasion de m'en apercevoir, car on ne bâtit rien de solide sur le sable.

EXEMPLES

A. DOSAGES SIMPLES PAR LES PESÉES, POUR ACQUÉRIR L'HABITUDE DES OPÉRATIONS ANALYTIQUES LES PLUS ORDINAIRES.

1. Fer.

On pèse environ 0^{gr},5 de fil de clavecin dans un verre de montre, on le dissout dans l'acide chlorhydrique ordinaire à 1,12 de densité environ, auquel on a ajouté à peu près 1 partie d'eau.

On fait la dissolution à chaud dans un vase à précipités, fermé par un verre de montre. — Quand elle est complète, on ajoute un peu d'acide azotique, on chauffe jusqu'à ébullition commençante et on ajoute encore un peu d'acide azotique, afin de reconnaître si tout le fer est à l'état de perchlorure (autrement, il faudrait encore ajouter un peu d'acide azotique). On verse la solution dans une capsule en porcelaine pas trop grande, on lave le vase à précipités et le verre de montre; on étend à 200 ou 300 C.C., on chauffe presque à l'ébullition, on verse de l'ammoniaque en léger excès, on filtre à travers un filtre lavé à l'acide chlorhydrique, etc. (voir § 113, I, a.). Après la pesée, on dissout l'oxyde de fer en faisant digérer avec de l'acide chlorhydrique fumant, additionné de quelques gouttes de protochlorure d'étain, parce qu'il renferme presque toujours un peu de silice provenant partie du silicium du fer, partie des vases en verre, on étend d'eau, on filtre sur un petit filtre, on chauffe au rouge et on pèse. Le poids du résidu, qui doit avoir une couleur blanche (une cou-

leur rouge indiquerait que de l'oxyde de fer est resté indissous), est celui de la silice avec les cendres du grand et du petit filtre.

La meilleure manière de prendre les notes est la suivante, que j'indique une fois pour toutes (en prenant avec intention un exemple peu compliqué) :

Verre de montre + fer	10,5192 gr.	
» » vide	9,9750 »	
Fer	0,5442 gr.	
Creuset + oxyde de fer + silice + cendres du filtre	17,0705 gr.	
Creuset vide	16,5761 »	
	0,4942 gr.	
Cendres du grand filtre	0,0008 »	
Peroxyde de fer + silice.	0,4954 gr.	
Creuset + silice + cendres des deux filtres.	16,5809 »	
Creuset vide.	16,5761 »	
	0,0048 gr.	
Cendres des filtres.	0,0014 »	
Silice.	0,0034 gr.	
0,4934 — 0,0034 = 0,4900 peroxyde de fer = 0,345 fer = 99,65 pour 100.		

2. Acétate de plomb.

Dosage de l'oxyde de plomb. — Les cristaux non effleuris et secs sont broyés dans un mortier en porcelaine, puis on les presse entre des feuilles de papier à filtre jusqu'à ce que celles-ci ne prennent plus d'humidité.

a. On pèse environ 1 gramme, on le dissout dans 100 C.C. d'eau, en ajoutant un peu d'acide acétique, et on opère suivant le § 116, 1, a.

b. On pèse environ 1 gramme, on le dissout dans 50 C.C. d'eau en ajoutant quelques gouttes d'acide acétique et on opère exactement suivant le § 116, 5, a, α :

PbO	111,50	58,85
C ⁴ H ⁵ O ⁵	51,00	26,91
3Ag	27,00	14,25
	189,50	100,00

3. Acide arsénieux.

Dans un ballon en verre de 500 C.C. on dissout environ 0^r,2 d'acide arsénieux pur en petits grains, en faisant digérer au bain-marie avec un peu de lessive de soude; on étend d'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique en léger excès et on remplit le flacon presque complètement avec de l'eau distillée, on fait passer un courant d'acide sulfhydrique, en évitant le con-

tact de l'air et sans chauffer, jusqu'à ce que ce gaz prédomine et on procède du reste d'après le § 127, 4, a.

As	75	75,76
O ^s	24	24,24
	<u>99</u>	<u>100,00</u>

4. Alun de potasse.

Dosage de l'alumine. — On presse de l'alun de potasse pur en poudre entre des feuilles de papier à filtre, et on en pèse à peu près 2 grammes; on les dissout dans l'eau et on dose l'alumine suivant le § 105, a.

KO	47,15	9,93
Al ² O ³	51 50	10,85
4SO ³	160,00	53,71
24H ₂ O.	216,00	45,51
	<u>474,65</u>	<u>100,00</u>

5. Bichromate de potasse.

Dosage de l'acide chromique.

a. On fond du bichromate pur à une douce chaleur, on en pèse de 0^r,4 à 0^r,6, on dissout dans l'eau dans une capsule en porcelaine, on réduit par l'acide chlorhydrique et l'alcool, on chasse ce dernier, en chauffant au bain-marie, on étend le résidu à environ 200 C.C. et on procède pour le dosage du chrome exactement d'après le § 130, I, a, α.

b. On pèse en outre environ 0,2 grammes, on les dissout dans l'eau et on précipite le liquide (environ 100 C.C.) avec de l'azotate de protoxyde de mercure (§ 130, I, a, β). Il est convenable de précipiter à l'ébullition et de laver avec de l'eau bouillante, à laquelle on a ajouté un peu d'azotate de protoxyde de mercure.

KO.	47,15	31,93
2CrO ³	100,48	68,07
	<u>147,61</u>	<u>100,00</u>

6. Chlorure de sodium.

Dosage du chlore. — On chasse l'eau du chlorure de sodium pur en le chauffant dans un creuset de platine (page 394), on en dissout 0^r,4 dans environ 150 C.C. d'eau et on dose le chlore suivant le § 141, I, a.

Na.	23 04.	59,38
Cl.	35,46.	60,62
	<u>58,50</u>	<u>100,00</u>

B. ANALYSE COMPLÈTE DES SELS PAR PESÉES, CALCUL DE LEURS FORMULES
D'APRÈS LES RÉSULTATS OBTENUS (§§ 202 et 203).

7. Carbonate de chaux.

On chauffe légèrement au rouge dans un creuset de platine du carbonate de chaux pur en poudre (soit du spath d'Islande pur, soit du carbonate de chaux préparé artificiellement).

a. *Dosage de la chaux.* — Dans un vase qu'on fermera, on dissout 1 gramme de carbonate de chaux dans l'acide chlorhydrique étendu, on chauffe un peu pour chasser l'acide carbonique, on étend, si c'est nécessaire, à environ 300 C.C. et on dose la chaux suivant le § 103, 2, b, α.

Pour contrôler le résultat, on transforme ensuite le carbonate de chaux en sulfate et on pèse ce dernier. A cet effet, on l'introduit dans une capsule en platine tarée, on le dissout, en couvrant celle-ci avec un verre de montre, dans de l'acide chlorhydrique très étendu, on lave le verre de montre et on procède d'après le § 103, I, b.

b. *Dosage de l'acide carbonique.* — On le dosera dans 0^r,8 de sel par le procédé du § 139, II, c.

CaO	28	56,00
CO ²	22	44,00
	50	100,00

8. Sulfate de cuivre.

Il faut l'analyser complètement.

On pulvérise des cristaux purs dans un mortier et on presse entre des feuilles de papier à filtre.

a. *Dosage de l'eau de cristallisation.* — On pèse un tube à boule vide, on y met du sulfate de cuivre de façon à remplir la boule à moitié (*), on le pèse de nouveau; on place le tube dans un bain d'air, dont les parois sont percées de trous (fig. 58, page 49), et on opère suivant le § 29 en employant un courant d'air desséché. Lorsqu'à 120 ou 140° il ne se dégage plus d'eau et que les pesées successives du tube à boule n'indiquent plus de perte de poids, la diminution de poids du tube donne la quantité d'eau de cristallisation du sel. — Au lieu d'un tube à boule, on peut prendre un tube ordinaire assez large, y introduire le sulfate de cuivre dans une nacelle et chauffer comme plus haut. Pour empêcher le sulfate déshydraté d'absorber de l'eau pendant les pesées, on peut enfermer la nacelle dans un tube fermé avec un bouchon et que l'on pèse avant et après. Il est également convenable d'enrouler autour du tube dans le voisinage du

(*) Pour faire cette opération, on introduit dans un des bouts du tube et jusqu'à la boule une baguette en verre entourée de papier et on verse la poudre par l'autre bout. En replaçant le tube horizontalement, on enlève la baguette; et, si c'est nécessaire, on nettoie les tubes avec une barbe de plume.

bouchon un fil métallique, dont les extrémités formeront des sortes de pieds; de cette façon on empêchera la rotation du tube autour de son axe et la chute du contenu de la nacelle. On aura soin que le thermomètre soit convenablement enfoncé dans le bain d'air, afin qu'il donne aussi bien que possible la température du sel.

b. *Dosage de l'eau combinée.* — On prolonge la même expérience jusqu'à ce que la température atteigne 250 à 260°. La perte de poids donne la proportion d'eau de combinaison. — Pour atteindre une température aussi élevée, il faudra se servir de deux lampes à faible pression.

c. *Dosage de l'acide sulfurique.* — Dans une nouvelle portion de sel (1^{er},5) dissoute dans 200 C.C. d'eau, on dose l'acide sulfurique suivant le § 132, I, 1.

d. *Dosage de l'oxyde de cuivre.* — On prend environ 1^{er},5 de sulfate que l'on traite suivant le § 119, I, a.

CuO.	59,70.	31,85
SO ⁵	40,00.	52,08
HO	9,00.	7,22
4Aq.	36,00.	28,87
	<hr/>	<hr/>
	124,70	100,00

9. Phosphate de soude cristallisé.

a. *Dosage de l'eau de cristallisation.* — On pèse un creuset de platine avec environ 4 grammes de sable quartzeux préalablement bien calciné au contact de l'air, on y introduit 1 gramme environ de phosphate de soude pulvérisé et pressé entre des feuilles de papier buvard et on chauffe à 100° jusqu'à poids constant. La perte de poids est égale à la teneur en eau de cristallisation.

b. *Dosage de l'eau de constitution,* en chauffant au rouge le résidu de a.

c. *Dosage de l'acide phosphorique.*

α. Suivant le § 134, b, α., en prenant 1 gramme à 1^{er},5 de phosphate de soude, que l'on dissout dans 200 C.C. d'eau.

β. Suivant le § 134, b, β., avec environ 0^{er},5 de phosphate, que l'on dissout dans 40 à 50 C.C. d'eau. Voyez aussi § 309, α, a a.

d. *Dosage de la soude.* On opère avec 1^{er},5 de phosphate de soude suivant le § 135, d, β. — Après avoir enlevé l'excès d'argent avec de l'acide chlorhydrique, il faut d'abord évaporer plusieurs fois à siccité dans une capsule en porcelaine avec de l'acide chlorhydrique pour chasser tout l'acide azotique. Cela fait, on dissout le résidu dans un peu d'eau, on met la dissolution dans une capsule en platine et on pèse le chlorure de sodium; voir § 98, 3.

Si la pesée a duré un peu longtemps, le chlorure de sodium attire facilement un peu d'eau et l'on obtient un poids un peu trop élevé. C'est pourquoi, il est convenable, une fois la pesée effectuée, de chauffer encore, de laisser refroidir dans l'exsiccateur, de placer sur un des plateaux de la balance le poids trouvé lors de la première pesée, de poser sur l'autre pla-

teau la capsule contenant le chlorure de sodium et de terminer rapidement la pesée; on obtient de cette façon le résultat exact.

PO ^s	71,00	49,83
2NaO.	62,08.	17,34
H ₂ O	9,00.	2,51
24Aq.	216,00.	60,52
	<u>558,08</u>	<u>100,00</u>

10. Chlorure d'argent.

On chauffe au rouge du chlorure d'argent fondu et pur dans un courant d'hydrogène pur et sec (*) jusqu'à décomposition complète et l'on pèse l'argent métallique. On peut calciner dans un tube à boule léger, dans une nacelle en porcelaine introduite dans un tube, ou dans un creuset en porcelaine dont le couvercle est percé d'un trou (§ 115, 4).

On détermine le chlore par différence.

Ag.	107,95.	75,27
Cl.	35,46.	24,73
	<u>143,39</u>	<u>100,00</u>

11. Cinabre.

On pulvérise et l'on sèche à 100°.

a. *Dosage de soufre.* — On traite environ 0,5 grammes d'après le § 148, II, A, 2, a, β (p. 452). On fait l'opération à l'air libre ou sous une cheminée tirant bien. On place le cinabre dans un petit ballon, on ajoute une quantité de chlorate de potasse égale ou double et ensuite assez d'eau pour dissoudre la majeure partie du chlorate de potasse.

Cela fait, on ajoute peu à peu et en agitant fréquemment environ 25 C.C. d'acide chlorhydrique étendu, on laisse reposer 12-24 heures et enfin on chauffe encore doucement au bain-marie. On obtient ainsi une dissolution complète sans séparation de soufre. Avant de précipiter par le chlorure de baryum l'acide sulfurique produit (§ 132, I, b), il faut neutraliser par l'ammoniaque la majeure partie de l'acide chlorhydrique libre et étendre le liquide à 200 C.C. environ.

b. *Dosage du mercure.* On dissout 0^{re},5 comme plus haut, on étend d'eau, on laisse reposer dans un lieu chaud jusqu'à ce que l'odeur du chlore ait disparu, on filtre s'il le faut, on verse de l'ammoniaque en excès, on chauffe légèrement assez longtemps, on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'on ait redissous le précipité de chloro-amidure de mercure

(*) Pour purifier et dessécher complètement le gaz hydrogène préparé avec du zinc et de l'acide sulfurique étendu, on le fait passer à travers trois flacons laveurs contenant le premier une solution de permanganate de potasse acidifiée par l'acide sulfurique, le second une lessive de soude ou de potasse, et le dernier de l'acide sulfurique concentré pur.

qui s'est formé, et de la solution, qui maintenant n'a plus du tout l'odeur du chlore, on précipite le mercure à l'état de sulfure au moyen de l'hydrogène sulfuré (§ 118, 3).

Hg.	100,00	86,24
S	16,00	13,79
	<hr/>		<hr/>
	116,00		100,00

12. Gypse cristallisé.

On prend un bel échantillon de gypse naturel cristallisé pur, on le pulvérise et on le sèche sous l'exsiccateur (§ 27).

a. *Dosage de l'eau.* On chauffe 1 à 2 grammes au rouge faible dans un creuset de platine ou de porcelaine et on détermine la perte de poids. Voy. § 35, a, α et § 73, a.

b. *Dosage de l'acide sulfurique et de la chaux.* On procède avec environ 1 gramme d'après le § 132, II, b, α (p. 535). — Afin de retirer commodément la masse fondue du creuset de platine, on laisse refroidir complètement ce dernier, on le chauffe ensuite, le couvercle étant enlevé, jusqu'à ce que le bord de la masse commence à fondre, on laisse de nouveau refroidir, on verse dans le creuset une quantité d'eau suffisante pour recouvrir complètement la masse et l'on chauffe un peu. La masse se détache alors immédiatement (*Stöckmann*).

CaO	28	32,56
SO ³	40	46,51
2Ag	18	20,93
	<hr/>		<hr/>
	86		100,00

C. SÉPARATION DE DEUX BASES OU DE DEUX ACIDES ET DOSAGES PAR LES LIQUEURS TITRÉES.

13. Séparation du fer d'avec le manganèse.

On dissout dans l'acide chlorhydrique environ 0^r,2 de fil de clavecin et à peu près autant d'oxyde salin de manganèse pur, préalablement calciné (Préparation, § 109, 1, a); on chauffe avec un peu d'acide azotique et, après avoir étendu la solution à environ 500 C.C., on opère la séparation d'après le § 160, 3, a (82). On concentre le liquide filtré et l'eau de lavage à environ 200 C.C., on précipite le manganèse avec le carbonate d'ammonium et on le pèse sous forme d'oxyde salin [Méthode de *Tamm*, § 160, 2, b (81)]. — Dans le liquide filtré, concentré par évaporation, on dose avec le brome et l'ammoniaque les petites quantités de manganèse qu'il peut encore contenir (p. 1145). Si l'on obtient un précipité, on peut le calciner directement et le peser sous forme d'oxyde salin.

14. Dosages volumétriques avec la solution de caméléon.

a. Fixation du titre de la solution de caméléon avec le fer métallique (fil de clavecin), dont on dissoudra environ 1 gramme dans l'acide sulfurique étendu (§ 112, 2, a, p. 231). Je dois faire remarquer à ce sujet qu'il vaut mieux faire arriver dans le ballon *a* de l'eau distillée simplement bouillie mais non le liquide obturateur (de *c*) qui souvent contient des hydrocarbures.

b. Détermination du titre par l'acide oxalique. — On pèse 1 à 2 grammes d'acide oxalique pur comprimé entre des feuilles de papier buvard, on dissout dans l'eau, on étend à 250 C.C. et on titre 50 C.C. d'après le § 112, 2, a, α cc (p. 234).

c. Dosage du protoxyde de fer dans le sulfate de protoxyde de fer et d'ammonium. On dissout 12 grammes du sel dans l'eau en ajoutant un peu d'acide sulfurique pur dilué, on étend à 500 C.C. et on détermine la teneur dans 50 C.C.

α . Dans la solution du sel acidifiée par l'acide sulfurique (p. 235, β).

β . Dans la solution acidifiée par l'acide chlorhydrique, par conséquent après addition d'environ 50 C.C. d'acide chlorhydrique à 1,12 (p. 236, γ).

γ . Dans la solution acidifiée comme en β avec de l'acide chlorhydrique, en ajoutant 20 C.C. d'une solution de sulfate de protoxyde de manganèse contenant par litre 200 grammes de sel. Cette addition a pour but de détruire l'influence de l'acide chlorhydrique (*F. Kessler, A. Zimmermann*).

δ . Dans la solution acidifiée comme en β avec de l'acide chlorhydrique, en ajoutant 10 à 20 C.C. d'une solution de chlorure de plomb saturée à froid (*N. W. Thomas*).

FeO	36,00	18,56
AzH ⁴ O	26,04	13,28
2SO ³	80,00	40,81
6Aq	54,00	27,55
	196,04		100,00

15. Dosage volumétrique du fer avec le protochlorure d'étain.

Environ 5 grammes de peroxyde de manganèse en poudre fine, desséchés à 100° et légèrement calcinés après la pesée sont chauffés avec de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à dissolution complète du peroxyde de fer; on ajoute, si c'est nécessaire, un peu de chlorate de potasse, on chauffe ensuite jusqu'à dégagement de tout le chlore libre, on étend, on filtre, on porte la solution à 250 ou 500 C.C. et on mélange en agitant.

Dans 50 ou 100 C.C. de la solution on dose le fer au moyen du protochlorure d'étain d'après le § 113, 3, b, α (p. 242).

16. Dosage de l'acide azotique dans le salpêtre.

a. On chauffe du salpêtre pur, mais sans le fondre, et on l'enferme dans un tube sec bien fermé.

Dans 0^r,2 à 0^r,3, on dose l'acide azotique suivant le § 149, II, d, β (p. 459).

KO	47,13	46,58
AzO ^s	54,04	53,42
	<hr/>		<hr/>
	101,17		100,00

b. Comme contrôle on effectue aussi un dosage de l'acide azotique d'après le § 149, II, a, β, par calcination avec de la poudre de quartz; voy. aussi § 320.

17. Séparation de la magnésie d'avec la soude.

On pèse environ 0^r,2 de magnésie pure, récemment calcinée (et qu'on obtient facilement par la décomposition de l'oxalate de magnésie au rouge, mais que, pour plus de sûreté, il est convenable de laver à l'eau bouillante et de calciner de nouveau après dessiccation) et 0^r,5 de chlorure de sodium, pur et parfaitement desséché; on dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, en évitant d'en mettre un grand excès et on sépare par le phosphate d'ammonium (§ 153, B, 4, b, p. 465). Comme il est important de n'ajouter ce dernier qu'en léger excès, on emploie une solution de richesse connue et on calcule la quantité à ajouter. Du liquide filtré on élimine l'acide phosphorique au moyen du perchlorure de fer (p. 466, b, α).

18. Séparation de la potasse d'avec la soude.

On prend du tartrate double de potasse et de soude (sel de Seignette) cristallisé et broyé, on le sèche entre des feuilles de papier à filtre, on en pèse environ 1^r,5, on chauffe dans un creuset de platine, d'abord à une douce chaleur, puis peu à peu jusqu'au rouge faible. On épuise complètement par l'eau le résidu charbonneux, on incinère avec précaution le résidu filtré et lavé et on l'épuise de nouveau par l'eau. On acidifie par l'acide chlorhydrique les liquides filtrés alcalins réunis, on évapore dans une capsule en platine pesée et on pèse ensemble les chlorures (§ 97, 5). On sépare la potasse et la soude par le chlorure de platine (§ 152, a, p. 820 et 1178), on pèse le chlorure de potassium et de platine et on calcule par différence le chlorure de sodium ou la soude.

KO	47,13	16,70
NaO	51,04	10,90
C ^s H ⁴ O ¹⁰	152,00	46,78
8Aq.	72,00	25,52
	<hr/>		<hr/>
	282,17		100,00

19. Dosage volumétrique du chlore dans les chlorures et dosage indirect de la potasse et de la soude dans le sel de Seignette.

- a. Préparation et essai de la liqueur d'argent (§ 141, I, b, α , p. 593).
 b. Dosage indirect de la potasse et de la soude dans le sel de Seignette par le dosage volumétrique du chlore dans les chlorures alcalins préparés au n° 18 et pesés. Pour le calcul, voir § 200, a, p. 685.

20. Acidimétrie.

a. Préparer l'acide chlorhydrique normal et la soude normale (§ 215, I, p. 789).

v. Essayer l'acide chlorhydrique normal avec le carbonate de soude pur et avec le spath calcaire (§ 215, II, p. 790).

c. Préparer de l'acide sulfurique normal à l'aide de la lessive normale de soude reconnue exacte.

d. Rechercher la teneur d'un acide sulfurique étendu par détermination de son poids spécifique : a, à l'aide du picnomètre (§ 209, a, p. 744 ou § 278, p. 1100), b, à l'aide de l'aréomètre et c, à l'aide de la balance de Mohr (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, IX, 253). Calcul, § 214, I, a, p. 776.

e. Déterminer la teneur du même acide sulfurique étendu à l'aide d'une lessive normale de soude (§ 215, III, a, p. 791), en employant différents indicateurs (§ 215, 6, p. 796 à 799). Voy. aussi Thomson (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 222).

f. Détermination de la richesse d'un vinaigre (§ 215, III, a et b, 5, p. 791 et 793). — Avec les vinaigres incolores ou peu colorés, le meilleur indicateur est la phénolphthaléine.

g. Détermination de l'acide tartrique total dans la crème de tartre, d'après la méthode de Goldenberg, Geromont et Cie (*Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXII, 270).

On chauffe à l'ébullition, pendant 10 à 20 minutes en agitant fréquemment 5 grammes exactement pesés de la substance en poudre fine avec 30 à 40 C.C. d'eau et 2 à 2,5 grammes de carbonate de potasse; lorsque le liquide (qui maintenant renferme tout l'acide tartrique à l'état de tartrate neutre de potasse) s'est un peu refroidi, on le verse tout entier dans un ballon ou une éprouvette jaugés, on laisse refroidir complètement, on remplit le ballon ou l'éprouvette jusqu'à la marque, on agite et au bout de quelques instants, on filtre dans un ballon sec sur un filtre sec. On évapore ensuite 50 C.C. du liquide filtré à 10 C.C., on mélange avec 2 C.C. d'acide acétique cristallisable, afin de transformer le tartrate neutre de potasse en bitartrate, on ajoute 100 à 120 C.C. d'alcool à 95 pour 100 au moins, on agite fortement et on filtre au bout de quelques instants. On lave le résidu avec de l'alcool à 95 pour 100, jusqu'à ce que ce dernier, dilué avec de l'eau, ne présente plus de réaction acide. On place le précipité encore humide avec le filtre dans une capsule de porcelaine, et en agitant on le

chauffe avec de l'eau à l'ébullition. Maintenant on titre ce liquide avec une lessive normale de soude en employant la teinture de tournesol ou la phénolphthaléine. Le nombre des centimètres cubes employés, multiplié par 10, donne directement la teneur centésimale de la substance employée en hydrate d'acide tartrique, car il se rapporte à 1,5, par conséquent à la quantité correspondant à 2/100 d'équivalent d'hydrate d'acide tartrique, qui, sous forme de crème de tartre, exige 10 C.C. de lessive normale de soude. Si la crème de tartre, est assez impure pour que le bitartrate déposé ne soit pas blanc, il faudra effectuer le titrage en se servant de papier de tournesol rouge faible sensible (p. 793, 3). On doit alors, pour obtenir des résultats tout à fait exacts, fixer le titre de la lessive de soude de la même manière et en employant le même papier de tournesol avec du bitartrate de potasse chimiquement pur, desséché à 100°, parce que le titre ainsi déterminé diffère un peu de celui que l'on obtient avec l'acide normal ou même la crème de tartre en se servant de teinture de tournesol.

h. Détermination du bitartrate de potasse dans un tartre brut.

Au lieu de l'exercice décrit en *g* ou avec lui, on peut aussi effectuer le dosage du bitartrate de potasse pur dans un tartre brut ou dans une lie de vin, d'après la méthode de *F. Klein* (*).

Dans la substance pulvérisée et bien mélangée, on détermine d'abord l'acidité (p. 793, 3), et l'on calcule approximativement la quantité du bitartrate de potasse. On en prend ensuite un poids tel qu'il renferme 1,8 à 2,2 grammes de crème de tartre, on fait bouillir à plusieurs reprises (environ 5 fois) avec de l'eau en décantant sur un filtre, on fait tomber finalement le dépôt sur le filtre et on lave à l'eau bouillante, jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule ne rougisse plus du tout le papier de tournesol. Maintenant on évapore les extraits réunis à 40 C.C., on ajoute 5 grammes de chlorure de potassium et l'on agite vivement pendant 15 minutes avec une baguette de verre. Pour séparer du liquide la crème de tartre complètement déposée, il faut une solution préparée de la manière suivante: dans un ballon jaugé de 250 C.C., on introduit 5 grammes de crème de tartre pure en poudre fine et 200 C.C. d'eau distillée; après avoir agité pendant quelques instants, on ajoute 25 grammes de chlorure de potassium, on remplit le ballon jusqu'au trait de jauge, on laisse reposer pendant quelques heures en agitant fréquemment et on filtre.

Avec cette solution on humecte un filtre, sur lequel on porte ensuite le précipité de crème de tartre. Après égouttage complet, on lave avec la solution que l'on fait tomber goutte à goutte et en n'en employant en tout que 15 C.C., on laisse de nouveau égoutter complètement, on retourne le précipité avec le filtre dans la capsule, on chauffe avec de l'eau et on détermine la crème de tartre avec la soude demi-normale (**). Comme indicateur, *Klein* recommande la phénolphthaléine. Si l'impureté du précipité de crème de tartre s'oppose au titrage avec le papier de tournesol, il faut fixer le titre de la soude demi-normale avec de la crème de tartre

(*) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXIV, 383.

(**) Comme 40 C.C. de liquide filtré contiennent une petite quantité de crème de tartre, il est nécessaire d'effectuer une correction; il faut d'après ma propre expérience compter pour 40 C.C. de liquide filtré 0,2 C.C. de soude demi-normale.

pure desséchée à 100° et en se servant du même papier de tournesol (voy. *g*).

21. Alcalimétrie.

a. Préparation de l'acide d'épreuve d'après *Descroizilles* et *Gay-Lussac* (§ 219).

b. Essai d'une potasse du commerce, desséchée au rouge faible, puis dissoute d'après le § 224, III, 1, p. 817.

α. Suivant *Descroizilles* et *Gay-Lussac* (§ 219).

β. Suivant *Mohr* (§ 220).

22. Dosage de l'ammoniaque.

On traite environ 0^r,8 de sel ammoniac pur (sublimé) et desséché suivant le § 99, 3. a (p. 189).

AzH ⁴ . . .	18,04	33,72	AzH ⁵ . . .	17,04	31,86
Cl . . .	35,46	66,28	HCl. . .	36,46	68,16
	<u>53,50</u>	<u>100,00</u>		<u>53,50</u>	<u>100,00</u>

23. Séparation de l'iode d'avec le chlore.

On dissout 0^r,8 d'iode de potassium pur desséché à 180° (§ 65, 6) et environ 2 à 3 grammes de chlorure de sodium pur et deshydraté dans 250 C.C. et on dose l'iode et le chlore :

a. Dans 50 C.C. suivant le § 169, 2. b. (263). Calcul comme au § 200, c.

b. Dans 10 C.C. suivant le § 169, 2. c. (264).

D. ANALYSE DES ALLIAGES, DES MINÉRAUX, DES PRODUITS INDUSTRIELS, ETC. PAR DES PESÉES OU PAR DES LIQUEURS TITRÉES

24. Analyse du lait.

Celle-ci est effectuée :

a. D'après le § 264, première méthode (p. 1026).

b. En partie par électrolyse.

α. Comme exercice préliminaire, on dissout environ 2 gr. de sulfate de cuivre pur dans 250 C.C. et dans 50 C.C. on dose le cuivre par électrolyse. A cet effet, on ajoute encore 20 C.C. d'acide azotique à 1,2 de densité et 130 C.C. d'eau (p. 1003) et l'on précipite le cuivre à l'aide du courant (p. 1004).

β. Maintenant, on dissout environ 1,5 gr. de lait dans l'acide azotique, on sépare l'étain et le plomb comme en *a*, on porte à 250 C.C. la solution dépotillée de ces métaux et dans 50 C.C. additionnés de 20 C.C. d'acide azotique à 1,2 et de 130 C.C. d'eau, on précipite le cuivre d'après la

page 1004. Sans interrompre le courant, on aspire ensuite à l'aide d'un dispositif convenable (*), d'abord la solution, puis l'eau de lavage, que l'on recueille dans un ballon, on concentre les deux liquides par évaporation à environ 100 C.C. et l'on précipite le zinc comme en *a*.

25. Dosage de l'argent dans une monnaie.

On dissout une pièce 2 francs dans 12 à 15 C.C. d'acide azotique à 1,2 de densité, en ajoutant un peu d'eau, on chauffe jusqu'à ce que tout l'acide azoteux soit éliminé, on étend à 100 C.C. et dans 50 C.C. on dose l'argent volumétriquement d'après la méthode de *Volhard* (p. 971).

26. Analyse de la soudure des plombiers (étain et plomb).

D'après le § 267, C, II, première méthode (p. 1048).

27. Analyse d'une dolomie.

D'après le § 235.

28. Analyse d'un feldspath.

a. Désagrégation avec du carbonate de soude (§ 140, II, *a*), séparation de la silice, pesée de celle-ci, puis volatilisation avec de l'acide fluorhydrique (p. 586), afin de s'assurer si la silice contient encore l'alumine. — Précipitation de l'alumine avec la petite quantité de peroxyde de fer au moyen de l'ammoniaque d'après le § 161, 4 (115), séparation du liquide filtré de la baryte à l'aide d'acide sulfurique un peu étendu, puis de la chaux à l'aide de l'oxalate d'ammonium et de la magnésie au moyen du phosphate de soude et d'ammonium, § 154, 6 (36). Enfin, recherche de la silice dans l'alumine pesée par fusion avec du sulfate acide de potasse et éventuellement dosage du peroxyde de fer dans la solution d'après le § 160, 2 (77).

b. Désagrégation par l'acide fluorhydrique, de préférence d'après la méthode de *Al. Mitscherlich* (p. 589). On évapore, après addition d'un peu d'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide fluorhydrique, on chauffe à la fin plus fortement jusqu'à ce que la majeure partie de l'acide sulfurique soit aussi expulsée, on reprend le résidu par l'eau, on chauffe, on ajoute avec précaution du chlorure de baryum, tant qu'il se forme un précipité, puis, après refroidissement et sans filtrer, du carbonate d'ammonium et de l'ammoniaque. On laisse reposer dans un lieu froid, on filtre, on évapore le liquide à siccité, on calcine le résidu, afin d'éliminer les sels ammoniacaux, on dissout dans l'eau, on précipite la magnésie qui peut être présente et les restes de baryte et de chaux, d'après la

(*) Voyez par exemple II. Fresenius et F. Bergmann, *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XIV, 316.

page 870, c (et enfin on dose la potasse d'après le § 97, 3). S'il y avait aussi de la soude, on séparerait les alcalis d'après le § 152 (1). — S'il importe d'avoir des résultats tout à fait exacts, il faut tenir compte de la petite quantité de sel de potasse entraînée dans le précipité de sulfate de baryte, voy. page 1219.

29. Analyse d'une blende.

a. Analyse complète.

On opère, pour le dosage du soufre, de même pour la dissolution et la séparation du plomb que peut contenir la blende, d'après le § 241 première méthode (p. 879), puis on procède comme il suit : on chauffe le liquide filtré, afin d'éliminer l'hydrogène sulfuré, on ajoute de l'acide azotique et l'on continue de chauffer, afin de transformer le protoxyde de fer en peroxyde; on laisse refroidir et on ajoute de l'ammoniaque en excès. On filtre, on lave, on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et l'on précipite le peroxyde de fer et l'alumine à l'état de sel basique d'après le § 160, 3, a (82). On concentre par évaporation le liquide filtré ainsi obtenu et on ajoute de l'ammoniaque en léger excès, afin de séparer ce qui peut encore rester de peroxyde de fer et d'alumine, on filtre si c'est nécessaire, et, si le précipité est abondant, on recommence, après dissolution de ce dernier dans l'acide chlorhydrique, la précipitation par l'ammoniaque. On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, on ajoute cette solution à la solution chlorhydrique de la majeure partie du précipité de peroxyde de fer, on précipite par l'ammoniaque, puis on lave, on dessèche, on calcine et on pèse le précipité. On dissout ce dernier dans l'acide chlorhydrique concentré, on dose la silice qui peut rester non dissoute et on la porte en déduction. Si la solution ainsi obtenue contient aussi de l'alumine, on sépare le peroxyde de fer et l'alumine d'après le § 160, 2 (77).

On acidifie avec de l'acide acétique les liquides ammoniacaux réunis provenant des différentes filtrations, on ajoute de l'acétate d'ammonium, on précipite à chaud par l'hydrogène sulfuré, on lave le sulfure de zinc par décantation et à la fin sur le filtre avec de l'eau bouillante contenant un peu d'azotate d'ammonium, puis on le dose d'après le § 108, 2. — On concentre fortement par évaporation le liquide provenant de la filtration du sulfure de zinc, on y ajoute du brome, puis de l'ammoniaque et on chauffe. S'il se produit un précipité d'hydrate de peroxyde de manganèse, on le filtre, on le lave, on le dessèche, on le calcine et l'on pèse l'oxyde salin du manganèse. Comme avec le sulfure de zinc il se précipite quelquefois de petites quantités de sulfure de manganèse, il est convenable de dissoudre le sulfure de zinc pesé dans de l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide azotique, de mélanger la solution avec du brome, puis avec de l'ammoniaque et d'examiner si, pendant la digestion à une douce chaleur, il ne se précipite pas des flocons d'hydrate de peroxyde de manganèse, qu'éventuellement on dose comme précédemment, et dont on tient compte dans le calcul de l'analyse.

b. Dosage volumétrique du zinc d'après le § 242.

30. Analyse d'une galène.

- a. Dosage du soufre, du plomb, du fer, etc., suivant le § 259, A, 1 (p. 974).
 b. Dosage de l'argent dans une galène suivant le § 259, A, 3, b (p. 977).

31. Essai d'un chlorure de chaux (§ 233, p. 845).

- a. Suivant *Penot* (page 844).
 b. D'après la méthode iodométrique (p. 846). La préparation des solutions nécessaires et le dosage de l'iode séparé doivent être effectués d'après le § 146.

Pour obtenir des résultats concordants, lorsqu'on se sert des deux méthodes, il faut d'abord effectuer toutes les préparations préliminaires pour les deux méthodes, de façon à pouvoir analyser un seul et même lait de chlorure de chaux presque au même moment d'après *a* et *b*.

32. Essai d'un manganèse (§ 247)

- a. Suivant *Frésenius* et *Will* (page 896).
 b. Suivant *Bunsen* (page 900).

33. Dosage du soufre dans une pyrite.

- a. Dosage par voie sèche (§ 256, II, 1 ; p. 966).
 b. Dosage par voie humide (§ 256, II, 2, b ; p. 968).

34. Dosage de l'arsenic dans une limonite ou un dépôt ocreux d'une eau minérale ferrugineuse.

On fait digérer environ 10-20 gr. avec 50-100 C.C. d'acide chlorhydrique pur fumant et l'on traite la solution d'après le § 268, (p. 1053). Si on réunit le récipient au tube réfrigérant comme le montre la figure 79 (p. 190) et si l'on met un peu d'eau dans le premier ainsi que dans le tube de Péligré qui y est adapté, on peut distiller la solution chlorhydrique mélangée avec un excès de solution de protochlorure de fer immédiatement, c'est-à-dire sans addition préalable d'eau, et arriver plus rapidement au but.

35. Analyse d'une poudre à tirer.

Suivant le § 227.

36. Dosage du chrome dans le fer chromé.

D'après le § 239, I, *a, b* ou *e* et II, *b, β*. Lors du titrage de l'excès de peroxyde de fer avec le permanganate de potasse, il faudra ajouter du sulfate de peroxyde de manganèse (voy. Exercices analytiques, 14, *c*).

37. Dosage du manganèse dans un minéral
de manganèse.

Suivant le § 250.

38. Analyse d'une argile ou d'une terre.

a. Analyse mécanique, d'après le § 238, I ou le § 293.

b. Analyse chimique, d'après le § 238, II ou le § 296.

39. Dosage du nickel et du cobalt dans un minéral.

Suivant le § 251, première méthode.

40. Dosage du carbone chimiquement combiné, du graphite,
du soufre, du phosphore, du silicium et d'autres éléments
dans une fonte.

Suivant le § 255.

41. Analyse d'une eau de puits ou d'une eau minérale.

D'après le § 295 ou les § 206 et suivants.

42. Analyse d'une cendre végétale.

Suivant les § 283 à 290.

43. Dosage du sucre dans un fruit, le miel, le lait ou autre
substance sucrée.

Suivant les § 274 à 277.

44. Dosage de l'anthracène dans un anthracène brut.

Suivant le § 282.

45. Dosage de l'alcool dans un vin ou un autre liquide,
alcoolique.

D'après le § 278.

46. Dosage du tannin dans une matière tannante.

Suivant le § 279.

E. DÉTERMINATION DE LA SOLUBILITÉ DES SELS.

47. Solubilité du sel marin.

a. *A la température de l'ébullition.* On dissout du chlorure de sodium parfaitement pur et en poudre dans un ballon avec de l'eau distillée, on chauffe à l'ébullition, que l'on prolonge jusqu'à ce qu'une portion du sel se dépose. On filtre aussi promptement que possible dans un grand ballon jaugeé et pesé, en faisant usage d'un entonnoir enveloppé d'eau bouillante et fermé avec une lame de verre; on ferme le ballon avec un bouchon aussitôt qu'on a recueilli environ 100 C.C. de liquide, on laisse refroidir et on pèse. On remplit ensuite le ballon d'eau jusqu'au trait de jauge et, dans une portion mesurée du liquide, on dose le sel en évaporant dans une capsule de platine (en ajoutant un peu de sel ammoniac, qui empêche la décrépitation du sel au rouge); ou bien on dose le chlore suivant le § 141.

b. *A 14°.* On laisse refroidir la solution saturée à l'ébullition en agitant fréquemment jusqu'à la température choisie et on opère comme en *a* avec le liquide.

100	parties d'eau à 109°,7	dissolvent	40,35	de sel marin.
100	»	14°	»	35,87

48. Solubilité du gypse.

a. *A 100°.*

b. *A 18°.*

Voy. *Magnac*, Zeitschr. f. anal. Chem., t. XIII, p. 57.

F. DÉTERMINATION DE LA SOLUBILITÉ DES GAZ DANS LES LIQUIDES ET ANALYSE DES MÉLANGES GAZEUX.

49. Détermination du coefficient de solubilité de l'acide sulfureux.

Voy. *Annal. d. Chem. und Pharm.*, t. 95, p. 1 et § 131, 2.

50. Analyse de l'air atmosphérique.

Notamment détermination de sa teneur en acide carbonique (§ 336 à 339) et en oxygène (§ 341).

**G. ANALYSES ÉLÉMENTAIRES ORGANIQUES, DÉTERMINATION
DE L'ÉQUIVALENT DES SUBSTANCES ORGANIQUES, ET ANALYSES DANS LESQUELLES
ON APPLIQUE LA MÉTHODE DES ANALYSES ÉLÉMENTAIRES ORGANIQUES.**

51. Analyse de l'acide tartrique.

On choisit des cristaux purs et bien blancs. On les broie et on les sèche à 100°.

a. On brûle avec l'oxyde de cuivre, suivant le procédé de *Liebig* (§ 174).

b. On brûle avec l'oxyde de cuivre, suivant le procédé de *Bunsen* (§ 175).

c. On brûle dans un courant d'oxygène (§ 178).

8 C	48	52
6 H	6	4
12 O	96	64
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: auto;"/>	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: auto;"/>
	150	100

**52. Dosage de l'azote dans le ferrocyanure
de potassium cristallisé.**

On broie les cristaux parfaitement purs, on presse la poudre, si c'est nécessaire, entre des feuilles de papier buvard, on la met dans un petit tube fermé et l'on dose l'azote :

a. D'après *Varrentrapp* et *Will* (§ 186).

b. D'après la méthode *Varrentrapp-Will* modifiée par *Péligot* (§ 187)

c. D'après *Kjeldahl*, modification de *Wilfarth* (§ 326).

53. Analyse de l'acide urique

(ou de toute autre substance organique pure contenant de l'oxygène, du carbone et de l'azote).

n sèche l'acide urique à 100°.

. Dosage du carbone et de l'hydrogène (§ 183).

b Dosage de l'azote.

α. Suivant le § 187.

β. Suivant *Kjeldahl*, modification de *Wilfarth* (§ 326).

γ. Suivant *Dumas* (§ 185) :

5 C	50,00	35,68
2 Az	28,08	33,40
2 H	2,00	2,58
3 O	24,00	28,54
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: auto;"/>	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: auto;"/>
	84,08	100,00

54. Analyse de l'éther ordinaire.

On le déshydrate complètement avec du chlorure de calcium fondu et on l'analyse après la rectification. Opérer suivant le § 180 :

8 C	48	64,87
10 H	10	13,51
2 O	16	21,62
	74	100,00

55. Analyse d'une houille.

D'après le § 272, β , page 1070.

On dose l'azote de préférence d'après la méthode de *Kjeldahl*, modification de *Wilfarth* (§ 326).

56. Analyse d'une poudre d'os.

Suivant le § 330, *a*.

57. Analyse d'un engrais mixte, dans lequel l'azote est sous forme d'ammoniaque, d'acide azotique et dans des composés organiques et l'acide phosphorique à différents états de solubilité.

Suivant le § 333.

58. Analyse et équivalent de l'acide benzoïque.

a. Dosage de l'argent dans le benzoate d'argent, § 115, 1. ou 4.

b. Dosage du carbone et de l'hydrogène dans l'acide benzoïque hydraté et séché à 100°. Calcul § 203, 2.

59. Analyse et équivalent d'une base organique.

Analyse de la base et de son sel double de platine. Calcul § 203, 3.

60. Détermination du poids spécifique de la vapeur de camphre.

Expérience suivant le § 194, calcul du § 204.

APPENDICE

I

DOCUMENTS ANALYTIQUES

1. Influence de l'eau sur les vases en verre ou en porcelaine pendant l'évaporation (§ 41, page 69).

Un grand ballon fut rempli avec de l'eau, qui avait été distillée avec précaution dans un alambic en cuivre dont le serpentin était en étain. Cette eau servit pour toutes les expériences du n° 1.

a. 300 C.C. évaporés avec précaution dans une capsule en platine laissèrent un résidu chauffé au rouge du poids de 0^{sr},0005 = 0,0017 pour mille.

b. 600 C.C. furent évaporés presque complètement dans un grand ballon en verre de Bohême, le résidu fut transvasé dans une capsule en platine et le ballon fut lavé avec 100 C.C. d'eau distillée. Après avoir évaporé à siccité et chauffé au rouge le résidu, celui-ci pesait 0^{sr},0104
et en retranchant le résidu appartenant à l'eau distillée elle-même. 0^{sr},0012

la différence représentant la matière enlevée au verre est. . . 0^{sr},0092
ou = 0,0135 pour mille.

Dans d'autres expériences faites de la même manière, 300 C.C. laissèrent pour résidu deux fois 0^{sr},0049, une fois 0^{sr},0037; ce qui fait en moyenne, sur 600 C.C. 0^{sr},0090
et en retranchant. 0^{sr},0012

0^{sr},0078

soit 0,013 pour mille.

On peut donc admettre que 1 litre d'eau, qui a bouilli longtemps dans un vase en verre, lui enlève environ 14 milligrammes de substance.

c. 600 C.C. furent évaporés presque à siccité dans une capsule en porcelaine de Berlin, et traités comme en b. Le résidu fut de. 0^{sr},0015
en retranchant le résidu que contient l'eau naturellement. . . 0^{sr},0012

il reste pour la substance prise à la porcelaine. 0^{sr},0003
soit 0,0005 pour mille.

2. Influence de l'acide chlorhydrique sur les vases en verre ou en porcelaine pendant l'évaporation (§ 41, page 69).

A l'eau distillée employée au n° 1, on ajouta 1/10 d'acide chlorhydrique pur.

a. 300 grammes évaporés dans le platine laissèrent 0^{sr},002 de résidu.

b. 300 grammes évaporés presque à siccité dans du verre de Bohême, puis dans une capsule en platine, donnèrent 0,0019 de résidu ; l'acide chlorhydrique étendu n'avait donc pas attaqué le verre.

c. 300 grammes évaporés dans une capsule en porcelaine de Berlin, etc., donnèrent 0,0036, et en retranchant 0,002 on a 0,0016, par conséquent 0,0053 pour mille.

d. L'expérience c répétée fournit 0,0034 ; en retranchant 0,002 il reste 0,0014 ou 0,0047 pour mille.

Le verre est donc moins attaqué par l'acide chlorhydrique que par l'eau. On voit par là que l'action de l'eau sur le verre se porte sur les silicates basiques solubles. — La porcelaine est beaucoup plus attaquée par l'eau contenant de l'acide chlorhydrique que par l'eau seule.

3. Influence de la solution de sel ammoniac sur le verre ou la porcelaine, pendant l'évaporation (§ 41, p. 69).

On fit dissoudre 1/10 de sel ammoniac dans l'eau distillée de 1, et on filtra.

a. 300 C.C. évaporés dans une capsule en platine laissent 0^{sr},006 de résidu fixe.

b. 300 C.C. ayant bouilli longtemps dans un vase en verre de Bohême, puis évaporés à siccité dans une capsule en platine donnent 0^{sr},0179 ; en retranchant les 0,006 obtenus plus haut, il reste 0,0119 = 0,0397 pour mille, pour les parties enlevées au verre.

c. 300 C.C. traités de même dans une capsule en porcelaine de Berlin laissent 0,0178 : en retranchant 0,006, il reste 0,0118 = 0,0393 pour mille.

Par conséquent, la dissolution de sel ammoniac attaque le verre autant que la porcelaine.

4. Influence d'une solution de carbonate de soude sur les vases en verre ou en porcelaine (§ 41, p. 69).

A l'eau distillée de 1 on ajouta 1/10 de carbonate de soude pur cristallisé.

a. 300 C.C. sursaturés d'acide chlorhydrique et évaporés à siccité dans un vase de platine, etc., donnèrent 0^{sr},0026 d'acide silicique = 0^{sr},0087 pour mille.

b. 300 C.C. chauffés pendant trois heures dans du verre à une douce ébullition en renouvelant l'eau évaporée, mais de façon toutefois à produire une certaine concentration, donnèrent, traités comme en a, 0^{sr},1376, et en retranchant les 0^{sr},0026 obtenus en a, il reste 0^{sr},135, soit 0,450 pour mille.

c. 300 C.C. traités comme en b, mais dans de la porcelaine, donnèrent 0,0099, et en retranchant les 0^{sr},0026 il reste 0,0073 = 0,0245 pour mille.

Par conséquent, le verre est fortement attaqué par la solution de carbonate de soude bouillante et la porcelaine l'est encore notablement.

5. Eau distillée dans des vases en verre (§ 56, 1).

42^{sr},41 d'eau distillée dans un ballon à long col avec un réfrigérant de Liebig, furent évaporés à siccité dans une capsule en platine; le résidu chauffé au rouge

pesait 0,0018, c'est-à-dire $\frac{1}{23561}$.

6. Sulfate de potasse et alcool (§ 68, a).

a. Pendant plusieurs jours on fit digérer à froid dans de l'alcool absolu du sulfate de potasse pur calciné, on agita souvent; le liquide filtré, étendu d'eau et additionné de chlorure de baryum, resta d'abord tout à fait clair et ne devint un peu opalin que bien plus tard. En évaporant à siccité il resta un très léger résidu, qui offrait cependant la réaction nette de l'acide sulfurique.

b. Le même sel traité de la même manière en ajoutant un peu d'acide sulfurique concentré et pur fournit un liquide filtré, qui évaporé dans le platine laissa un résidu net de sulfate de potasse fixe.

7. Action de la chaleur et de l'air sur le chlorure de potassium (§ 68, c.).

0^{gr},9727 de chlorure de potassium pur chauffés au rouge (mais non fondus) perdirent 0^{gr},0007, en les maintenant pendant 10 minutes au rouge sombre dans une capsule en platine ouverte; — pendant 10 nouvelles minutes et à la même température le poids resta le même. — Chauffé au rouge vif, presque jusqu'à la fusion, le sel perdit de nouveau 0^{gr},0009; — porté à la fusion complète, la perte fut de nouveau de 0,0034. — Le poids du sel abandonné à l'air pendant 18 heures n'augmenta pas du tout.

8. Solubilité du chlorure double de platine et de potassium dans l'alcool (§ 68, d).

a. En l'absence d'acide chlorhydrique libre.

α. Pendant 6 jours et en agitant fréquemment, on laissa digérer à 15 ou 20° dans un flacon fermé et avec de l'alcool à 97,5 pour 100 du chlorure double de platine et de potassium récemment précipité et tout à fait pur. — 72^{gr},5 du liquide filtré, évaporés dans une capsule en platine, laissèrent 0^{gr},0060 de résidu séché à 100°. Donc 1 partie de chlorure double se dissout dans 12083 parties d'alcool à 97,5 pour 100.

β. La même expérience fut répétée avec de l'alcool à 76 pour 100. Le liquide n'était pour ainsi dire pas coloré. Pendant l'évaporation il noircit un peu et dès lors le résidu fut dosé sous forme de platine. — 75^{gr},5 donnèrent 0^{gr},0080 de platine, soit 0^{gr},020 de sel double. — Donc 1 partie de sel se dissout dans 7375 parties d'alcool à 76 pour 100.

γ. Le même essai fut repris avec de l'alcool à 55 pour 100. Le liquide filtré était visiblement jaune. 65^{gr},2 de liquide laissèrent 0^{gr},0241 de platine, soit 0^{gr},060 de sel double. Par conséquent 1 partie de chlorure double de platine et de potassium se dissout dans 1053 parties d'alcool à 55 pour 100.

b. En présence d'acide chlorhydrique libre.

On fit digérer du chlorure double récemment précipité avec de l'alcool à 76 pour 100 additionné d'un peu d'acide chlorhydrique. — 67 grammes de la solution (colorée en jaune) donnèrent 0^{gr},0146 de platine ou 0^{gr},0365 de sel double. Donc 1 partie de ce dernier se dissout dans 1835 parties d'alcool acidulé par l'acide chlorhydrique.

9. Sulfate de soude et alcool (§ 69, a).

Des expériences analogues à celles du n° 6, faites avec du sulfate de soude anhydre et pur montrèrent que ce sel se comporte absolument comme le sulfate de potasse avec l'alcool pur ou additionné d'acide sulfurique.

10. Sulfate de soude calciné abandonné à l'air (§ 69, a).

2^{sr},5169 de sulfate de soude anhydre abandonnés quelques minutes à l'air dans un verre de montre non couvert et pendant une chaude journée d'été ne changèrent pas de poids, — au bout de 5 heures, ils pesaient 0^{sr},0061 de plus.

11. Expériences avec l'azotate de soude (§ 39, b).

a. 4^{sr},5479 d'azotate de soude pur fondu, abandonnés 24 heures à l'air (en avril, par un beau temps), augmentèrent de 0^{sr},0006.

b. 4^{sr},5479 d'azotate de soude pur furent dissous avec de l'eau dans une capsule en platine, on y ajouta de l'acide azotique pur et on évapora avec précaution au bain-marie, puis on chauffa jusqu'à ce que la masse commençât à fondre au fond du vase. Après refroidissement, le contenu de la capsule pesait 4^{sr},5503. — On chauffa de nouveau à fusion complète, le poids fut alors de 4^{sr},5474.

12. Action de l'air sur le chlorure de sodium (§ 69, c).

4^{sr},5281 de chlorure de sodium chimiquement pur, chauffés modérément au rouge (mais non fondus) et refroidis à côté d'acide sulfurique, augmentèrent de 0^{sr},0009 après une exposition à l'air (un peu humide) pendant 3/4 d'heure.

13. Action de la chaleur rouge sur le chlorure de sodium seul ou mélangé à du sel ammoniac (§ 69, c).

4^{sr},3281 de chlorure de sodium chimiquement pur furent dissous dans l'eau dans une capsule en platine de moyenne grandeur; on y ajouta du sel ammoniac pur, on évapora et on chauffa modérément jusqu'à ce qu'il ne se dégagât plus de vapeurs apparentes de sel ammoniac. Le poids fut de 4,3334. En chauffant au rouge encore pendant 2 minutes, le poids fut de 4,3314. En maintenant quelque temps au rouge, on trouva 4,3275. — En maintenant 2 minutes au rouge blanc (on voyait se dégager des vapeurs blanches), le sel pesait 4^{sr},3249.

14. Action de l'air et de la chaleur rouge sur le carbonate de soude (§ 69, d).

2^{sr},1061 de carbonate de soude chimiquement pur, modérément calciné, furent abandonnés à l'air dans une capsule de platine ouverte, un jour du mois de juillet, pendant un temps couvert : au bout de 10 minutes, le poids était de 2^{sr},1078, au bout d'une heure de 2^{sr},1113, après 5 heures de 2^{sr},1257.

1^{sr},4212 de carbonate de soude chimiquement pur, légèrement calciné, furent chauffés au rouge pendant 5 minutes dans un creuset de platine fermé; on n'alla pas jusqu'à la fusion. Le poids resta de 1,4212; — en chauffant un peu plus fort, au bout de 5 minutes, il y avait un commencement de fusion et le poids fut de 1,4202; — 5 minutes après, la fusion était complète et le sel pesait 1^{sr},4135.

15. Effet de l'évaporation et de la dessiccation sur le sel ammoniac (§ 70, a.).

0^{sr},5625 de sel ammoniac pur et tout à fait sec furent dissous dans l'eau dans une capsule en platine; on évapora à siccité et on dessécha complètement. Le

pois fut de 0,5622 (rapport au poids primitif 100 : 99,94); en maintenant 1/4 d'heure de plus au bain-marie, il pesait 0,5612 (100 : 99,97); 1/4 d'heure de plus encore à la température du bain-marie le poids fut de 0,5608 (100 : 99,69).

16. Solubilité du chlorure double de platine et d'ammonium dans l'alcool (§ 70, b).

a. En l'absence d'acide chlorhydrique libre.

α. Du chlorure double de platine et d'ammonium tout à fait pur, récemment précipité, fut abandonné 6 jours dans de l'alcool à 97,5 pour 100 et agité de temps en temps dans un vase fermé, à la température de 15° à 20°.

74^{gr},3 du liquide filtré tout à fait incolore, évaporés dans une capsule en platine, laissèrent après calcination un résidu de platine pesant 0^{gr},1002, correspondant à 0,0028 de sel double. — 1 partie de celui-ci se dissout donc dans 26 535 parties d'alcool à 97,5 degrés.

β. La même expérience fut répétée avec de l'alcool à 76 pour 100 : le liquide avait une coloration jaune très apparente.

81^{gr},75 laissèrent 0^{gr},0257 de platine = 0,0584 de sel double. Ainsi 1 partie de sel double se dissout dans 1406 parties d'alcool à 76 pour 100.

γ. Le même essai fait avec de l'alcool à 55 degrés donna un liquide nettement jaune. Il noircit par évaporation et 56^{gr},5 abandonnèrent 0^{gr},0364 de platine = 0,08272 de sel double; donc 1 partie de sel exige seulement 665 parties d'alcool à 55 degrés.

b. En présence d'acide chlorhydrique.

L'expérience β fut recommencée en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique à l'alcool. — 76^{gr},5 de liquide abandonnèrent 0^{gr},0501 de platine = 0^{gr},1139 de sel double. Donc 672 parties d'alcool acidulé d'acide chlorhydrique dissolvent 1 partie de sel double de platine et d'ammonium.

17. Solubilité du carbonate de baryte dans l'eau (§ 71, b).

a. *A froid.* On fit digérer pendant 5 jours en agitant fréquemment avec de l'eau à 10 ou 20° du BaO,CO² tout à fait pur, récemment précipité; le liquide filtré était immédiatement troublé par l'acide sulfurique et ne l'était qu'après quelque temps par l'ammoniaque. 84^{gr},82 de la solution donnèrent 0,0060 de BaO,CO². Donc 1 partie de sel se dissout dans 14 137 parties d'eau.

b. *A chaud.* Le même carbonate de baryte maintenu pendant 10 minutes en ébullition dans l'eau donna un liquide filtré, qui offrit les mêmes réactions que dans le traitement par l'eau froide; il resta parfaitement limpide par le refroidissement. 84^{gr},82 de la dissolution chaude abandonnèrent par évaporation 0^{gr},0055. — Donc 1 partie de sel se dissout dans 15 421 parties d'eau bouillante.

18. Solubilité du carbonate de baryte dans l'eau qui contient de l'ammoniaque et du carbonate d'ammonium (§ 71, b).

Une dissolution de chlorure de baryum chimiquement pur fut additionnée d'un excès de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque, on chauffa légèrement et on laissa reposer 12 heures. — Le liquide filtré resta parfaitement clair avec l'acide sulfurique; ce ne fut qu'au bout d'un temps assez long qu'on obtint un précipité à peine visible. 84^{gr},820 du liquide évaporés laissèrent un résidu qui pesait 0^{gr},0006

après une légère calcination. Donc 1 partie de sel se dissout dans 141 000 parties de liquide.

19. Solubilité du fluosiliciure de baryum dans l'eau (§ 71, c).

a. Pendant 4 jours et en agitant souvent on fit digérer dans de l'eau du fluosiliciure de baryum parfaitement lavé et récemment précipité. — Le liquide filtré se troubla immédiatement par l'acide sulfurique; avec la dissolution de gypse le trouble ne fut apparent qu'au bout de 1 à 2 heures et il se forma un précipité en laissant reposer assez longtemps. 84^{er},82 du liquide laissèrent un résidu de 0^{er},0223 bien desséché. 1 partie de sel se dissout d'après cela dans 3802 parties d'eau.

b. Du fluosiliciure de baryum d'une autre préparation, récemment précipité, fut chauffé à l'ébullition avec de l'eau, puis on laissa refroidir (ce qui détermina la précipitation du sel dissous). Le liquide, laissé assez longtemps en contact avec le dépôt produit par le refroidissement, donna avec la solution de gypse les mêmes réactions qu'en a. 84^{er},82 abandonnèrent 0,0250. — 1 partie de sel était donc dissoute dans 3392 parties d'eau.

20. Solubilité du fluosiliciure de baryum dans l'eau contenant de l'acide chlorhydrique (§ 71, c).

a. Pendant trois semaines on laissa digérer, en agitant de temps en temps, dans de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, du fluosiliciure de baryum récemment précipité. Le liquide filtré donna avec l'acide sulfurique un précipité assez fort. 84^{er},82 du liquide abandonnèrent 0^{er},1155 de résidu parfaitement desséché. En en déduisant le poids correspondant de fluosiliciure de baryum, on voit que 1 partie de sel se dissout dans 753 parties du liquide acide.

b. On fit bouillir du fluosiliciure récemment précipité avec de l'eau renfermant un peu d'acide chlorhydrique. 84^{er},82 du liquide filtré refroidi à 12° donnèrent 0^{er},1522 de résidu; rapport de 1 à 640.

N. B. La dissolution dans l'acide chlorhydrique n'a pas lieu sans décomposition, car même après la calcination le résidu renferme beaucoup de chlorure de baryum.

21. Solubilité du sulfate de strontiane dans l'eau (§ 72, a).

a. A 14° C. — Pendant 4 jours on fit digérer dans de l'eau à la température ordinaire du sulfate de strontiane récemment préparé. 84^{er},82 du liquide abandonnèrent 0^{er},0123 de sulfate de strontiane; donc 1 partie de SrO,SO³ se dissout dans 6895 parties d'eau.

b. A 100° C. — 84^{er},82 d'une dissolution préparée en faisant bouillir avec de l'eau du sulfate de strontiane récemment précipité donnèrent 0^{er},0088 de résidu; donc 1 partie de SrO,SO³ se dissout dans 9638 parties d'eau bouillante.

22. Solubilité du sulfate de strontiane dans l'eau contenant de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique (§ 72, a).

a. 84^{er},82 d'une solution préparée par une digestion de 3 jours laissèrent 0^{er},0077 de SrO,SO³.

b. 42^{er},41 d'une solution préparée par une digestion de 4 jours donnèrent 0^{er},0056 de SrO,SO³.

c. Du carbonate de strontiane pur fut dissous dans un excès d'acide chlorhydrique ; la solution fut précipitée par un excès d'acide sulfurique et abandonnée pendant 15 jours dans un lieu frais. 84^{gr},82 du liquide filtré fournirent 0^{gr},0066 de résidu.

Suivant a.	1 partie de SrO,SO ⁵	se dissout dans.	. . .	11016 parties
»	b.	»	»	11780 »
»	c.	»	»	12791 »
Moyenne. . . .				11862 parties.

23. Solubilité du sulfate de strontiane dans les acides azotique, chlorhydrique et acétique étendus (§ 72, a).

a. On fit digérer pendant deux jours du sulfate de strontiane récemment précipité avec de l'acide azotique à 4,8 pour 100. 150 grammes du liquide filtré laissèrent 0^{gr}, 5451 de résidu, donc 1 partie de sel pour 435 parties de liquide. Dans une seconde expérience le rapport fut 1 : 429 ; en moyenne 1 : 432.

b. On fit digérer pendant deux jours et à froid avec de l'acide chlorhydrique à 8,7 pour 100 ; 100 gram. laissèrent 0,2115 ; une seconde fois 100 gram. donnèrent 0,210 ; donc en moyenne 1 partie de sulfate de strontiane se dissout dans 474 parties d'acide chlorhydrique à 8,5 pour 100.

c. On fit digérer pendant 2 jours avec de l'acide acétique à 15,6 pour 100. 100 gram. donnèrent 0,0126, — 0,0129. 1 partie de sulfate de strontiane se dissout en moyenne dans 7845 parties de cet acide acétique.

24. Solubilité du carbonate de strontiane dans l'eau (§ 72, b).

On fit digérer dans de l'eau distillée pendant plusieurs jours à froid et en agitant du SrO,CO² parfaitement lavé, récemment précipité. 84,820 parties du liquide filtré donnèrent par évaporation un résidu calciné pesant 0,0047. 1 partie de sel se dissout donc dans 18 045 parties d'eau.

25. Solubilité du carbonate de strontiane dans l'eau renfermant de l'ammoniaque et du carbonate d'ammonium (§ 72, b).

Une portion du carbonate de strontiane du n° 24 fut mise en digestion comme au n° 24 avec le liquide en question. 84^{gr},82 du liquide donnèrent un résidu de 0^{gr},0015 de SrO,CO² ; donc 1 partie du sel exige 56 545 parties de liquide alcalin.

Si l'on précipite une solution de chlorure de strontiane par le carbonate d'ammonium et l'ammoniaque suivant le § 102, 2. a, le liquide filtré additionné d'alcool n'est pas troublé par l'acide sulfurique.

26. Solubilité de CaO,CO² dans l'eau froide, dans l'eau bouillante et dans l'eau qui contient de l'ammoniaque et du carbonate d'ammonium (§ 73, b).

Une dissolution pure et étendue de chlorure de calcium fut précipitée par le carbonate d'ammonium et l'ammoniaque ; on laissa reposer 24 heures, puis on filtra. 84^{gr},83 abandonnèrent 0^{gr},0013 de CaO,CO². Donc 1 partie de sel s'est dissoute dans 65 246 parties du liquide.

27. Effet sur CaO, CO^2 de la calcination dans un creuset de platine (§ 73, b).

0^r,7955 de carbonate de chaux tout à fait sec furent portés à une température successivement croissante, à la fin la plus élevée possible, sur une bonne lampe de *Berzélius*. Le creuset, petit et léger, était ouvert et incliné. Le résidu pesa : au bout du premier 1/4 d'heure, 0,6482, — au bout d'une 1/2 heure, 0,6256, — après 1 heure, 0,5927, — après 5/4 d'heure, le poids était le même. Cela correspond à 74,5 pour 100 de chaux (par le calcul on devrait avoir 56 pour 100). Ainsi tout l'acide carbonique était loin d'être chassé.

28. Composition de l'oxalate de chaux séché à 100° (§ 73, c).

0,8510 de carbonate de chaux pur, parfaitement desséché, dissous dans l'acide chlorhydrique, furent précipités par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammonium ; on trouva 1,2461 gr. d'oxalate de chaux, après dessiccation jusqu'à poids constant sur un filtre séché à 100°. Si l'on calcule d'après la formule $\text{CaO}, \text{C}^2\text{O}^3 + \text{Aq}$, le poids trouvé contient 0,4772 $\text{CaO} = 56,07$ pour 100 dans le carbonate de chaux. Le calcul donne 56 pour 100.

29. Action de l'air sur la chaux caustique récemment calcinée (§ 73, d).

0,5599 gr. de chaux caustique, obtenus par calcination d'oxalate de chaux au chalumeau à gaz ; pesaient, après 1 minute de séjour dans un creuset de platine couvert exposé dans la cage de la balance, 0,5599, — après 2 minutes 0,5605, — après 6 minutes 0,5609, — après 17 minutes 0,5625. — Le creuset de platine contenant la chaux caustique avait, avant la première pesée, été exposé pendant 15 minutes dans l'exsiccateur.

30. Action de l'air et de la chaleur rouge sur le sulfate de magnésie (§ 74, a.).

0^r,8135 de sulfate de magnésie anhydre, tout à fait pur, augmentèrent en 1/2 heure de 0^r, 004 dans un creuset couvert et par une belle journée du mois de juin ; — en 12 heures l'augmentation de poids fut de 0^r,067. — Dans un creuset ouvert, on ne pût pas faire l'expérience exactement, parce que l'accroissement de poids était en quelque sorte continu.

0^r,8135 exposés assez longtemps au rouge très faible ne changèrent pas de poids ; en chauffant au rouge vif pendant 5 minutes, il y eut une perte de 0^r,0075. Dans ce cas, la dissolution aqueuse du résidu n'est pas limpide. — Environ 0^r,2 de sulfate de magnésie pur furent exposés 15 à 20 minutes, dans un petit creuset en platine, à l'action d'un bon chalumeau à gaz : ils donnèrent avec l'acide chlorhydrique une dissolution dans laquelle le chlorure de baryum ne produisit pas le moindre trouble.

31. Solubilité dans l'eau du phosphate basique ammoniacomagnésien (§ 74, b).

a. On fit digérer pendant 2 1/2 heures, dans de l'eau à 15° environ et en agitant fréquemment, du phosphate ammoniacomagnésien récemment précipité et complètement lavé avec de l'eau.

84 ^{er} ,42 du liquide filtré donnèrent	0 ^{er} ,0047
de pyrophosphate de magnésie.	
b. Le même précipité fut traité de même pendant trois fois 24 heures.	
84 ^{er} ,82 du liquide fournirent	0 ^{er} ,0045
	Moyenne 0 ^{er} ,0045

ce qui correspond à 0,00552 de sel double anhydre. Par conséquent 1 partie de celui-ci se dissout dans 15 293 parties d'eau pure.

La dissolution saturée froide, additionnée d'ammoniaque, fournit au bout de peu de temps un précipité cristallin très net; — avec le phosphate de soude elle resta limpide et au bout de deux jours il n'y avait pas trace de précipité; — le phosphate de soude et l'ammoniaque produisirent le même effet que l'ammoniaque seule.

52. Action de l'ammoniaque sur la solution acide de pyrophosphate de magnésic (§ 74, c).

0^{er},3985 de pyrophosphate de magnésie furent traités pendant plusieurs heures et à chaud par de l'acide sulfurique concentré, qui n'agit pas d'une manière sensible. Le précipité ne put être dissous que par l'addition d'un peu d'eau. Le liquide, chauffé assez longtemps, donna un précipité cristallin avec l'ammoniaque en excès. Au bout de 18 heures, on filtra et on obtint 0^{er},3805 de pyrophosphate de magnésic, c'est-à-dire 95,48 pour 100. Le phosphate de soude produisit dans le liquide filtré un léger précipité fournissant 0^{er},0150 de pyrophosphate, c'est-à-dire 3,76 pour 100.

0^{er},3565 de pyrophosphate de magnésie furent dissous dans 5 grammes d'acide azotique de densité 1,200; on chauffa, on étendit d'eau et on précipita par l'ammoniaque. On retrouva 0^{er},3485 de pyrophosphate, soit 98,42 pour 100. — 0^{er},4975 furent traités de même par 7^{er},6 du même acide. On retrouva 0^{er},4935, soit 99,19 pour 100.

Par conséquent, lorsqu'on fait agir l'acide azotique sur le pyrophosphate de magnésie dans la proportion de :

1 p. de sel pour 9 p. d'acide, on retrouve	98,42 pour 100	: perte	1,58
1 » 15 » » »	99,19 » » »		0,81
1 » 20 » » »	98,19 » » »		1,21

33. Solubilité de la magnésie pure dans l'eau (§ 74, d).

a. A froid.

Du sulfate de magnésie tout à fait pur, parfaitement cristallisé, fut dissous dans l'eau; la dissolution fut précipitée par l'ammoniaque caustique et le carbonate d'ammonium; le précipité, lavé le plus complètement possible (malgré cela il renfermait toujours des traces d'acide sulfurique), fut dissous dans l'acide azotique pur en évitant d'en mettre un excès, puis de nouveau précipité par l'ammoniaque pure et le carbonate d'ammonium, et on lava complètement. — Le carbonate basique de magnésie obtenu ainsi tout à fait pur fut calciné dans un creuset de platine jusqu'à ce que le poids fût absolument constant, puis mis en digestion pendant 24 heures, en agitant de temps en temps, dans de l'eau distillée, qui ne laissait aucun résidu fixe par évaporation et ne renfermait pas de trace de chlore.

α . 84^{er},82, évaporés avec précaution dans une capsule de platine, donnèrent 0^{er},0015 de résidu calciné; donc une partie de magnésic exige. 56 546 parties d'eau froide.

Ayant laissé de nouveau la magnésic 48 heures dans l'eau, on trouva que

β . 84^{er},82 donnèrent 0,0016; donc une partie exige. 55 012

γ . 84^{er},82 » 0,0015; » » 56 546

Soit en moyenne 55 568

La dissolution de magnésic préparée à froid a une réaction alcaline, faible il est vrai, mais cependant appréciable et que l'on reconnaît le mieux en y mettant de la teinture de tournesol faiblement rougie; du reste, on peut aussi la reconnaître avec du papier de tournesol à peine rougi ou du papier de curcuma ou de géorgine, pourvu qu'on ne laisse que peu de temps en contact avec le liquide.

La solution n'est troublée ni à froid, ni à l'ébullition, par les carbonates alcalins.

Elle reste également limpide avec le phosphate de soude; mais si l'on ajoute de l'ammoniaque, elle se trouble par l'agitation et il se dépose au bout de quelques heures un précipité appréciable de phosphate basique ammoniac-magnésien.

b. *A chaud.*

Si l'on fait bouillir de la magnésic pure avec de l'eau, on obtient une dissolution qui se comporte absolument comme celle faite à froid. Elle ne se trouble pas plus par le refroidissement que la dissolution faite à froid ne se trouble par la chaleur. — 84^{er},82 de solution faite à l'ébullition donnèrent 0^{er},0016 de MgO.

34. Solubilité de la magnésic pure dans les dissolutions de chlorure de potassium et de chlorure de sodium (§ 74, d).

Trois ballons de même grandeur furent préparés de la façon suivante :

1. Avec 1 gramme de chlorure de potassium pur, 200 C.C. d'eau et un peu de magnésic parfaitement pure et exempte de carbonate.

2. Avec 1 gramme de chlorure de sodium pur, 200 C.C. d'eau et un peu de magnésic pure.

3. Avec 200 C.C. d'eau et un peu de magnésic pure.

Le contenu des trois ballons fut porté et maintenu pendant 40 minutes à l'ébullition. Au bout de ce temps, on filtra les trois liquides et on ajouta dans chacun une même quantité d'un mélange de phosphate de soude, chlorure d'ammonium et ammoniaque. Au bout de 12 heures, il y avait dans 3 un précipité très faible, tandis que dans 1 et 2 il était fort appréciable.

35. Précipitation de l'alumine par l'ammoniaque, etc. (§ 75, a).

a. Si dans une dissolution neutre d'alumine ou d'alun on verse de l'ammoniaque, il se forme, comme on sait, un précipité gélatineux d'hydrate d'alumine. Si l'on augmente de plus en plus la quantité d'ammoniaque jusqu'à grand excès, le précipité diminue peu à peu, sans cependant disparaître tout à fait.

b. Si l'on verse une goutte d'une solution étendue d'alun dans beaucoup d'ammoniaque, on obtient par l'agitation une dissolution presque complètement limpide, mais cependant au bout de quelque temps de repos il dépose de légers flocons.

c. Si l'on filtre une dissolution d'alumine additionnée de beaucoup d'ammoniaque :

α . Et si l'on chauffe longtemps à l'ébullition le liquide filtré, il se dépose peu à peu des flocons d'alumine hydratée, à mesure que l'on chasse l'excès d'ammoniaque ;

β. Et si l'on ajoute au liquide filtré une solution de sel ammoniac, il se dépose bientôt une quantité notable d'alumine hydratée, de sorte qu'avec une proportion suffisante de sel ammoniac, toute l'alumine dissoute peut se séparer de nouveau;

γ. Et si l'on verse dans le liquide filtré du sesquicarbonate d'ammonium, on obtient les mêmes résultats qu'en β.;

δ. Et si l'on ajoute au liquide filtré une solution de chlorure de sodium ou de potassium, il ne se produit pas de précipité. Au bout de quelques jours, il se dépose de légers flocons (par suite de l'évaporation qui diminue la proportion d'ammoniaque).

d. Si l'on précipite une dissolution neutre d'alumine par le carbonate d'ammonium ou une dissolution fortement acidulée avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique, par de l'ammoniaque pure ou bien si l'on a une dissolution neutre et qu'outre l'ammoniaque on y verse une quantité suffisante de sel ammoniac, il ne se dissout pas d'alumine même avec un excès du précipitant, comme on le voit à ce que le liquide filtré reste parfaitement limpide même par une ébullition prolongée et par évaporation.

36. Précipitation de l'alumine par le sulfure d'ammonium

(§ 75, a).

(D'après les expériences de J. Fuchs.)

a. 50 C.C. d'une dissolution d'alun ammoniacal pur, renfermant 0^{gr},3039 d'alumine, furent additionnés de 30 C.C. d'eau et de 40 C.C. de sulfure d'ammonium; on filtra au bout de 10 minutes. Le précipité pesait 0^{gr},3825, après avoir été chauffé au rouge.

b. La même expérience répétée avec 100 C.C. d'eau donna 0,3759 d'alumine.

c. La même expérience répétée avec 200 C.C. d'eau donna 0,3642 d'alumine.

37. Précipitation de l'oxyde de chrome par l'ammoniaque

(§ 76, a).

On additionna d'ammoniaque en excès des dissolutions de chlorure de chrome et d'alun de chrome concentrées ou étendues, neutres ou acidulées avec de l'acide chlorhydrique. Après la filtration les liqueurs avaient toutes une couleur rouge, — en faisant bouillir avant de filtrer, tous les liquides étaient incolores, à la condition d'avoir maintenu l'ébullition pendant un temps assez long.

38. Solubilité du carbonate basique de zinc dans l'eau

(§ 77, a).

Du carbonate basique de zinc tout à fait pur, récemment précipité (à chaud) fut chauffé avec de l'eau distillée, puis laissé plusieurs semaines en digestion à froid en agitant fréquemment. La dissolution claire ne donna avec le sulfure d'ammonium aucun précipité, même après un temps assez long.

84^{gr},82 du liquide laissèrent 0^{gr},0014 d'oxyde de zinc, correspondant à 0^{gr},0019 de carbonate basique (qui renferme 74 pour 100 d'oxyde). Donc 1 partie se dissout dans 44 642 parties d'eau.

39. Effets du lavage sur le sulfure de zinc (§ 77, c).

Dans ces expériences, de même que dans celles des n^{os} 40 et 41, les sulfures métalliques furent obtenus avec les sels neutres par addition de sel ammoniac et de

sulfure d'ammonium jaune; on abandonnait le tout pendant 24 heures dans un ballon fermé, puis sur 6 filtres de même grandeur, placés à la suite les uns des autres, on décantait d'abord le liquide clair et on distribuait le précipité de façon qu'il y en eût autant dans chaque filtre. On commença aussitôt le lavage, qu'on continua sans interruption sur I avec de l'eau pure, sur II avec de l'eau contenant de l'acide sulfhydrique, sur III avec de l'eau additionnée de sulfure d'ammonium, sur IV avec de l'eau contenant du chlorure d'ammonium, sur V avec de l'eau contenant d'abord de l'acide sulfhydrique et du sel ammoniac, puis à la fin de l'acide sulfhydrique seul, enfin sur VI avec de l'eau contenant d'abord du sulfure d'ammonium et du sel ammoniac et à la fin rien que du sulfure.

Les liqueurs filtrées étaient d'abord limpides et incolores. Dans le lavage, les trois premiers liquides passaient troubles, II le plus et III le moins; les trois derniers étaient parfaitement limpides. L'addition du sulfure d'ammonium ne changea pas les liquides: les trois premiers ne furent pas plus troublés, les trois derniers restèrent limpides. Le sel ammoniac est donc avantageux; on le déplace ensuite par de l'eau contenant du sulfure d'ammonium.

40. Effets du lavage sur le sulfure de manganèse (§ 78, e).

Les liquides filtrés, préparés comme au n° 39, étaient parfaitement clairs et incolores. Le lavage ayant été prolongé quelque temps, I fut incolore, légèrement opalin, II trouble blanchâtre, III trouble jaunâtre, IV incolore un peu trouble, V faiblement jaunâtre, presque limpide, VI limpide et jaunâtre. Il est donc nécessaire que l'eau de lavage renferme d'abord du sel ammoniac pour qu'elle reste limpide; — il ne faut pas non plus se dispenser d'ajouter du sulfure d'ammonium.

41. Effets du lavage sur le sulfure de nickel (et sur ceux de cobalt et de fer) (§ 79, c.).

Dans les expériences effectuées avec le sulfure de nickel, comme dans le n° 39, on mit de côté les liquides filtrés limpides et on opéra des lavages. I, II et III passèrent troubles; IV, V et VI donnèrent des eaux de lavage limpides. Le lavage terminé, I était incolore et limpide, mais devint brun par addition de sulfure d'ammonium; II était noirâtre et clair et resta tel malgré l'addition de sulfure; III était jaune sale et limpide et ne fut pas changé par le sulfure; IV semblait incolore et limpide, mais fut rendu noirâtre et perdit sa transparence par addition de sulfure; V était faiblement opalin, brunît par le sulfure et redevint limpide; VI était un peu brun, et opalin, et parut jaune pur et limpide par addition de sulfure d'ammonium.

Les sulfures de cobalt et de fer se comportèrent tout à fait de même. On voit d'après cela que ces sulfures s'oxydent plus promptement par les eaux de lavage en présence du sel ammoniac que lorsque ce sel manque, excepté toutefois dans le cas où il y a du sulfure d'ammonium.

Le lavage avec de l'eau contenant du sulfure d'ammonium est donc nécessaire et l'addition préliminaire du sel ammoniac est bonne parce qu'on évite par là d'avoir un liquide filtré trouble.

42. Solubilité du carbonate de plomb (§ 83, a).

a. *Dans l'eau pure.* Pendant 8 jours et en agitant fréquemment on fit digérer dans de l'eau à une température moyenne le sel pur, parfaitement lavé et récemment préparé. — 8^{re}. 42 du liquide filtré, évaporés avec addition d'un peu d'acide,

sulfurique, donnèrent 0^{sr},0019 de sulfate de plomb, correspondant à 0,0067 de carbonate. Donc 1 partie de ce sel se dissout dans 50 551 parties d'eau. — Cette solution additionnée d'acide sulfhydrique resta parfaitement incolore, tellement qu'en la regardant dans un tube à essais suivant l'axe, on ne voyait pas la moindre coloration.

b. *Dans de l'eau contenant un peu d'acétate d'ammonium et en outre du carbonate d'ammonium et de l'ammoniaque.* Une dissolution très étendue d'acétate de plomb pur fut additionnée d'un excès de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque, un peu chauffée et abandonnée quelques jours. — 84^{sr},42 du liquide évaporés avec un peu d'acide sulfurique donnèrent 0^{sr},0041 de sulfate de plomb, qui équivalent à 0^{sr},0036 de carbonate. Donc 1 partie de ce sel exige 25 450 parties du dissolvant — Le liquide dans un tube à essais avec de l'acide sulfhydrique paraissait à peine coloré quand on regardait perpendiculairement à l'axe du tube, mais il était nettement brun dans la direction de la longueur. Au bout d'un long repos il se déposa des traces de sulfure de plomb.

c. *Dans de l'eau renfermant de l'azotate d'ammonium avec du carbonate d'ammonium et de l'ammoniaque caustique.* Une solution très étendue d'acétate de plomb fut additionnée d'acide azotique, puis de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque en excès, légèrement chauffée et abandonnée pendant 8 jours. — Le liquide filtré, traité par l'acide sulfhydrique, était à peine coloré vu de côté, mais il était nettement brun quand on le regardait suivant la longueur du tube. La quantité de plomb dissous était certainement un peu plus forte qu'en b.

43. Solubilité de l'oxalate de plomb (§ 83, b).

Une dissolution étendue d'acétate de plomb fut précipitée par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammonium. On filtra après un long repos et le liquide offrit avec l'acide sulfhydrique les mêmes apparences que celui du n° 42, b, c'est-à-dire qu'il n'était faiblement brunâtre que lorsqu'on le regardait dans l'axe du tube. — La même chose eut lieu dans une seconde expérience avec addition d'azotate d'ammonium.

44. Solubilité du sulfate de plomb dans l'eau pure (§ 83, d.).

Du sulfate de plomb parfaitement pur et encore humide fut mis en digestion dans de l'eau distillée, puis abandonné et agité de temps en temps pendant 5 jours à une température de 10° à 15°. 84^{sr},82 du liquide filtré à 11° donnèrent 0^{sr},0037 de sulfate de plomb; donc 1 partie de sel se dissout dans 22 811 parties d'eau pure à 11°.

Avec l'acide sulfhydrique la dissolution est à peine brune quand on la regarde transversalement au tube, mais vue dans la longueur elle est nettement colorée en brun.

45. Solubilité du sulfate de plomb dans l'eau contenant de l'acide sulfurique (§ 83, d).

Dans une dissolution très étendue d'acétate de plomb on versa un excès d'acide sulfurique pur étendu, on chauffa légèrement et on laissa le précipité se déposer pendant quelques jours. 80^{sr},31 du liquide abandonnèrent 0^{sr},0022 de sulfate de plomb; donc 1 partie de sel exige 36 504 parties de dissolvant. Cette dissolution traitée par l'acide sulfhydrique resta incolore, c'est à peine si elle était un peu brunâtre quand on la regardait suivant la longueur du tube.

46. Solubilité du sulfate de plomb dans de l'eau contenant des sels ammoniacaux et de l'acide sulfurique libre (§ 83, d).

Une solution très étendue d'acétate de plomb fut additionnée d'une assez forte proportion d'azotate d'ammonium, puis d'un excès d'acide sulfurique. Le liquide, filtré au bout de quelques jours, parut tout à fait indifférent à l'action de l'acide sulfhydrique, il ne se colora pas plus que l'eau pure.

47. Action de la chaleur rouge sur le sulfate de plomb (§ 83, d).

Dans leur travail sur la détermination de l'équivalent du soufre, *Erdmann et Marchand* ont dit que le sulfate de plomb perdait un peu d'acide sulfurique au rouge. — Pour m'en assurer et reconnaître si le procédé de dosage du plomb à l'état de sulfate était par là entaché d'erreur, je chauffai, à la lampe à alcool à double courant d'air et au rouge le plus vif, 2^{gr},2151 de sulfate de plomb absolument pur. Je ne pus remarquer la moindre perte de poids : elle n'atteignit jamais 0^{gr},0001.

48. Effet de la dessiccation à 100° sur le sulfure de plomb (§ 83, f).

Du sulfure de plomb, obtenu en précipitant de l'acétate de plomb par l'acide sulfhydrique, fut après dessiccation maintenu longtemps à 100° et pesé de temps en temps. Les nombres suivants montrent l'accroissement de poids dans 5 pesées successives :

I. 0,8154, II. 0,8164, III. 0,8513, IV. 0,8460, V. 0,864.

49. Action de l'eau sur le mercure à la température ordinaire et à la température de l'ébullition (§ 84, a).

Pour trouver comment le mercure perd de son poids pendant la dessiccation et quand on le fait bouillir avec de l'eau, et pour chercher la meilleure manière de le dessécher, je fis les expériences suivantes :

A 6^{gr},4418 de mercure parfaitement pur j'ajoutai dans un verre de montre de l'eau distillée, que j'enlevai ensuite par décantation, puis, autant que possible, je l'absorbai avec du papier à filtre et je pesai. Je trouvai maintenant 6^{gr},4412. Après avoir abandonné quelques heures à l'air, le poids fut 6^{gr},4411. — Je plaçai ces 6^{gr},4411 à la température de 17° sous une cloche en présence d'acide sulfurique. Au bout de 24 heures le poids n'avait pas changé. — Je versai le mercure dans un ballon avec beaucoup d'eau distillée et je fis bouillir fortement pendant un quart d'heure. Ensuite le mercure fut remis sur le verre de montre, essuyé parfaitement et desséché : il pesait 6^{gr},4402. — Comme je remarquai qu'un peu de mercure avait été enlevé par les filaments du papier, je recommençai la même expérience avec ces 6^{gr},4402. — Après une ébullition d'un quart d'heure avec de l'eau il y eut une perte de 0^{gr},0004. Les 6^{gr},4398 restant, abandonnés pendant 6 jours à l'air pendant les fortes chaleurs de l'été, ne perdirent que 0^{gr},0005.

50. Action de la chaleur rouge sur l'oxyde de cuivre
(§ 85, b).

De l'oxyde de cuivre pur (préparé avec l'azotate) fut chauffé au rouge dans un creuset de platine, puis refroidi en présence d'acide sulfurique. — Il pesait 3^{gr},5420. — On le maintint 5 minutes sur la lampe de Berzélius à la plus haute température possible, puis on le pesa de nouveau : il n'y avait pas de changement ; l'essai répété encore 5 minutes donna exactement le même résultat.

51. Action de l'air sur l'oxyde de cuivre (§ 85, b).

Un creuset de platine contenant 4^{gr},5921 de bioxyde de cuivre (obtenu avec l'azotate) chauffé au rouge faible fut abandonné pendant 10 minutes avec son couvercle (dans une chambre chaude en hiver). Au bout de ce temps le contenu pesait 4^{gr},5939.

Puis cet oxyde fut chauffé aussi fort que possible sur la lampe à alcool. — En abandonnant le creuset fermé, il n'y avait pas de changement appréciable de poids au bout de 10 minutes ; après 24 heures il y avait une augmentation de 0^{gr},0056.

52. Effet de la dessiccation à 100° sur le sulfure de bismuth
(§ 86, g).

0^{gr},4558 de sulfure de bismuth préparé par voie humide furent placés dans un verre de montre sous l'exsiccateur et abandonnés à la température ordinaire.

Au bout de 5 heures, le poids était de 0^{gr},4270 ; au bout de 6 heures de 0^{gr},4258 et après 2 jours il n'avait pas changé.

0^{gr},5602 de ce sulfure de bismuth desséché pesèrent, après 10 minutes d'exposition à 100°, 0^{gr},5596 ; 1/2 heure après 0^{gr},5599 ; une nouvelle 1/2 heure après 0,5605, et au bout de 2 heures 0,5626. — Dans une autre expérience la dessiccation fut prolongée 4 jours et on remarqua un accroissement graduel de poids.

0^{gr},5081 de sulfure desséché sous l'exsiccateur furent chauffés dans une petite nacelle au milieu d'un courant d'acide carbonique. Après avoir élevé la température au rouge faible, le poids fut de 0,5002 ; après une seconde action de la chaleur, on trouva 0,4992. Il se volatilise donc une quantité appréciable de sulfure de bismuth quand on le calcine dans un courant d'acide carbonique.

53. Action de l'ammoniaque, etc., sur le sulfure de cadmium
(§ 87, c).

Du sulfure de cadmium pur, récemment précipité, fut mis en suspension dans l'eau.

a. A une partie on ajouta de l'ammoniac en excès, on fit digérer à froid, puis on filtra. — La dissolution, additionnée d'acide chlorhydrique, resta parfaitement limpide.

b. Une portion fut mise en digestion à chaud avec de l'ammoniac. La liqueur resta également limpide avec de l'acide chlorhydrique.

c. Une portion fut additionnée de cyanure de potassium et filtrée après une longue digestion. La liqueur resta limpide avec l'acide chlorhydrique.

d. A une portion on ajouta du sulfhydrate de sulfure d'ammonium, on fit digérer et on filtra. — Le liquide se troubla en blanc pur par addition d'acide

chlorhydrique. (J'ai fait cette expérience à propos d'une remarque de *Wackenroder* dans le Répertoire de pharmacie de *Buchner*, XLVI, 226.)

54. Effet de la dessiccation sur le sulfure d'antimoine précipité (§ 99, a).

0^{gr},4457 de trisulfure d'antimoine pur, obtenu par précipitation, desséchés à 100° jusqu'à ce que le poids soit constant, chauffés dans un courant d'acide carbonique jusqu'à devenir noirs, perdirent 0,0011 d'eau. — 0^{gr},2899 séchés sous l'exsiccateur perdirent à 100° 0^{gr},0007, et 0^{gr},1952 de ce sulfure séchés à 100° perdirent encore 0^{gr},0012 en les chauffant dans un courant d'acide carbonique jusqu'à ce que la couleur devienne noire. En chauffant davantage, jusqu'à ce qu'il commençât à se dégager des vapeurs de sulfure d'antimoine, la perte totale par rapport au sulfure séché à 100° fut de 0^{gr},0022. — En outre 0^{gr},1670 de matière séchée à 100° perdirent 0^{gr},0005, après avoir été chauffés dans un courant d'acide carbonique jusqu'au moment où la couleur devient noire.

55. Dosage de l'ammoniaque d'après le § 99, 3.

L'exactitude du dosage de l'ammoniaque par distillation a été démontrée, depuis la rédaction du § 99, par des expériences si nombreuses, qu'il est inutile de relater ici nos anciens essais.

56. Dosage de la baryte par précipitation avec le carbonate d'ammoniaque (§ 101, 2. a).

0^{gr},7553 de chlorure de baryum pur chauffé au rouge, précipités d'après le § 101, 2. a., donnent 0,7142 BaO,CO², contenant 0,554719 BaO = 73,44 pour 100 (100 parties BaCl devraient donner 73,59); on a donc 99,79 au lieu de 100.

57. Dosage de la baryte dans les sels organiques (§ 101, 2, b).

0^{gr},686 de paratartrate de baryte [2(BaO,Uv) + 5'.Aq], traités d'après le § 106, 2, b, donnent 0^{gr},408 de carbonate de baryte = 0,3169 BaO = 46,20 pour 100 (calculé 46,58 pour 100), c'est-à-dire 99,61 au lieu de 100.

58. Dosage de SrO à l'état de SrO,SO³ (§ 102, 1. a).

a. 1^{gr},2598 de SrCl dissous dans l'eau, précipités par un excès d'acide sulfurique (le précipité lavé avec de l'eau), donnent 1,4113 SrO,SO³ = 0,795408 SrO = 64,15 pour 100; le calcul donne 65,38 : donc 98,12 au lieu de 100.

b. 1^{gr},1510 SrO,CO² dissous dans un excès d'acide chlorhydrique, précipités par SO³ dans une dissolution assez étendue (le précipité lavé avec de l'eau), donnent 1,4024 SrO,SO³ = 0,79059 SrO = 68,68 pour 100, calculé 70,07, c'est-à-dire 98,02 au lieu de 100.

59. Dosage de la strontiane à l'état de SrO, SO_3 , avec la correction
(§ 102, 1. a.).

Le liquide filtré de l'expérience n° 58, b pesait 190^{sr},840. Comme, d'après les expériences du n° 22, 1 partie de sulfate de strontiane se dissout dans 11 862 parties d'eau contenant de l'acide sulfurique, les 190^{sr},840 d'eau dissolvent 0^{sr},0161 de sulfate. — L'eau de lavage pesait 65^{sr},610. — D'après le n° 21, 6895 parties d'eau dissolvent 1 partie de SrO, SO_3 , donc les 65^{sr},610 en dissolvent 0^{sr},0092.

Ajoutons à la quantité 1,4024 de SrO, SO_3 trouvée les poids 0,0161 et 0,0092 dissous, nous aurons en tout 1,4227, correspondant à 0,80465 SrO, c'est-à-dire 69,91 pour 100 dans SrO, CO_2 (calculé 70,07), donc 99,77 au lieu de 100.

60. Dosage de la strontiane à l'état de carbonate
(§ 102, 2.).

1,5104 de chlorure de strontium, précipités suivant le § 102, 2. a., donnent 1,2204 SrO, CO_2 contenant 0,8551831 SrO = 65,26 pour 100 (calculé 65,35); on obtient donc 99,82 au lieu de 100.

61. Dosage de la chaux à l'état de sulfate par précipitation
(§ 103, 1. a.).

(Pour les expériences des n°s 61 à 64 on employa du carbonate de chaux chimiquement pur, séché à l'air, dans une partie duquel on avait déterminé la quantité de carbonate de chaux anhydre, en chauffant avec beaucoup de précaution. 0^{sr},7647 donnèrent 0,7581, et ce poids fut constant en répétant plusieurs fois la calcination. D'après cela, le carbonate de chaux séché à l'air contenait 55,516 pour 100 de chaux.)

1^{sr},1860 de ce carbonate séché à l'air, dissous dans l'acide chlorhydrique et précipité suivant le § 103, 1. a. avec de l'acide sulfurique additionné d'alcool, donnèrent 1,5949 CaO, SO_3 , correspondant à 0,65598 CaO, c'est-à-dire 55,31 pour 100 (calculé 55,51); on a donc 99,64 au lieu de 100.

62. Dosage de la chaux à l'état de CaO, CO_2 , par précipitation par le carbonate d'ammonium et lavage avec de l'eau pure
(§ 103, 2. a.).

1,1457 du CaO, CO_2 séché à l'air (n° 61), dissous dans l'acide chlorhydrique et précipités comme il est dit, donnent 1^{sr},1245 de CaO, CO_2 anhydre, renfermant 0^{sr},629608 CaO = 55,05 pour 100 (calculé 55,51); on a donc 99,17 au lieu de 100.

63. Dosage de la chaux à l'état de CaO, CO_2 par précipitation avec l'oxalate d'ammonium dans une solution alcaline
(§ 103, 2. b. a.).

1,1754 de CaO, CO_2 , du n° 61, dissous dans l'acide chlorhydrique et traités suivant le § 103, 2. b. a., donnent 1,1652 CaO, CO_2 (sans réaction alcaline), contenant 0,651392 = 55,515 pour 100 CaO (calculé 55,516) et on obtient ici 99,99, au lieu de 100.

64. Dosage de la chaux à l'état d'oxalate dans une dissolution acide (§ 103, 2. b. β).

0,8570 du carbonate de chaux du n° 61 furent dissous dans l'acide chlorhydrique; la solution fut traitée suivant le § 103, 2. b. β et on obtint 0,8476 de CaO, CO^2 (sans réaction alcaline). Cela correspond à 0,474659 $\text{CaO} = 55,59$ pour 100 (calculé 55,51); donc on trouve 99,78 au lieu de 100.

65. Dosage volumétrique de la chaux précipitée à l'état d'oxalate (§ 103, 3, a et b).

Dans une même dissolution de chlorure de calcium, on dosa la chaux dans 10 C.C., deux fois par pesées (précipitation par l'oxalate d'ammonium et pesée du CaO, CO^2), deux fois alcalimétriquement et deux fois par précipitation avec l'oxalate d'ammonium et dosage de l'acide oxalique du précipité par le caméléon. Voici les résultats obtenus :

a. Par pesées.	b. Alcalimétriquement.	c. Avec le caméléon.
0,5617 CaO, CO^2	0,5614	0,5613
0,5620 »	0,5620	0,5620

66. Précipitation de l'acétate de zinc par l'acide sulfhydrique (§ 108, b).

a. Une dissolution d'acétate de zinc pur fut traitée par l'acide sulfhydrique gazeux en excès. Le liquide filtré après quelque temps de repos et additionné d'ammoniaque resta d'abord clair; au bout d'un temps assez long, il s'était formé quelques flocons à peine visibles.

b. La même chose se produisit avec un autre essai, auquel on avait ajouté assez d'acide acétique avant la précipitation par l'acide sulfhydrique.

67. Dosage du fer à l'état de sulfure (§ 113, 3).

10 C.C. d'une dissolution de perchlorure de fer précipités par l'ammoniaque donnèrent 0,1453 de peroxyde de fer = 0,10171 de fer.

10 C.C. précipités par l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium et traités suivant le § 113, 2. donnèrent 0,1596 de sulfure de fer = 0,10157 de fer.

10 C.C. donnèrent encore 0,1605 de sulfure = 0,1021 de fer.

68. Dosage du plomb à l'état de chromate (§ 116, 4).

Dans 1^{er}.0083 de nitrate de plomb pur on dosa la quantité de plomb à l'état de chromate suivant le § 116, 4. Le précipité fut rassemblé et séché à 100° sur un filtre pesé. Les 0^{er}.9871 qu'on trouva correspondent à 0,67833 d'oxyde de plomb ou 67,03 pour 100 dans l'azotate. Le calcul donne 67,4 pour 100.

0,9814 d'azotate de plomb donnèrent encore 0,9625 de chromate, soit 67,4 pour 100.

69. Dosage du cuivre par précipitation avec le zinc dans une capsule en platine (§ 119, 2, a).

50^{gr},8820 de sulfate de cuivre pur furent dissous dans 250 C.C. d'eau; 10 C.C. de cette solution contenaient donc 0^{gr},31587 de cuivre métallique.

a. 10 C.C. précipités par le zinc dans une capsule en platine donnèrent 0,3140 = 100,06 pour 100.

b. 10 nouveaux C.C. donnèrent 0,3158 = 100 pour 100.

70. Action de la chaleur rouge dans un courant d'hydrogène sur le cuivre précipité par le zinc (note de la page 280).

0^{gr},7961 de cuivre précipités en traitant par le zinc dans une capsule en platine une dissolution de sulfate acidulée avec de l'acide chlorhydrique, puis lavés avec de l'eau, de l'alcool, et bien desséchés, pesaient encore 0^{gr},7952, après avoir été chauffés au rouge pendant un quart d'heure dans un courant d'hydrogène.

71. Dosage du cuivre à l'état de sulfocyanure (§ 119, 3, b).

0^{gr},5965 de sulfate de cuivre pur, furent dissous dans peu d'eau, additionnés d'un excès d'acide sulfureux et précipités par le sulfocyanure de potassium. Le précipité bien lavé, séché à 100°, pesait 0^{gr},2893, correspondant à 0,1892CuO = 31,72 pour 100. Comme le sulfate de cuivre renferme 31,83 pour 100, on a obtenu 99,66 au lieu de 100.

72. Dosage du cuivre d'après la méthode de de Haen. (§ 119, 4, a).

10 C.C. d'une dissolution de sulfate de cuivre, contenant 0^{gr},0254 de cuivre métallique, sont additionnés d'iode de potassium, puis de 50 C.C. d'une dissolution d'acide sulfureux (dont 50 C.C., correspondent à 12,94 C.C. de la solution d'iode). On ajouta de l'empois d'amidon, puis la solution d'iode jusqu'à coloration bleue.

Il fallut :

- a. 4,09
- b. 3,95
- c. 4,06
- d. 3,95

Comme 100 C.C. de la solution d'iode renferment 0^{gr},58043 d'iode, on calcule les quantités de cuivre suivantes :

- a. 0,0256 au lieu de 0,0254
- b. 0,0260 » »
- c. 0,0257 » »
- d. 0,0260 » »

Une expérience faite avec 100 C.C. de la même solution de cuivre donna 0,2606 au lieu de 0,2540 de cuivre. — En ajoutant aux 10 C.C. de la solution de cuivre

de l'azotate d'ammonium et un peu d'acide chlorhydrique étendu il fallut, pour amener la couleur bleue, 3,5 et 3,4 C.C., au lieu de 4,00; la quantité d'iode mis en liberté est donc bien supérieure à celle qui correspond à l'oxyde de cuivre.

75. Action de la solution de cyanure de potassium sur la dissolution ammoniacale d'oxyde de cuivre (§ 119, 4. b.).

a. A 10 C.C. d'une dissolution de sulfate de cuivre, contenant 0^{sr},1 de sulfate, on ajouta de l'ammoniaque et de l'eau; on prépara ainsi plusieurs essais de 10 C.C. en ayant soin que la concentration fût toujours la même; puis on versa goutte à goutte une solution de cyanure de potassium jusqu'à disparition de la couleur bleue. Il fallut les quantités suivantes :

Dissol. de cuivre.	Ammoniaque.	Eau.	Solution de cyanure.
10 C.C.	4 C.C.	12	6,7
10 C.C.	8 C.C.	8	6,85
10 C.C.	16 C.C.	0	7,1

Les sels ammoniacaux neutres ont aussi de l'influence ainsi que le montrent les essais suivants, faits le lendemain avec les mêmes dissolutions.

Solution de cuivre.	Ammoniaque,	Eau, etc	Solution de cyanure.
10 C.C.	2 C.C.	14 C.C.	6,70
10 C.C.	2 C.C.	14 C.C.	7,40
		Solution de sel ammoniac (1 : 10)	
10 C.C.	6 C.C.	10 C.C.	7,00
		Eau 4 C.C. SO ^s dilué (1 : 5)	
10 C.C.	2 C.C.	8 C.C.	7,30
		AzH ³ O, AzO ^s (1 : 10) 6 C.C. Eau.	

b. On prépara plusieurs essais de 10 C.C. contenant 0^{sr},1 de sulfate de cuivre et auxquels on ajouta 10 C.C. d'une solution de sesquicarbonat d'ammonium (1 : 10) et tantôt de l'eau, tantôt des sels ammoniacaux neutres; puis en chauffant à 60° on versa la solution de cyanure de potassium jusqu'à décoloration.

Solution de cuivre.	Carb. d'amm.	Eau, etc.	Solution de CyK.
10 C.C.	10 C.C.	10 C.C. Eau	16,4
10 C.C.	10 C.C.	10 C.C. Eau	16,6
10 C.C.	10 C.C.	10 C.C.	16,9
		sulfate d'ammon. (1 : 10)	
10 C.C.	10 C.C.	10 C.C.	17,1
		sulfate d'ammon. (1 : 10)	

Solution de cuivre.	Carb. d'amm.	Eau, etc.	Solution de CyK.
10 C.C.	10 C.C.	10 C.C. azotate d'ammon. (1 : 10)	17,0
10 C.C.	10 C.C.	10 C.C. azotate d'ammon. (1 : 10)	17,1
10 C.C.	10 C.C.	10 C.C. chlorure d'ammon. (1 : 10)	17,1
10 C.C.	10 C.C.	10 C.C. chlorure d'ammon. (1 : 10)	17,1

L'addition de 2 gouttes d'une dissolution de ferrocyanure de potassium (1 : 20), comme le conseille *Fleck*, ne rend pas la fin de l'opération plus facile à saisir, parce que la solution colorée en rouge vers la fin devient d'un jaune de plus en plus faible par addition de cyanure de potassium et ne se décolore complètement, même avec un excès de cyanure, que lorsqu'on l'abandonne quelque temps au repos.

74. Précipitation du nitrate de bismuth par le carbonate d'ammonium (§ 120, 1, a).

Dans une solution de bismuth on versa de l'eau, puis du carbonate d'ammonium et de l'ammoniaque, et l'on filtra sans chauffer : le liquide se colora en brun noir foncé par addition d'acide sulfhydrique ; mais en chauffant presque à l'ébullition, avant de filtrer, le mélange trouble, le liquide ne se colora plus par l'acide sulfhydrique, et l'on vit à peine une teinte brunâtre en regardant suivant la longueur du tube à essais complètement rempli. La même chose a lieu aussi bien lorsque la solution de bismuth contient beaucoup d'acide azotique libre que lorsqu'elle en renferme peu.

75. Dosage de l'antimoine à l'état de sulfure (§ 125, 1).

0^{gr},559 d'émétique pur séché à l'air, traités suivant le § 125, 1, donnèrent 0^{gr},2902 de sulfure d'antimoine sec à 100°, qui correspondent à 0^{gr},2492 ou 44,58 pour 100 d'oxyde d'antimoine ; en chauffant jusqu'à coloration noire dans un courant d'acide carbonique, la perte calculée sur le tout fut de 0^{gr},0079 ; il reste donc 0^{gr},2823 de sulfure d'antimoine anhydre, soit 0^{gr},24245 ou 43,37 pour 100 d'oxyde d'antimoine. Comme l'émétique renferme 43,70 pour 100 d'oxyde d'antimoine, il en résulte qu'au lieu de 100 on trouve 102,01 par la simple dessiccation à 100° et 99,24 en séchant jusqu'à coloration noire.

76. Expériences relatives au dosage volumétrique de l'antimoine (§ 125, 3 a).

5^{gr},0822 d'émétique chimiquement pur furent dissous dans l'eau de façon à faire 250 C.C.

Des essais de 10 C.C. furent additionnés de quantités différentes d'une dissolution IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

de bicarbonate de soude saturée à froid et d'eau en proportions variées; après y avoir mis 2 C.C. d'une solution d'empois d'amidon, on y versa goutte à goutte une solution d'iode (100 C.C. = 0,53064 iode = 0,30501 SbO⁵), jusqu'à la réaction de l'iodure d'amidon.

1. Pour 10 C.C. de solution d'émétique additionnés de 5 C.C. de la solution de NaO,2CO², il fallut 29,9 C.C. de la solution d'iode pour qu'il se produisit une coloration rougeâtre, persistant quelques instants après agitation, et 30,1 C.C. pour la coloration bleue. Celle-ci disparut aussi au bout de quelque temps.

2. 10 C.C. de solution d'émétique + 10 C.C. de NaO,2CO². Première coloration rougeâtre, disparaissant aussitôt, avec 29,2 C.C.; avec 29,4 C.C. couleur bleue, qui disparaît au bout d'un quart d'heure.

3. 10 C.C. d'émétique + 20 C.C. de NaO,2CO². Coloration rouge avec 29,2 C.C.; avec 29,5 coloration bleue nette disparue au bout d'un quart d'heure.

4. 10 C.C. d'émétique + 20 C.C. de NaO,2CO² + 100 C.C. d'eau. Avec 29,2 C.C. première coloration rouge; avec 29,5 couleur bleue nette.

Les trois derniers essais donnent des résultats parfaitement concordants. Comme 29,5 C.C. d'iode correspondent à 0,08988 SbO⁵ qui sont contenus dans 0,20529 d'émétique, les deux derniers essais donnent 44,26 pour 100 d'oxyde d'antimoine dans l'émétique. La formule (Sb = 122) exige 43,70. — Si l'on prenait pour fin de l'opération la coloration rougeâtre qui persiste quelque temps même en agitant, il ne faudrait que 29,2 C.C. et on arriverait à la proportion plus exacte 43,81, d'oxyde dans l'émétique.

77. Action de la solution d'iode sur celle de carbonate de soude (§ 125, 3, a).

On fit usage d'une dissolution de carbonate de soude neutre, pur, ne renfermant aucune substance réductrice (*), qui contenait 5 grammes de sel anhydre dans 100 C.C. La solution d'iode renfermait 0^{re}.53064 d'iode dans 100 C.C. La température était de 19^o,5. — Dans chaque essai on ajouta 2 C.C. d'empois clair. On chercha :

a. Le point où se produisait la nuance bleue la plus faible.

b. Le point où le liquide paraissait aussi bleu que 50 C.C. d'eau additionnés de 2 C.C. d'empois et une goutte de solution d'iode.

	Solution de NaO,CO ² .	Eau.	Solution d'iode pour atteindre:	
			a	b.
1.	20 C.C.	0	0,2	0,4
2.	20 C.C.	60	0,55	0,8
3.	20 C.C.	120	0,8	1,2
4.	20 C.C.	280	1,7	2,2

Si l'on retranche de 1 une goutte, de 2 deux gouttes, de 3 0,1 C.C. et de 4 0,2 C.C. de solution d'iode, quantités nécessaires pour colorer en bleu l'eau pure seule, on voit qu'une même quantité de carbonate de soude empêche la formation de l'iodure d'amidon pour une quantité d'iode d'autant plus grande qu'il y a plus d'eau.

(*) On l'avait préparée avec du bicarbonate de soude parfaitement lavé. 20 C.C. étaient colorés en rouge par une goutte d'une dissolution étendue de caméléon, et la coloration persistait malgré l'addition d'un excès d'acide sulfurique étendu.

78. Action de la solution d'iode sur celle de bicarbonate de soude (§ 125, 5, a).

La dissolution était saturée à froid, exempte de carbonate neutre et de substances réductrices. Les essais furent faits comme au n° 77.

	Solution de NaO,2CO ² .	Eau.	Solution d'iode pour atteindre:	
			a	b.
1.	20 C.C.	0		1 goutte.
2.	20 C.C.	60	1 goutte	0,05 C.C.
3.	20 C.C.	120	0,05 C.C.	0,10
4.	20 C.C.	280	0,10	0,25

On voit par là que le bicarbonate de soude n'a pas d'influence sur la réaction de l'iodeure d'amidon.

79. Dosage de l'acide arsénieux avec la solution d'iode (§ 127, 5, 1).

2^{rs},5 d'acide arsénieux pur furent dissous avec du carbonate de soude pur. On ajouta au liquide de l'acide chlorhydrique, juste assez pour qu'il commence à dominer, et du tout on fit 220 C.C. — Tous les essais furent faits à 20°.

1. 10 C.C. de cette dissolution + 20 C.C. d'une solution saturée de bicarbonate de soude + 2 C.C. d'empois d'amidon exigèrent 49,05 C.C. d'une solution d'iode (100 C.C. — 0^{rs},53064 iode) pour arriver à la teinte rougeâtre passagère et 49,25 pour avoir la couleur bleue.

2. Même expérience que 1, seulement avec 250 C.C. d'eau. — Première coloration bleuâtre pâle avec 49,1 C.C., nettement bleue avec 49,25.

3. Même essai que 1, au lieu de 20 C.C. de bicarbonate de soude, 10 C.C. de carbonate neutre (1 : 20). Ce dernier sel était absolument pur et préparé avec du bicarbonate lavé. — Première nuance rougeâtre avec 49,25, bleue avec 49,32.

4. Comme 3, seulement 20 C.C. de carbonate neutre au lieu de 10. Couleur bleue avec 49,27,

5. Comme 4, + 250 C.C. eau. — Couleur bleue avec 49,3.

6. Comment 5. seulement 50 C.C. de carbonate neutre au lieu de 20. — Couleur bleue avec 49,46 C.C. d'iode.

Les résultats sont concordants. 49,0 C.C. de la solution d'iode suffisent donc pour transformer l'acide arsénieux en acide arsénique ; ils correspondent à 0^{rs} 1014 d'acide arsénieux, tandis qu'il y en a réellement 0^{rs},100 dans les 10 C.C. de la solution arsenicale.

80. Dosage de l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate de magnésie (§ 134, b. α).

1^{rs},9159 et 2^{rs},086 de phosphate de soude cristallisé et pur, traités suivant le § 134, b. α, donnèrent 0^{rs},5941 et 0^{rs},6494 de pyrophosphate de magnésie, ce qui indique dans le phosphate de soude 19,83 et 19,91 pour 100 d'acide phosphorique, au lieu de 19,85.

81. Dosage de l'acide phosphorique à l'état de phosphate d'urane (§ 134, c).

Une dissolution de phosphate de soude ordinaire pur, traitée suivant le § 134, b. α, donna dans 50 C.C. 0^{sr},3269 de pyrophosphate de magnésie, — donc 10 c.c. renferment 0^{sr},06982 d'acide phosphorique.

10 C.C. furent maintenant précipités, suivant le § 134, c, avec l'acétate d'urane. Le précipité calciné, traité par un peu d'acide azotique, calciné de nouveau, pesait 0^{sr},3478, ce qui correspond à 0^{sr},06954 d'acide phosphorique.

82. Dosage de l'acide sulfhydrique libre avec la solution d'iode (§ 148, I, a).

Ces essais avaient pour but de résoudre les questions suivantes :

- a. La quantité d'iode est-elle la même, quelle que soit la dilution du liquide ?
- b. La méthode est-elle réellement exacte, c'est-à-dire la réaction se fait-elle bien suivant l'équation $\text{SII} + \text{I} = \text{SII} + \text{S}$?

La dissolution d'acide sulfhydrique était dans un ballon fermé par un bouchon traversé par deux tubes ; l'un était un siphon fermé par une pince et un tube en caoutchouc ; l'autre était court, ouvert aux deux bouts et ne plongeait pas dans le liquide.

Question a.

α. On versa 50 C.C. environ de solution d'iode dans un flacon, on fit la tare, on laissa couler la solution sulfhydrique jusqu'à disparition de la couleur jaune, on pesa, on ajouta de l'empois, puis de la solution d'iode jusqu'à coloration bleue.

70^{sr},2 d'eau HS exigèrent 23,4 C.C. d'iode, donc 33,53 C.C. pour 100.

78^{sr},4 d'eau HS exigèrent 22,7 C.C. d'iode, donc 33,20 C.C. pour 100.

β. On opéra de même, mais en étendant avec de l'eau purgée d'air.

61^{sr},5 d'eau HS + 220 gram. d'eau exigèrent 20,7 C.C. d'iode : 33,65 C.C. pour 100.

52^{sr},4 d'eau HS + 400 gram. d'eau exigèrent 17,7 C.C. d'iode : 33,77 C.C. pour 100.

La dissolution d'iode contenait 0^{sr},00498 d'iode par centimètre cube. On peut regarder les résultats comme bons, d'autant plus qu'en augmentant la quantité d'eau, il faut nécessairement que la quantité d'iode soit un peu plus grande.

Question b.

En admettant dans α le rapport 100 : 33,2, il en résulte que 100 grammes d'eau sulfhydrique renfermaient 0^{sr},02215 de HS.

On fit alors couler immédiatement 175^{sr},6 de la même eau dans une solution chlorhydrique d'acide arsénieux, au bout de 24 heures on filtra le sulfure d'arsenic, qui fut séché à 100° et pesé. Il y en avait 0^{sr},0920, correspondant à 0^{sr},03814 HS ou 0,02197 pour 100.

La seconde question se résout donc aussi par l'affirmative.

85. La solution de chlorure de magnésium dissout de l'oxalate de chaux (§ 154, b.).

Si l'on ajoute à une solution de chlorure de magnésium un peu de chlorure de calcium, puis un peu d'oxalate d'ammonium, on n'a pas du tout de précipité : en augmentant légèrement la quantité d'oxalate d'ammonium, il n'y a d'abord pas de précipité, mais il s'en forme peu à peu un léger.

Mais si l'on verse un excès d'oxalate d'ammonium, toute la chaux se précipite, en entraînant toutefois de l'oxalate de magnésie. — Il en résulte que dans la séparation des deux bases, il faut de toute nécessité employer un excès d'oxalate d'ammonium, et en outre on doit s'attendre, en présence surtout d'une grande quantité de magnésie, à précipiter celle-ci avec la chaux, comme cela se voit sans aucun doute au n° 84.

84 Expériences relatives à la séparation de la chaux d'avec la magnésie (§ 154, 6).

On fit usage pour ces essais des dissolutions suivantes : Chlorure de calcium, 0 C.C. = 0,5618 CaO,CO², — chlorure de magnésium, 10 C.C. = 0,250 MgO, — chlorure d'ammonium (1 : 8), — ammoniacque caustique, à 10 pour 100 AzH³, — oxalate d'ammonium, 1 p. sel + 24 p. eau, — acide acétique renfermant 30 pour 100 AHO.

La précipitation eut lieu à la température ordinaire; — le précipité d'oxalate de chaux était séparé par filtration au bout de 24 heures.

a. Influence de la dilution :

α. 10 C.C. MgCl, 10 C.C. CaCl, ; 10 C.C. AzH⁴Cl, 4 gouttes AzH⁴O, 50 C.C. eau 20 C.C. AzH⁴O, O. On trouve 0,5705 CaO,CO².

β. Comme en α. 150 C.C. eau au lieu de 50 C.C. On trouve 0,5670 CaO,CO².

b. Influence de l'ammoniacque en excès.

Comme a, β. + 10 C.C. AzH⁴O. Trouvé 0^{er},5614 CaO,CO².

c. Influence d'un excès de sel ammoniac.

Comme a, β. + 10 C.C. AzH⁴Cl. Trouvé 0^{er},5652 CaO,CO².

d. Influence d'un excès de sel ammoniac et d'ammoniacque.

Comme a, β. + 30 C.C. AzH⁴Cl + 10 C.C. AzH⁴O. Trouvé 5,0613 CaO,CO².

e. Influence de l'acide acétique libre.

Comme a, β. — 4 gouttes AzH⁴O + 6 gouttes A. Trouvé 0,5594.

Influence d'un excès d'oxalate d'ammonium dans la dissolution faiblement alcaline.

Comme a, β. + 20 C.C. AzH⁴O. Trouvé 0,5644 CaO,CO².

§. Influence d'un excès d'oxalate d'ammonium dans la solution fortement alcaline.

Comme a, β. + 10 C.C. AzH⁴O + 20 C.C. AzH⁴O, O. Trouvé 0,5644 CaO,CO².

h. Influence de l'oxalate d'ammonium en excès en présence de beaucoup de AzH⁴Cl et AzH⁴O.

Comme a, β. + 10 C.C. AzH⁴O + 30 C.C. AzH⁴Cl + 20 C.C. AzH⁴O, O. Trouvé 0,5709.

i. Influence d'un excès d'oxalate d'ammonium dans la solution faiblement acidulée par A.

Comme a, β. — 4 gouttes AzH⁴O + 6 gouttes A + 20 C.C. AzH⁴O, O. Trouvé 0,5661.

Lorsqu'une dissolution renferme proportionnellement beaucoup de magnésie, on doit donc toujours à craindre qu'avec l'oxalate de chaux il ne se précipite de l'oxalate de magnésie ou de l'oxalate double ammoniac-magnésien.

Une seconde série d'expériences faites avec une solution d'oxalate de magnésie dans de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniacque en modifiant les conditions, et dont je ne rapporterai pas ici les détails, a montré également que lorsqu'on laisse

reposer longtemps il se dépose toujours de l'oxalate de magnésie ou de l'oxalate ammoniaco-magnésien, lorsque la proportion de magnésie est assez notable, et cela qu'on abandonne à froid ou à chaud.

Enfin, une troisième série d'expériences fut faite à propos de la séparation de la chaux et de la magnésie, d'après le § 154 (36), par double précipitation. Les dissolutions employées étaient les mêmes que plus haut, sauf celle de chlorure de magnésium qui renfermait 0^{gr},2182 de MgO dans 10 C.C.

10 C.C. CaCl, 50 C.C. MgCl, 20 C.C. AzH⁴Cl, 300 C.C. d'eau, 6 gouttes d'ammoniaque, un excès suffisant d'oxalate d'ammonium. Résultats obtenus : 0,5621 et 0,5652, en moyenne 0,5636 au lieu de 0,5618 CaO,CO²; en outre 0,6660 et 0,6489 MgO, en moyenne 0,6574 au lieu de 0,6546.

85. Sensibilité de diverses solutions métalliques par rapport à l'acide sulfhydrique (page 736).

On prit des essais de 500 C.C. d'une solution aqueuse d'acide sulfhydrique très étendue, contenant 0,003 SH sur 1000 parties, et on y ajouta :

- a. CuCl : coloration noirâtre.
- b. AsO³, dans HCl : précipité au bout de 12 heures, mais qui ne s'était pas encore déposé complètement au bout de ce temps.
- c. CdCl : au bout d'une heure, précipité floconneux.
- d. AgO, AzO⁵ : le liquide parut noirâtre; au bout de 12 heures, le précipité s'était complètement déposé.
- e. HgCy : le liquide parut noirâtre. Le précipité s'était déposé au bout de 12 heures.

86. Essai de dosage de l'acide sulfhydrique avec une solution de cadmium (page 736).

230^{gr},3 de l'eau sulfureuse, ayant servi aux expériences du n° 82 et qui dans 100 grammes renfermait 0,02215 H₂S, furent additionnés d'une dissolution de chlorure de cadmium en excès; on filtra au bout de 24 heures et le précipité séché à 100° pesait 0,2395. Si celui-ci était du sulfure de cadmium pur, il correspondrait à 0^{gr},0247 d'H₂S pour cent, et c'est trop. On fit détoner une partie du précipité avec du carbonate de soude et du salpêtre, et dans le résidu on reconnut nettement la réaction du chlore.

87. Dosage de l'acide carbonique dans l'eau de Seltz (page 750).

Dans l'eau de Seltz naturelle on dosa l'acide carbonique total en suivant exactement la méthode indiquée, page 750, 5. On obtint les résultats suivants :

1. Eau puisée à la partie supérieure du puits (à l'aide du siphon de la source et introduite dans des flacons contenant de l'hydrate de chaux et du chlorure de calcium) :

224,351 d'eau ont fourni 0,7640 CO² = 3,4184 p. 1000

221,246 » » 0,7654 » = 3,4040 »

2. Eau puisée au fond du puits (à l'aide de l'appareil représenté par la figure 186, p. 735) :

250,398 d'eau ont fourni $0,8654 \text{ CO}^2 = 3,460^{\circ}$ p. 1000
 290,044 » » $0,7952$ » = $3,4675$ »

88. Essais chlorométriques (§§ 233 et suiv.).

10 grammes de chlorure de chaux furent délayés dans un litre. Ce liquide servit aux expériences suivantes :

a. Essai suivant la méthode de Penot (p. 844). Résultats : 23,5 et 32,5 pour 100.

b. Essai avec le fer (p. 348 modification 1). 23,6 pour 100.

c. Essai d'après Bunsen (p. 846). Résultats 23,6 et 32,6 pour 100.

89. Dessiccation des manganèses (pages 895).

Quatre petits poêlons contenant chacun 8 grammes de manganèse à 53 pour 100 furent d'abord chauffés au bain-marie. Au bout de 3 heures, I. avait perdu $0^{\text{r}},145$, — au bout de 6 heures, II. $0^{\text{r}},15$, — au bout de 9 heures, III. $0^{\text{r}},15$, — au bout de 12 heures, IV. $0^{\text{r}},15$. Après avoir abandonné I. et II. simplement couverts pendant 12 heures, dans la salle, II. avait repris exactement son poids primitif ; à I. il ne manquait que $0^{\text{r}},01$.

Les quatre essais furent ensuite chauffés à 120° . Après le refroidissement, la perte de chacun était de 0,180, rapportée au poids primitif. En les abandonnant simplement couverts dans la chambre, I. et II. avaient repris au bout de 60 heures leur poids primitif en attirant l'humidité de l'air. III. et IV. furent chauffés pendant 2 heures à 150° : la perte de chacun fut de $0^{\text{r}},215$. On les abandonna dans la chambre, 72 heures après ils pesaient $0^{\text{r}},05$ de moins qu'au début. En admettant donc que toute l'eau hygroscopique soit de nouveau absorbée par la simple exposition à l'air, il résulte de ce qui précède qu'à la température de 150° il y a déjà un peu d'eau de combinaison qui se dégage, et dans les dessiccations il ne faut pas dépasser la température de 120° . (Exp. de Frésenius. *Dingler's polytech. Journ.*, CXXXV, 277.)

90. Action de l'eau bouillante sur l'hydrate de protoxyde de nickel (p. 906, note).

2 gr. de sulfate de protoxyde de nickel cristallisé furent dissous dans l'eau, puis on ajouta 2 à 3 gr. de chlorure de calcium et la solution fut introduite dans un excès de lessive de potasse bouillante étendue. Le précipité d'hydrate de protoxyde de nickel fut lavé à l'eau distillée bouillante d'abord par décantation et ensuite sur un filtre, jusqu'à ce que la dernière eau de lavage ne fut plus troublée par l'azotate d'argent. On enleva alors le filtre et l'eau de lavage et on lava à l'eau distillée bouillante, jusqu'à ce qu'on eût recueilli 1 litre d'eau de lavage. On évapora celle-ci à sec ; on traita le résidu avec une toute petite quantité d'acide chlorhydrique, on ajouta de l'ammoniaque en excès, on filtra le liquide qui paraissait à peine un peu bleuâtre, en acidifia par l'acide acétique et l'on précipita à l'ébullition par l'hydrogène sulfuré. On obtint une toute petite quantité de sulfure de nickel, qui transformé en sulfate de protoxyde anhydre donna 0,0005 gr. de ce dernier, correspondant à 0,00024 gr.

On enleva alors le filtre et l'eau de lavage et on lava de nouveau le précipité de protoxyde de nickel.

91. Dosage de l'argent dans le plomb argentifère
(p. 976).

a. 10 grammes de sulfure de plomb et 0^{gr},3 de sulfure d'argent furent traités suivant le § 259, 1, et dans le régule on dosa l'argent suivant la page 978,1. Poids du régule = 8,093, donnant 0^{gr},3458 de chlorure d'argent au lieu de 0,347.

b. 5 grammes de sulfure de plomb et 0^{gr},05 de sulfure d'argent donnèrent 4^{gr},025 de régule et 0^{gr},0562 de chlorure d'argent au lieu de 0,0578.

c. 10 grammes de sulfure de plomb et 0^{gr},01 de sulfure d'argent donnèrent 7^{gr},7384 de régule et 0^{gr},0106 de chlorure d'argent au lieu de 0^{gr},0115

TABLES POUR LE CALCUL DES ANALYSES

TABLE I

ÉQUIVALENTS DES CORPS SIMPLES CITÉS DANS L'OUVRAGE (*).

Aluminium....	Al...	13,75	(Dumas).
Antimoine.....	Sb...	122,00	(Dumas).
Argent.....	Ag...	107,93	(Stas).
Arsenic.....	As...	75,00	(Pelouze, Berzélius).
Azote.....	Az...	14,04	(Stas).
Baryum.....	Ba...	68,50	(Dumas).
Bismuth.....	Bi...	208,00	(Schneider).
Bore.....	Bo...	11,00	(Berzélius).
Brome.....	Br...	79,95	(Stas).
Cadmium.....	Cd ..	56,00	(C. de Hauer).
Cæsium.....	Cs...	133,00	(Johnson et Allen, Bunsen).
Calcium.....	Ca...	20,00	(Dumas, Erdmann et Marchand).
Carbone.....	C....	6,00	(Dumas, Erdmann et Marchand).
Chlore.....	Cl...	35,46	(Marignac, Stas).
Chrome.....	Cr...	26,24	(Berlin, Péligot).
Cobalt.....	Co...	29,50	(Rothoff, Dumas).
Cuivre.....	Cu...	31,70	(Erdmann et Marchand).

(*) La table précédente renferme les nombres équivalents qui étaient regardés comme les plus satisfaisants lors de la rédaction de la première partie (p. 1 à 575) de la sixième édition allemande de cet ouvrage. Mais comme depuis ce temps ces nombres ont été l'objet de nouveaux calculs et qu'on a aussi effectué de nouvelles déterminations, je donne dans la table II, indépendamment des nombres de la table I, les équivalents cités dans cet ouvrage tels qu'ils résultent des calculs de Clarke (*The constants of nature*. Part. V, Washington, Smithsonian Institution, 1880, — *Zeitschr. für anal. Chem.*, XXII, 302). Ceux-ci comme ceux-là se rapportent à l'oxygène égal 8 et sont par conséquent immédiatement comparables.

Pour montrer que les calculs de Clarke et ceux de Lothar Meyer et K. Seubert (*Die Atomgewichte der Elemente*, Leipzig, 1883, — *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXII, 659) ont fourni presque les mêmes résultats, je donne dans la table III les nombres obtenus par le premier et par les deux derniers. Ces nombres expriment les poids atomiques, ils se rapportent à l'hydrogène égal 1, en admettant 1 : 15,96 comme rapport entre l'atome de l'hydrogène et celui de l'oxygène, et, par conséquent, si l'on convertit les poids atomiques en poids équivalents, ils ne sont pas immédiatement comparables avec les nombres des tables I et II. — Enfin, dans la table IV je donnerai les poids équivalents, qui reposent sur des déterminations effectuées après la publication des calculs de Clarke et de Meyer et Seubert

Étain.....	Sn...	59,00	(Dumas)
Fer.....	Fe..	28,00	(Erdmann et Marchand).
Fluor.....	Fl..	19,00	(Louyet).
Hydrogène.....	H...	1,00	(Dumas).
Iode.....	I....	126,85	(Stas).
Lithium.....	Li..	7,02	(Stas).
Magnésium....	Mg...	12,00	(Marchand et Scheerer).
Manganèse....	Mn..	27,50	(de Hauer, Dumas).
Mercure.....	Hg...	100,00	(Erdmann et Marchand).
Molybdène....	Mo...	48,00	(Dumas, Debray).
Nickel.....	Ni...	29,50	(Rothoff, Marignac, Dumas).
Or.....	Au...	196,71	(Berzélius),
Oxygène.....	O....	8,00	
Palladium....	Pd..	53,29	(Berzélius).
Phosphore....	Ph..	31,00	(Schroëtter).
Platine.....	Pl..	98,59	(Berzélius).
Plomb.....	Pb...	105,50	(Berzélius, Dumas).
Potassium....	K....	39,13	(Stas).
Rubidium....	Rb..	85,40	(Bunsen, Piccard).
Sélénium....	Se...	39,5	(En moyenne : Berzélius, Sacc, Erdmann et Marchand).
Silicium.....	Si..	14,00	(Dumas).
Sodium.....	Na...	23,04	(Stas).
Soufre.....	S....	16,00	(Erdmann et Marchand),
Strontium....	Sr...	43,75	(Dumas).
Thallium....	Tl..	203,64	(Crookes).
Titane.....	Ti..	25,00	(Pierre).
Urane.....	Ur...	59,40	(Ebelmen).
Zinc.....	Zn...	32,53	(Alex. Erdmann).

TABLE II

COMPARAISON DES POIDS ÉQUIVALENTS DES CORPS SIMPLES

	Poids équivalents admis dans cet ouvrage 0 = 8	Poids équivalents d'après le calcul de Clarke (*) 0 = 8	
Aluminium...	15,75	15,537	
Antimoine...	122,00	120,231	D'après <i>Cooke jun. et Schneider.</i>
Argent.....	107,93	107,923	
Arsenic.....	75,00	75,090	
Azote.....	14,04	14,029	
Baryum.....	68,50	68,503	
Béryllium....	—	4,553	D'après <i>Nilson et Pettersson.</i>
Bismuth.....	208,00	208,001	D'après <i>Schneider.</i>
Bore.....	11,00	10,966	
Brome.....	79,95	79,951	
Cadmium.....	56,00	56,046	
Cæsium.....	133,00	132,918	
Calcium.....	20,00	20,041	
Carbone....	6,00	6,0005	
Cérium.....	—	70,573	D'après <i>Bühlig, Cr = 70,7615.</i>
Chlore.....	35,46	35,451	
Chrome.....	26,24	26,064	D'après <i>Siewert.</i>
Cobalt.....	29,50	29,511	
Cuivre.....	31,70	31,659	
Didyme.....	—	72,453	<i>Clève</i> trouve pour $SO^3=40$, $Di=73,51$.
Erbium.....	—	83,136	Seulement d'après <i>Clève.</i>
Étain.....	59,00	58,984	
Fer.....	28,00	28,021	
Fluor.....	19,00	19,027	
Gallium....	—	34,481	
Hydrogène...	1,00	1,0023	
Indium....	—	56,829	
Iode.....	126,85	126,848	
Iridium.....	—	96,547	D'après <i>Seubert.</i>
Lanthane....	—	69,422	
Lithium.....	7,02	7,0235	

(*) *Zeitschr. f. anal. Chem.*, XXII, 302.

	Poids équivalents admis dans cet ouvrage O = 8	Poids équivalents d'après le calcul de Clarke O = 8	
Magnésium...	12,00	12,007	D'après <i>Marchand et Scheerer</i> .
Manganèse....	27,50	27,014	D'après <i>Schneider et Rawack</i> .
Mercure.....	100,00	100,085	
Mobybdène ...	48,00	47,873	
Nickel	29,50	29,031	D'apr. <i>Schneider, Sommaruga et Lee</i> .
Niobium.....	—	94,027	D'après une seule détermination.
Or.....	196,71	196,606	
Osmium.....	—	99,475	Très douteux.
Oxygène.....	8,00	8,00	
Palladium ...	55,29	52,990	Incertain.
Phosphore....	31,00	31,029	
Platine.....	98,59	97,433	D'après <i>Seubert</i> .
Plomb.....	105,50	105,473	
Potassium....	39,13	39,109	
Rhodium.....	—	52,142	Incertain.
Rubidium....	85,40	85,529	
Ruthénium...	—	52,228	Incertain.
Scandium....	—	22,040	
Sélénium.....	39,50	39,489	
Silicium.....	14,00	14,150	Très incertain
Sodium	23,04	23,051	
Soufre	16,00	16,029	
Strontium....	43,75	43,787	
Tantale.....	—	182,562	
Tellure.....	—	64,127	Imparfaitement déterminé.
Thallium.....	205,64	204,185	D'après <i>Crookes</i> .
Thorium.....	—	116,975	
Titane	25,00	24,980	Imparfaitement déterminé.
Tungstène....	—	92,016	
Urane.....	59,40	59,757	
Vanadium...	—	23,686	
Ytterbium....	—	86,579	SO ³ = 40 donnerait Yb = 86,508.
Yttrium.....	—	45,014	Douteux.
Zinc	32,53	32,527	D'après <i>Alex. Erdmann</i> .
Zirkonium....	—	44,786	Douteux.

TABLE III

POIDS ATOMIQUES DES CORPS SIMPLES

(Hydrogène = 1, oxygène = 15,96.)

	D'après <i>Clarke</i>	D'après <i>L. Meyer et K. Seubert</i>
Aluminium.....	27,009	27,04
Antimoine.....	119,955	119,6
Argent.....	107,675	107,66
Arsenic.....	74,918	74,9
Azote.....	14,021	14,01
Baryum.....	136,763	136,86
Béryllium.....	9,085	9,08
Bismuth.....	207,523	207,5
Bore.....	10,941	10,9
Brome.....	79,768	79,76
Cadmium.....	111,835	111,70
Cæsium.....	132,583	132,7
Calcium.....	39,990	39,91
Carbone.....	11,973	11,97
Cérium.....	140,424	141,2
Chlore.....	55,370	35,37
Chrome.....	52,009	52,45
Cobalt.....	58,887	58,6
Cuivre.....	63,473	63,18
Didyme.....	144,573	145,0
Erbium.....	165,891	166,0
Etain.....	117,698	117,35
Fer.....	55,913	55,88
Fluor.....	18,984	19,06
Gallium.....	68,854	69,9
Hydrogène.....	1,000	1,00
Indium.....	113,398	113,4
Iode.....	126,557	126,54
Iridium.....	192,651	192,5
Lanthane.....	138,526	138,5
Lithium.....	7,0073	7,01

	D'après <i>Clarke</i>	D'après <i>L. Meyer et K. Seubert</i>
Magnésium.....	23,959	23,94
Manganèse.....	53,906	54,8
Mercure.....	199,712	199,8
Molybdène.....	95,527	95,9
Nickel.....	57,928	58,6
Niobium.....	93,812	93,7
Or.....	196,155	196,2
Osmium.....	198,494	195,0
Oxygène.....	15,9633	15,96
Palladium.....	105,737	106,2
Phosphore.....	50,958	50,96
Platine.....	194,415	194,3
Plomb.....	206,471	206,59
Potassium.....	39,019	39,03
Rhodium.....	104,055	104,1
Rubidium.....	85,251	85,2
Ruthénium.....	104,217	103,5
Scandium.....	43,980	43,97
Sélénium.....	78,797	78,87
Silicium.....	28,195	28,00
Sodium.....	22,998	22,995
Soufre.....	31,984	31,98
Strontium.....	87,374	87,3
Tantale.....	182,144	182,0
Tellure.....	127,960	127,7 (*)
Thallium.....	205,715	205,7
Thorium.....	232,414	231,96
Titane.....	49,846	50,25
Tungstène.....	183,610	183,6
Urane.....	238,482	239,8
Vanadium.....	51,256	51,1
Ytterbium.....	172,761	172,6
Yttrium.....	89,816	89,6
Zinc.....	64,9045	64,88
Zirkonium.....	89,367	90,4 -

(*) Ou Te = 126,3

TABLE IV

POIDS ÉQUIVALENTS DES CORPS SIMPLES LES PLUS IMPORTANTS
 QUI ONT ÉTÉ DÉTERMINÉS A NOUVEAU, D'APRÈS LES CALCULS DE CLARKE, DE L. MEYER
 ET DE K. SEUBERT

Noms des éléments	Equivalent déterminé par :		Résultats de la nouvelle détermination 0 = 8	Poids équivalents admis dans cet ouvrage 0 = 8
Aluminium. .	Baubigny.	<i>Compt. rend.</i> , XCVII, 1569. — <i>Zeitschr. f. anal. Chem.</i> , XXIII, 607.	15,508	15,75
Antimoine. . .	Bongartz.	<i>Ber. der deutsch. chem. Gesellsch.</i> , XVI, 1942. — <i>Zeitschr. f. anal. chem.</i> , XXIII, 294.	129,470	122,00
"	Popper.	<i>Ann. d. Chem.</i> , CCXXXIII, 157.	121,303	122,00
Argent.	Stas.	<i>Mémoires de l'Académie royale des sciences, des lettres et des beaux- arts de Belgique.</i> — <i>Zeitschr. f. anal. Chem.</i> , XXV, 288.	107,930	107,95
Azote.	Stas.	<i>Voy. Argent.</i>	14,055	14,04
Bismuth. . . .	Marignac.	<i>Archives des scienc. phys. et nat.</i> [3], X, 5 et 193. <i>Zeitschr. f. anal. Chem.</i> , XXIII, 124.	208,160	208,00
Carbone. . . .	Van der Plaats.	<i>Comptes rendus</i> , C, 52. — <i>Zeitschr. f. anal. Chem.</i> , XXIV, 648.	6,0014	6,00
Cérium	H. Robinson.	<i>Chem. News.</i> , L, 251. — <i>Zeitschr. f. anal. Chem.</i> , XXV, 148.	70,129	
"	B. Brauner.	<i>Sitzungsber. d. kaiserliche Akademie d. Wissen- schaft. in Wien</i> , II Abth. 92, 814. — <i>Zeitsch. für anal. Chem.</i> , XXI, 611.	70,110	

Noms des éléments	Equivalent déterminé par ;		Résultats de la nouvelle détermination 0 = 8	Poids équivalents admis dans cet ouvrage 0 = 8
Cobalt.	Cl. Zimmermann	<i>Annal. d. Chem.</i> , CCXXXII, 359.	29,445	29,50
Cuivre.	Baubigny.	<i>Compt. rend.</i> , XCVII, 854, 906 et 951.— <i>Zeitschr. f. anal. Chem.</i> , XXIII, 288.	31,698	31,70
Etain	Van der Plaats.	<i>Compt. rend.</i> , LII, 100. — <i>Zeitschr. f. anal. Chem.</i> , XXIV, 651.	59,038	59,00
Germanium. . .	Cl. Winkler.	<i>Journ. f. prakt. Chem.</i> , nouv. série, XXXIV, 203.	36,2506	
Lanthane	Marignac.	<i>Annal. de chim. et de phys.</i> [4], XXX, 67. — <i>Zeitschr. f. anal. Chem.</i> , XXIII, 140.	69,405(*)	
»	Clève.	<i>Bull. de la Société chim. de Paris</i> , XXXIX, 131. — <i>Zeitschr. f. anal. Chem.</i> , XXIII, 140.	69,410(*)	
Magnésium. . .	Marignac.	<i>Archives des scienc. phys. et nat.</i> [3], X, 5 et 193. <i>Zeitschr. f. anal. Chem.</i> , XXIII, 139.	12,185	12,00
Manganèse. . .	Dewar et Scott.	<i>Chem. News.</i> , XLVII, 98. — <i>Zeitschr. f. anal. Chem.</i> , XXII, 482.	27,519	27,50
»	Marignac.	<i>Arch. des scienc. phys. et nat.</i> [3], X, 5 et 193. — <i>Zeitschr. f. anal. Chem.</i> , XXIII, 125.	27,500	27,50
Nickel.	Cl. Zimmermann.	<i>Annal. d. Chem.</i> , CCXXXII, 344.	29,3525	29,50
»	Baubigny.	<i>Compt. rend.</i> , XCVII, 854, 906 et 951.— <i>Zeitschr. f. anal. Chem.</i> , XXIII, 292.	29,339	29,50
Phosphore. . .	Van der Plaats.	<i>Comptes rendus</i> , C, 52. — <i>Zeitschr. f. anal. Chem.</i> , XXIV, 640.	30,975	31,00

(*) Oxyde de lanthane = La²O³.

Noms des éléments	Equivalent déterminé par :		Résultats de la nouvelle détermination 0 = 8	Poids équivalents admis dans cet ouvrage 0 = 8
Platine.	Halberstadt.	<i>Ber. d. deutsch. chem. Gesells.</i> , XVII, 2962. — <i>Zeitschr. f. anal. Chem.</i> , XXV, 296.	97,532	98,59
Potassium.	Stas.	<i>Voy. Argent.</i>	39,1425	39,13
Sodium	Stas.	<i>Voy. Argent.</i>	23,0455	23,04
Tellure.	Brauner.	<i>Prot. i. J. d. russ. phys. chem. Ges.</i> , 1883, (I) 433. — <i>Zeitschr. f. anal. Chem.</i> , XXIII, 612.	62,500	
Titane.	Thorpe.	<i>Chem. News.</i> , XLVIII, 251. — <i>Zeitschr. f. anal. Chem.</i> , XXIII, 609.	24,06	25,00
Urane.	Cl. Zimmermann.	<i>Annal. d. Chem.</i> , CCXXXII, 317.	59,874	50,40
Yttrium.	Cléve.	<i>Compt. rend.</i> , XCV, 1225. — <i>Zeitschr. f. anal. Chem.</i> , XXII, 484.	44,510 (*)	
Zinc.	Marignac.	<i>Voy. Bismuth.</i>	32,665	32,53
»	Baubigny.	<i>Compt. rend.</i> , XCVII, 854 et 951. — <i>Zeitschr. f. anal. Chem.</i> , XXIII, 291.	32,667	32,53
»	Van der Plaats.	<i>Comptes rendus</i> , C, 52. — <i>Zeitschr. f. anal. Chem.</i> , XXIV, 651.	32,590	32,53

(*) Yttwia = Y²O³.

TABLE V

COMPOSITION DES BASES ET DES ACIDES OXYGÉNÉS (*)

a. Bases.

GROUPES :

I	Oxyde de cæsium.. . . .	Cs.	133,00. . . .	94,33	
		O.	8,00.	5,67	
			CsO.	141,00. . . .	100,00
	Oxyde de rubidium.. . . .	Rb.	85,40.	91,43	
		O.	8,00.	8,57	
			RbO.	93,40.	100,00
	Potasse.	K.	39,15.	83,03	
		O.	8,00.	16,97	
			KO.	47,15.	100,00
	Soude.	Na.	23,04.	74,25	
		O.	8,00.	25,77	
			NaO.	31,04.	100,00
Lithine.	Li.	7,02.	46,74		
	O.	8,00.	53,26		
		LiO.	15,02.	100,00	
Ammoniaque.. . . .	AzH ³	18,04.	69,28		
	O.	8,00.	30,72		
		AzH ⁴ O.	26,04.	100,00	
II	Baryte.	Ba.	68,50.	89,54	
		O.	8,00.	10,46	
			BaO.	76,50.	100,00
	Strontiane.. . . .	Sr.	43,75.	84,54	
		O.	8,00.	15,46	
			SrO.	51,75.	100,00
	Chaux.	Ca.	20,00.	71,45	
		O.	8,00.	28,57	
			CaO.	28,00.	100,00
	Magnésie*	Mg.	12,00.	60,00	
		O.	8,00.	40,00	
			MgO.	20,00.	100,00
III	Alumine*.	Al ³	27,50.	53,40	
		O ⁵	24,00.	46,60	
				Al ³ O ⁵	51,50.

(*) Cette table est faite d'après les poids équivalents admis dans le livre. Les combinaisons oxygénées des éléments dont l'équivalent a subi un changement quelconque par suite d'un nouveau calcul ou d'une nouvelle détermination sont marquées d'un astérisque.

III	Sesquioxyde de chrome *	Cr ²	52,48	68,62
		O ³	24,00	31,38
		Cr ² O ³	76,48	100,00
	Oxyde de zinc	Zn	32,53	80,26
		O	8,00	19,74
		ZnO	40,53	100,00
	Protoxyde de manganèse	Mn	27,50	77,46
		O	8,00	22,54
		MnO	35,50	100,00
	Sesquioxyde de manganèse	Mn ²	55,00	69,62
		O ³	24,00	30,38
		Mn ² O ³	79,00	100,00
IV	Protoxyde de nickel*	Ni	29,50	78,67
		O	8,00	21,33
		NiO	37,50	100,00
	Protoxyde de cobalt *	Co	29,50	78,67
		O	8,00	21,33
		CoO	37,50	100,00
	Sesquioxyde de cobalt *	Co ²	59,00	71,08
		O ³	24,00	28,92
		Co ² O ³	83,00	100,00
	Protoxyde de fer	Fe	28,00	77,78
		O	8,00	22,22
		FeO	36,00	100,00
	Peroxyde de fer	Fe ²	56,00	70,00
		O ³	24,00	30,00
		Fe ² O ³	80,00	100,00
	Oxyde d'argent	Ag	107,93	93,10
		O	8,00	6,90
		AgO	115,93	100,00
V	Oxyde de plomb	Pb	103,50	92,83
		O	8,00	7,17
		PbO	111,50	100,00
	Protoxyde de mercure	Hg ²	200,00	96,15
		O	8,00	3,85
		Hg ² O	208,00	100,00
	Bioxyde de mercure	Hg	100,00	92,59
		O	8,00	7,41
		HgO	108,00	100,00

TABLES.

V	Protoxyde de cuivre.	}	Cu ²	63,40.	88,80	
			O.	8,00.	11,20	
				<hr/>		
				Cu ² O.	71,40.	100,00
	Bioxyde de cuivre.	}	Cu.	31,70.	79,85	
			O.	8,00.	20,15	
				<hr/>		
				CuO.	39,70.	100,00
	Oxyde de bismuth.	}	Bi.	208,00.	89,66	
			O ³	24,00.	10,54	
				<hr/>		
				BiO ³	232,00.	100,00
Oxyde de cadmium.	}	Cd.	56,00.	87,50		
		O.	8,00.	2,50		
			<hr/>			
			CdO.	64,00.	100,00	
I	Oxyde d'or.	}	Au.	196,71.	89,13	
			O ³	24,00.	10,87	
				<hr/>		
				AuO ³	220,71.	100,00
	Oxyde de platine*.	}	Pt.	98,59.	86,04	
			O ³	16,00.	15,96	
				<hr/>		
				PtO ²	114,59.	100,00
	Oxyde d'antimoine*.	}	Sb.	122,00.	83,56	
			O ³	24,00.	16,44	
				<hr/>		
				SbO ³	146,00.	100,00
Protoxyde d'étain.	}	Sn.	59,00.	88,06		
		O.	8,00.	11,94		
			<hr/>			
			SnO.	67,00.	100,00	
Bioxyde d'étain.	}	Sn.	59,00.	78,67		
		O ³	16,00.	21,33		
			<hr/>			
			SnO ²	75,00.	100,00	
Acide arsénieux.	}	As.	75,00.	75,76		
		O ³	24,00.	24,24		
			<hr/>			
			AsO ³	99,00.	100,00	
Acide arsénique.	}	As.	75,00.	65,22		
		O ⁵	40,00.	34,78		
			<hr/>			
			AsO ⁵	115,00.	100,00	

b. Acides.

Acide chromique*.	}	Cr.	26,24.	52,23	
		O ³	24,00.	47,77	
					<hr/>
			CrO ³	50,24.	100,00

Acide sulfurique.	S.	16,00.	40,00
	O ^s	24,00.	60,00
	SO ^s	40,00.	100,00
Acide phosphorique.	P.	31,00.	43,66
	O ^s	40,00.	56,54
	PhO ^s	71,00.	100,00
Acide borique.	Bo.	11,00.	31,43
	O ^s	24,00.	68,57
	BoO ^s	35,00.	100,00
Acide oxalique.	C ⁴	24,00.	33,33
	O ^s	48,00.	66,67
	C ⁴ O ⁶	72,00.	100,00
Acide carbonique.	C.	6,00.	27,27
	O ^s	16,00.	72,73
	CO ²	22,00.	100,00
Acide silicique.	Si.	14,00.	46,67
	O ^s	16,00.	53,33
	SiO ²	30,00.	100,00
Acide azotique.	Az.	14,04.	25,98
	O ^s	40,00.	74,02
	AzO ^s	54,04.	100,00
Acide chlorique.	Cl.	35,46.	46,99
	O ^s	40,00.	53,01
	ClO ^s	75,46.	100,00

TABLE VI

RÉDUCTION DES COMBINAISONS TROUVÉES EN LES ÉLÉMENTS CHERCHÉS
PAR UNE SIMPLE MULTIPLICATION OU DIVISION

Cette table ne renferme que quelques-unes des combinaisons qu'on rencontre le plus fréquemment. — Les résultats précédés du signe (!) sont tout à fait exacts. — Tous les poids équivalents admis dans cette table, excepté celui du magnésium, n'ont pas subi de changements notables depuis les nouveaux calculs ou les nouvelles déterminations. Nous indiquons dans des notes spéciales quelle influence le poids équivalent du magnésium de Marignac ($Mg = 12,183$) exerce sur le calcul de la magnésie et de l'acide phosphorique avec le poids du pyrophosphate de magnésie.

*Analyses inorganiques.***Plomb.**

Oxyde de plomb $\times 0,92825 =$ plomb.

Chlore.

Chlorure d'argent $\times 0,2473 =$ chlore.

Fer.

! Peroxyde de fer $\times 0,7 =$ fer.

! Peroxyde de fer $\times 0,9 =$ protoxyde de fer.

Potasse.

Chlorure de potassium $\times 0,5246 =$ potassium.

Sulfate de potasse $\times 0,54092 =$ potasse.

Chlorure double de platine et de potassium $\times 0,3056$ (*) = chlorure de potassium.

Chlorure double de platine et de potassium $\times 0,19308 =$ potasse.

Acide carbonique.

! Carbonate de chaux $\times 0,44 =$ acide carbonique.

Cuivre.

Oxyde de cuivre $\times 0,79849 =$ cuivre.

Magnésie.

Pyrophosphate de magnésie $\times 0,36036 =$ 2 magnésie (**)

(*) Voyez p. 1178.

(**) En admettant l'équivalent du magnésium nouvellement déterminé par Marignac ($Mg = 12,185$) : Pyrophosphate de magnésie $\times 0,36249 =$ 2 magnésie.

Manganèse.

Oxyde salin de manganèse $\times 0,72052 = 3$ manganèse.Oxyde salin de manganèse $\times 0,95013 = 3$ protoxyde de manganèse.

Soude.

Chlorure de sodium $\times 0,5506 =$ soude.Sulfate de soude $\times 0,45694 =$ soude.

Acide phosphorique.

Pyrophosphate de magnésie $\times 0,63964 =$ acide phosphorique (*).

Soufre.

Sulfate de baryte $\times 0,45734 =$ soufre.

Acide sulfurique.

Sulfate de baryte $\times 0,54535 =$ acide sulfurique.*Analyses organiques élémentaires.*

Carbone.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Acide carbonique} \times 0,2727 \\ \text{ou} \\ \text{Acide carbonique} \dots\dots\dots \\ \hline 3,6667 \\ \text{ou} \\ \text{! Acide carbonique} \times 3\dots \\ \hline 11 \end{array} \right\} = \text{carbone.}$$

Hydrogène

$$\left. \begin{array}{l} \text{Eau} \times 0,11111 \\ \text{ou} \\ \text{! Eau} \\ \hline 9 \end{array} \right\} = \text{hydrogène.}$$

(*) En admettant $\text{Mg} = 12,185$ (d'après Marignac), on a : Pyrophosphate de magnésie : $0,63751 =$ acide phosphorique.

TABLE

Cette table donne la quantité de l'élément cherché correspondant au poids ouvrage. Les combinaisons dont les nombres correspondants ont subi des déterminations de l'équivalent de leurs éléments (voy. Tables II et IV), sont

Pour l'usage de cette table, voy. page 682, où à la ligne

Eléments	Composés trouvés	Corps cherchés	1	2
Aluminium Al = 13,75	Alumine*	Aluminium	0,53398	1,06796
	Al ² O ³ = 51,50	Al ² = 27,50		
Ammonium AzH ³ = 18,04	Chlorure d'ammonium	Ammoniaque	0,51851	0,65701
	AzH ³ Cl = 53,50	AzH ³ = 17,04		
	Chlorure d'ammonium et de platine*	Oxyde d'ammonium	0,11677	0,23355
	AzH ³ Cl, PtCl ² = 223,01	AzH ³ O = 26,04		
	Chlorure d'ammonium et de platine*	Ammoniaque	0,07641	0,15282
	AzH ³ Cl, PtCl ² = 223,01	AzH ³ = 17,04		
Antimoine Sb = 122	Oxyde d'antimoine*	Antimoine	0,83562	1,67123
	SbO ³ = 146	Sb = 122		
	Protosulfure d'antimoine*	Antimoine	0,71765	1,43329
	SbS ² = 170	Sb = 122		
	Protosulfure d'antimoine*	Oxyde d'antimoine	0,85882	1,71765
	SbS ³ = 170	SbO ³ = 146		
	Persulfure d'antimoine*	Antimoine	0,60396	1,20792
	SbS ⁵ = 202	Sb = 122		
	Persulfure d'antimoine*	Oxyde d'antimoine	0,72277	1,44554
	SbS ⁵ = 202	SbO ³ = 146		
Antimoniate de protoxyde d'antimoine*		Antimoine	0,79221	1,58442
	SbO ⁴ = 154	Sb = 122		
Antimoniate de protoxyde d'antimoine*		Oxyde d'antimoine	0,94805	1,89610
	SbO ⁴ = 154	SbO ³ = 146		
Argent Ag = 107,93	Oxyde d'argent	Argent	0,93099	1,86199
	AgO = 115,93	Ag = 107,93		
	Chlorure d'argent	Argent	0,75270	1,50540
	AgCl = 143,39	Ag = 107,93		
Chlorure d'argent		Oxyde d'argent	0,80849	1,61699
	AgCl = 143,39	AgO = 115,93		
Arsenic As = 75	Acide arsénieux	Arsenic	0,75758	1,51515
	AsO ³ = 99	As = 75		
	Acide arsénique	Arsenic	0,65217	1,30435
	AsO ⁵ = 115	As = 75		

VII

de la combinaison trouvée, en se basant sur les équivalents admis dans ces changements un peu notables, par suite de nouveaux calculs et de nouvelles marquages d'un astérisque.

(en haut) il faudra lire table VII, au lieu de table IV.

3	4	5	6	7	8	9
1,60194	2,13592	2,66990	3,20389	3,73787	4,27185	4,80585
0,95551	1,27402	1,59252	1,91103	2,22985	2,54804	2,86654
0,55050	0,46706	0,58383	0,70060	0,81736	0,93415	1,05089
0,22923	0,50564	0,38205	0,45845	0,53486	0,61127	0,68768
2,50685	3,34247	4,17808	5,01370	5,84931	6,68493	7,52055
2,15294	2,87059	3,58824	4,50588	5,02353	5,74118	6,45882
2,57647	3,43550	4,29412	5,15294	6,01177	6,87059	7,72942
1,81488	2,41584	3,01980	3,62376	4,22772	4,83168	5,43564
2,16832	2,89109	3,61386	4,35663	5,05940	5,78218	6,50495
2,37662	3,16885	3,96104	4,75325	5,54546	6,33766	7,12987
2,84416	3,79221	4,74026	5,68831	6,63636	7,58442	8,53247
2,79298	3,72397	4,65497	5,58596	6,51695	7,44794	8,37894
2,25811	3,01081	3,76551	4,51621	5,26892	6,02162	6,77432
2,42548	3,23398	4,04247	4,85096	5,65946	6,46795	7,27645
2,27273	3,05050	3,78788	4,54545	5,50505	6,06061	6,81818
1,95652	2,60870	3,26087	3,91304	4,56522	5,21739	5,86957

Eléments	Composés trouvés	Corps cherchés	1	2
Arsenic As = 75	Acide arsénique AsO ⁵ = 115	Acide arsénieux AsO ³ = 99	0,83087	1,72174
	Trisulfure d'arsenic AsS ³ = 125	Arsenic As = 75	0,60976	1,21951
	Trisulfure d'arsenic AsS ³ = 125	Acide arsénieux AsO ³ = 99	0,80488	1,60976
	Pentasulfure d'arsenic AsS ⁵ = 155	Arsenic As = 75	0,48387	0,96774
	Pentasulfure d'arsenic AsS ⁵ = 155	Acide arsénieux AsO ³ = 99	0,65871	1,27742
	Arséniate ammoniaco- magnésien * 2MgO, AzH ⁴ O, AsO ⁵ , HO = 190,04	Arsenic As = 75	0,59465	0,78951
	Arséniate ammoniaco- magnésien * 2MgO, AzH ⁴ O, AsO ⁵ , HO = 190,04	Acide arsénieux AsO ³ = 99	0,52094	1,04189
	Arséniate de magnésie * 2MgO, AsO ⁵ = 155	Arsenic As = 75	0,48387	0,96774
	Arséniate de magnésie * 2MgO, AsO ⁵ = 155	Acide arsénieux AsO ³ = 99	0,65871	1,27742
	Azote Az = 14,04	Chlor. d'ammon. et de plat. * AzH ⁴ Cl, PtCl ² = 223,01	Azote Az = 14,04	0,06296
Platine * Pt = 98,59		Azote Az = 14,04	0,14241	0,28482
Cyanure d'argent AgC ² Az = 133,97		Acide cyanhydrique HC ² Az = 27,04	0,20184	0,40367
Cyanure d'argent AgC ² Az = 133,97		Cyanogène C ² Az = 26,04	0,19457	0,38874
Baryte BaO = 76,50		Baryum Ba = 68,50	0,89545	1,79085
Sulfate de baryte BaO, SO ³ = 116,50		Baryte BaO = 76,50	0,65665	1,31530
Carbonate de baryte BaO, CO ² = 98,50		Baryte BaO = 76,50	0,77665	1,55550
Baryum Ba = 68,50	Fluosiliciure de baryum BaFl, SiFl ² = 139,5	Baryte BaO = 76,50	0,54839	1,09677
	Oxyde de bismuth BiO ³ = 232,09	Bismuth Bi = 208,00	0,89855	1,79510
	Sulfure de bismuth BiS ³ = 256,00	Bismuth Bi = 208,00	0,81250	1,62500

3	4	5	6	7	8	9
2,58261	3,44348	4,30455	5,16522	6,02609	6,88696	7,74783
1,82927	2,45902	3,04878	3,65854	4,26829	4,87805	5,48780
2,41463	3,21951	4,02459	4,82927	5,63415	6,43902	7,24390
1,45161	1,93548	2,41935	2,90322	3,38710	3,87097	4,35484
1,91613	2,55484	3,19355	3,83226	4,47097	5,10968	5,74839
1,18396	1,57862	1,97327	2,36792	2,76258	3,15723	3,55189
-1,56283	2,08377	2,60472	3,12566	3,64660	4,16754	4,68849
1,45161	1,93548	2,41956	2,90323	3,38710	3,87097	4,35484
1,91613	2,55484	3,19355	3,83226	4,47097	5,10968	5,74839
0,18887	0,25183	0,31479	0,37774	0,44070	0,50366	0,56661
0,42722	0,56963	0,71204	0,85445	0,99686	1,13926	1,28167
0,60551	0,80735	1,00918	1,21102	1,41285	1,61469	1,81853
0,58312	0,77749	0,97186	1,16623	1,36060	1,55498	1,74935
2,68628	3,58170	4,47713	5,37255	6,26798	7,16340	8,05883
1,96996	2,62661	3,28326	3,93991	4,59656	5,25322	5,90987
2,32995	3,10660	3,88325	4,65990	5,43655	6,21320	6,98985
1,64516	2,19355	2,74194	3,29032	3,83871	4,38710	4,93548
2,68966	3,58621	4,48271	5,37931	6,27586	7,17242	8,06897
2,43750	3,25000	4,06250	4,87500	5,68750	6,50000	7,31250

Eléments	Composés trouvés	Corps cherchés	1	2
Bore B = 11,00	Acide borique BO ³ = 35	Bore B = 11,00	0,31429	0,62857
	Fluoborure de potassium KFl, BFl ³ = 126,13	Bore B = 11,00	0,08721	0,17442
Brome Br = 79,95	Bromure d'argent AgBr = 187,88	Brome Br = 79,95	0,42554	0,85108
Cadmium Cd = 56,00	Oxyde de cadmium CdO = 64,00	Cadmium Cd = 56	0,87500	1,75000
	Sulfate de cadmium CdO, SO ³ = 104,00	Cadmium Cd = 56	0,55846	1,07692
	Sulfate de cadmium CdO, SO ³ = 104,00	Oxyde de cadmium CdO = 64,00	0,61559	1,23077
	Sulfure de cadmium CdS = 72,00	Cadmium Cd = 56	0,77778	1,55556
	Sulfure de cadmium CdS = 72,00	Oxyde de cadmium CdO = 64,00	0,88889	1,77778
Calcium Ca = 20	Chaux CaO = 28	Calcium Ca = 20	0,71429	1,42857
	Sulfate de chaux CaO, SO ³ = 68	Chaux CaO = 28	0,44176	0,88353
	Carbonate de chaux CaO, CO ² = 50	Chaux CaO = 28	0,56000	1,12000
Carbone C = 6	Acide carbonique CO ² = 22	Carbone C = 6	0,27273	0,54545
Chlore Cl = 35,46	Chlorure d'argent AgCl = 143,39	Chlore Cl = 35,46	0,24730	0,49460
	Argent Ag = 107,93	Chlore Cl = 35,46	0,52855	0,65709
Chrome Cr = 26,24	Oxyde de chrome* Cr ² O ³ = 76,48	Chrome Cr ² = 52,48	0,68619	1,37238
	Oxyde de chrome* Cr ² O ³ = 76,48	Acide chromique 2CrO ³ = 100,48	1,31381	2,62762
	Chromate de plomb* PbO, CrO ³ = 161,74	Acide chromique CrO ³ = 50,24	0,31062	0,62124
	Chromate de baryte* BaO, CrO ³ = 126,74	Acide chromique CrO ³ = 50,24	0,59640	0,79280
Cobalt Co = 29,50	Protoxyde de cobalt* CoO = 37,50	Cobalt Co = 29,50	0,78667	1,57333
	Cobalt* Co = 29,50	Protoxyde de cobalt CoO = 37,50	1,27119	2,54237
	Sulfate de protoxyde de cobalt* CoSO ³ = 77,50	Protoxyde de cobalt CoO = 37,50	0,48387	0,96774

3	4	5	6	7	8	9
0,94286	1,25714	1,57143	1,88572	2,20000	2,51429	2,82857
0,26163	0,54885	0,43606	0,52327	0,61048	0,69769	0,78490
1,27661	1,70215	2,12769	2,55323	2,97877	3,40430	3,82984
2,62500	3,50000	4,37500	5,25000	6,12500	7,00000	7,87500
1,61539	2,15385	2,69231	3,23077	3,76923	4,50770	4,84616
1,84616	2,46154	3,07693	3,69231	4,30770	4,92308	5,53847
2,33335	3,11111	3,88889	4,66667	5,44445	6,22222	7,00000
2,66667	3,55556	4,44445	5,33333	6,22222	7,11111	8,00000
2,14286	2,85714	3,57143	4,28571	5,00000	5,71429	6,42857
1,23529	1,64706	2,05882	2,47059	2,88235	3,29412	3,70588
1,68000	2,24000	2,80000	3,36000	3,92000	4,48005	5,04000
0,81818	1,09091	1,36364	1,63636	1,90909	2,18182	2,45454
0,74189	0,98919	1,23649	1,48379	1,73108	1,97838	2,22568
0,98564	1,31418	1,64273	1,97128	2,29982	2,62837	2,95691
2,05858	2,74477	3,43096	4,11715	4,80334	5,48954	6,17573
3,94142	5,25523	6,56904	7,88285	9,19666	10,51046	11,82427
0,93187	1,24249	1,55311	1,86375	2,17435	2,48498	2,79560
1,18921	1,58561	1,98201	2,37841	2,77481	3,17122	3,56762
2,36000	3,14667	3,93334	4,72000	5,50667	6,29334	7,08000
3,81556	5,08475	6,35593	7,62712	8,89831	10,16949	11,44067
1,45161	1,93548	2,41936	2,90323	3,38710	3,87097	4,35484

Eléments	Composés trouvés	Corps cherchés	1	2
Cobalt Co = 29,50	Azotite de cobalt et de potasse * $\text{Co}^2\text{O}^3, 3\text{KO}, 5\text{AzO}^3 + 2\text{HO}$ = 452,59	Protoxyde de cobalt $2\text{CoO} = 75,00$	0,47357	0,54675
	Azotite de cobalt et de potasse * $\text{Co}^2\text{O}^3, 3\text{KO}, 5\text{AzO}^3 + 2\text{HO}$ = 452,59	Cobalt $2\text{Co} = 59,00$	0,43639	0,27278
Cuivre Cu = 51,70	Bioxyde de cuivre $\text{CuO} = 39,70$	Cuivre $\text{Cu} = 31,70$	0,79849	1,59698
	Protosulfure de cuivre $\text{Cu}^2\text{S} = 79,40$	Cuivre $\text{Cu} = 51,70$	0,79849	1,59698
Étain Sn = 59,00	Bioxyde d'étain $\text{SnO}^2 = 75,00$	Étain $\text{Sn} = 59,00$	0,78667	1,57333
	Bioxyde d'étain $\text{SnO}^2 = 75,00$	Protoxyde d'étain $\text{SnO} = 67,00$	0,89333	1,78667
Fer Fe = 28,00	Peroxyde de fer $\text{Fe}^2\text{O}^3 = 80$	Fer $\text{Fe}^2 = 56$	0,70000	1,40000
	Peroxyde de fer $\text{Fe}^2\text{O}^3 = 80$	Protoxyde de fer $2\text{FeO} = 72$	0,90000	1,80000
	Sulfure de fer $\text{FeS} = 44$	Fer $\text{Fe} = 28,00$	0,63636	1,27273
Fluor Fl = 19,00	Fluorure de calcium $\text{CaFl} = 39,00$	Fluor $\text{Fl} = 19,09$	0,48718	0,97435
	Fluorure de silicium $\text{SiFl}^2 = 52$	Fluor $\text{Fl}^2 = 38,00$	0,73077	1,46154
Hydrogène H = 1	Eau $\text{HO} = 9,00$	Hydrogène $\text{H} = 1,00$	0,14141	0,22222
Iode I = 126,85	Iodure d'argent $\text{AgI} = 234,78$	Iode $\text{I} = 126,85$	0,54029	1,08059
	Iodure de palladium * $\text{PdI} = 180,44$	Iode $\text{I} = 126,85$	0,70417	1,40835
Lithium Li = 7,02	Lithine $\text{LiO} = 15,02$	Lithium $\text{Li} = 7,02$	0,46738	0,93475
	Sulfate de lithine $\text{LiO}, \text{SO}^2 = 53,02$	Lithine $\text{LiO} = 15,02$	0,27299	0,54598
	Phosphate basique de lithine $3. \text{LiO}, \text{PO}^5 = 116,06$	Lithine $3\text{LiO} = 45,06$	0,38825	0,77649
Magnésium Mg = 12,00	Magnésie * $\text{MgO} = 20$	Magnésium $\text{Mg} = 12,00$	0,60000	1,20000
	Sulfate de magnésie * $\text{MgO}, \text{SO}^2 = 60$	Magnésie $\text{MgO} = 20$	0,35333	0,66667

3	4	5	6	7	8	9
0,52012	0,69350	0,86087	1,04024	1,21562	1,38699	1,56038
0,40916	0,54555	0,68194	0,81833	0,95472	1,09110	1,22749
2,39547	3,19395	3,99244	4,79093	5,58942	6,38791	7,18640
2,39547	3,19395	3,99244	4,79093	5,58942	6,38791	7,18640
2,36000	3,14667	3,93333	4,72000	5,50667	6,29333	7,08000
2,68000	5,57333	4,46667	5,36000	6,25333	7,14667	8,04000
2,10000	2,80000	3,50000	4,20000	4,90000	5,60000	6,30000
2,70000	3,60000	4,50000	5,40000	6,30000	7,20000	8,10000
1,90909	2,54546	3,18182	3,81818	4,45455	5,09091	5,72728
1,46154	1,94872	2,43590	2,92307	3,41027	3,89743	4,38461
2,19231	2,92308	3,65385	4,38461	5,11538	5,84615	6,57692
0,33333	0,44444	0,55556	0,66667	0,77778	0,88889	1,00000
1,62088	2,16117	2,70147	3,24176	3,78105	4,32234	4,86264
2,11252	2,81670	3,52087	4,22504	4,92922	5,63339	6,33757
1,40213	1,86951	2,33688	2,80426	3,27164	3,73902	4,20639
0,81898	1,09197	1,36496	1,63795	1,91094	2,18394	2,45693
1,16474	1,55299	1,94124	2,32948	2,71773	3,10598	3,49423
1,80000	2,40000	3,00000	3,60000	4,20000	4,80000	5,40000
1,00000	1,33333	1,66667	2,00000	2,33333	2,66667	3,00000

Eléments	Composés trouvés	Corps cherchés	1	2
Magnésium Mg = 12,00	Pyrophosphate de magnésie* 2MgO, PO ⁵ = 111	Magnésie 2MgO = 40	0,36036	0,72072
Manganèse Mn = 27,5	Protoxyde de manganèse MnO = 35,5	Manganèse Mn = 27,5	0,77465	1,54930
	Sesquioxyde de manganèse Mn ² O ³ = 79,00	Manganèse Mn ² = 55,00	0,69620	1,39241
	Oxyde salin de manganèse Mn ³ O ⁴ = 114,50	Manganèse Mn ³ = 82,50	0,72052	1,44105
	Sulfure de manganèse MnS = 43,5	Manganèse Mn = 27,5	0,63218	1,26437
	Sulfure de manganèse MnS = 43,5	Protoxyde de mang. MnO = 35,5	0,81600	1,63218
	Sulfate de protox. de mang. MnO, SO ² = 75,5	Protoxyde de mang. MnO = 35,5	0,47020	0,94040
Mercure Hg = 100,00	Bioxyde de mercure HgO = 108,00	Mercure Hg = 100,00	0,92593	1,85185
	Mercure Hg = 100,00	Protoxyde de merc. Hg ² O = 208	1,04000	2,08000
	Mercure Hg ² = 200,00	Bioxyde de mercure HgO = 108	1,08000	2,16000
	Protochlorure de mercure Hg ² Cl = 235,46	Mercure Hg ² = 200	0,84940	1,69880
	Sulfure de mercure HgS = 116,00	Mercure Hg = 100	0,86207	1,72414
Nickel Ni = 29,5	Protoxyde de nickel* NiO = 37,5	Nickel Ni = 29,50	0,78667	1,57333
	Nickel* Ni = 29,50	Protoxyde de nickel NiO = 37,5	1,27119	2,54237
Oxygène O = 8,00	Oxyde d'aluminium (alumine)* Al ² O ³ = 51,50	Oxygène O ³ = 24	0,46602	0,93204
	Oxyde d'antimoine* SbO ³ = 146	Oxygène O ³ = 24	0,16438	0,32877
	Acide arsénieux AsO ³ = 99,00	Oxygène O ³ = 24	0,24242	0,48485
	Acide arsénique AsO ⁵ = 115,00	Oxygène O ³ = 40	0,34783	0,69565
	Baryte BaO = 76,50	Oxygène O = 8	0,10457	0,20915
	Oxyde de plomb PbO = 114,50	Oxygène O = 8	0,07175	0,14350

3	4	5	6	7	8	9
1,08108	1,44144	1,80180	2,16216	2,52252	2,88288	3,24324
2,32394	3,09859	3,87324	4,64789	5,42254	6,19718	6,97183
2,08861	2,78481	3,48102	4,17722	4,87342	5,56962	6,26583
2,16157	2,88210	3,60262	4,32314	5,04367	5,76419	6,48472
1,89655	2,52874	3,16092	3,79310	4,42529	5,05747	5,68966
2,44828	3,26437	4,08046	4,89655	5,71264	6,52874	7,34483
1,41060	1,88080	2,55100	2,82119	3,29139	3,76159	4,23179
2,77778	3,70370	4,62963	5,55556	6,48148	7,40741	8,33333
3,12000	4,16000	5,20000	6,24000	7,28000	8,32000	9,36000
3,24000	4,32000	5,40000	6,48000	7,56000	8,64000	9,72000
2,54820	3,39760	4,24701	5,09641	5,94581	6,79521	7,64461
2,58621	3,44828	4,31035	5,17241	6,03448	6,89655	7,75862
2,36000	3,14667	3,93334	4,72000	5,50667	6,29334	7,08000
3,81356	5,08475	6,35593	7,62712	8,89831	10,16949	11,44067
1,39806	1,86408	2,33010	2,79611	3,26213	3,72815	4,19417
0,49315	0,65754	0,82192	0,98630	1,15069	1,31507	1,47946
0,72727	0,96070	1,21212	1,45458	1,69697	1,93939	2,18182
1,04348	1,39130	1,73913	2,08696	2,43478	2,78261	3,13043
0,31372	0,41830	0,52287	0,62745	0,73202	0,83660	0,94117
0,21525	0,28700	0,35874	0,43049	0,50224	0,57399	0,64574

Eléments	Composés trouvés	Corps cherchés	1	2
Oxygène O = 8,00	Oxyde de cadmium CdO = 64,00	Oxygène O = 8	0,12500	0,25000
	Oxyde de calcium (chaux) CaO = 28	Oxygène O = 8	0,28571	0,57143
	Oxyde de chrome* Cr ² O ³ = 76,48	Oxygène O ³ = 24,00	0,31381	0,62761
	Peroxyde de fer Fe ² O ⁵ = 80,00	Oxygène O ⁵ = 24	0,30000	0,60000
	Protoxyde de fer FeO = 36,00	Oxygène O = 8	0,22222	0,44444
	Potasse KO = 47,13	Oxygène O = 8,00	0,16974	0,55949
	Acide silicique SiO ² = 30,00	Oxygène O ² = 16,00	0,55333	1,06667
	Protoxyde de cobalt* CoO = 37,50	Oxygène O = 8,00	0,21333	0,42667
	Bioxyde de cuivre CuO = 39,70	Oxygène O = 8,00	0,20151	0,40302
	Magnésie* MgO = 20,00	Oxygène O = 8,00	0,40000	0,80000
	Protoxyde de manganèse MnO = 35,50	Oxygène O = 8,00	0,22535	0,45070
	Oxyde salin de manganèse MnO + Mn ² O ³ = 114,50	Oxygène O ⁴ = 52,00	0,27948	0,55895
	Sesquioxyde de manganèse Mn ² O ³ = 79,00	Oxygène O ³ = 24,00	0,30380	0,60759
	Soude NaO = 31,04	Oxygène O = 8,00	0,25773	0,51546
	Protoxyde de nickel* NiO = 37,50	Oxygène O = 8,00	0,21333	0,42667
	Bioxyde de mercure HgO = 108,00	Oxygène O = 8,00	0,07407	0,14815
	Protoxyde de mercure Hg ² O = 208,00	Oxygène O = 8,00	0,05846	0,07692
	Oxyde d'argent AgO = 115,93	Oxygène O = 8,00	0,06901	0,13801
	Strontiane SrO = 51,75	Oxygène O = 8,00	0,15459	0,50918
	Eau HO = 9,00	Oxygène O = 8,00	0,88889	1,77778
	Oxyde de bismuth BiO ³ = 232,00	Oxygène O ³ = 24,00	0,10345	0,20690

3	4	5	6	7	8	9
0,57500	0,50000	0,62500	0,75000	0,87500	1,00000	1,12500
0,85714	1,14286	1,42857	1,71429	2,00000	2,28571	2,57143
0,94142	1,25523	1,56903	1,88284	1,19665	2,51046	2,82426
0,90000	1,20000	1,50000	1,80000	2,10000	2,40000	2,70000
0,66667	0,88889	1,11111	1,33333	1,55556	1,77778	2,00000
0,50923	0,67807	0,84871	1,01846	1,18820	1,35794	1,52769
1,60000	2,13333	2,66667	3,20000	3,73333	4,26667	4,80000
0,64000	0,84333	1,06666	1,28000	1,49333	1,70666	1,92000
0,60433	0,80604	1,00756	1,20907	1,41058	1,61209	1,81360
1,20000	1,60000	2,00000	2,40000	2,80000	3,20000	3,60000
0,67606	0,90141	1,12676	1,35211	1,57746	1,80282	2,02817
0,83843	1,11790	1,39738	1,67686	1,95633	2,23581	2,51528
0,91159	1,21510	1,51898	1,82278	2,12658	2,43038	2,73417
0,77320	1,03093	1,28866	1,54639	1,80412	2,06186	2,31959
0,64000	0,84333	1,06666	1,28000	1,49333	1,70666	1,92000
0,22222	0,29630	0,37037	0,44444	0,51842	0,59259	0,66667
0,11538	0,15385	0,19231	0,23077	0,26923	0,30769	0,34615
0,20702	0,27603	0,34503	0,41404	0,48305	0,55206	0,62106
0,46377	0,61836	0,77295	0,92753	1,08212	1,23671	1,39130
2,66667	3,55556	4,44445	5,33333	6,22222	7,11111	8,00000
0,31034	0,41379	0,51724	0,62069	0,72414	0,82758	0,93103

Éléments	Composés trouvés	Corps cherchés	1	2
Oxygène O = 8,06	Oxyde de zinc ZnO = 40,55	Oxygène O = 8,00	0,19738	0,39477
	Bioxyde d'étain SnO ² = 75,00	Oxygène O ² = 16,00	0,21333	0,42667
Phosphore P = 31,00	Acide phosphorique PO ⁵ = 71,00	Phosphore P = 31,00	0,43662	0,87324
	Pyrophosphate de magnésic* 2MgO, PO ⁵ = 111	Phosphore P = 31,00	0,27928	0,55856
	Pyrophosph. de magnésic* 2MgO, PO ⁵ = 111	Acide phosphorique PO ⁵ = 71,00	0,63964	1,27928
	Phosph. de peroxyde de fer Fe ² O ³ , PO ⁵ = 151,00	Acide phosphorique PO ⁵ = 71,00	0,47020	0,94040
	Phosphate d'argent 3AgO, PO ⁵ = 418,79	Acide phosphorique PO ⁵ = 71,00	0,16954	0,33907
	Phosphate d'urane* 2Ur ² O ³ , PO ⁵ = 356,00	Acide phosphorique PO ⁵ = 71,00	0,19910	0,39821
Plomb Pb = 103,50	Oxyde de plomb PbO = 111,50	Plomb Pb = 103,50	0,92825	1,85650
	Sulfate de plomb PbO, SO ³ = 151,50	Plomb Pb = 103,50	0,68317	1,36634
	Sulfate de plomb PbO, SO ³ = 151,50	Oxyde de plomb PbO = 111,50	0,73597	1,47195
	Chlorure de plomb PbCl = 158,96	Plomb Pb = 103,50	0,74482	1,48964
	Chlorure de plomb PbCl = 158,96	Oxyde de plomb PbO = 111,50	0,80239	1,60478
	Sulfure de plomb PbS = 119,50	Plomb Pb = 103,50	0,86611	1,73222
	Sulfate de plomb PbS = 119,50	Oxyde de plomb PbO = 111,50	0,93305	1,86611
	Potasse KO = 47,13	Potassium K = 39,13	0,83026	1,66051
	Sulfate de potasse KO, SO ³ = 87,15	Potasse KO = 47,13	0,54092	1,08185
	Azotate de potasse KO, AzO ⁵ = 101,17	Potasse KO = 47,13	0,46585	0,93170
Potassium K = 39,15	Chlorure de potassium KCl = 74,59	Potassium K = 39,13	0,52400	1,04920
	Chlorure de potassium KCl = 74,59	Potasse KO = 47,13	0,63185	1,26371

3	4	5	6	7	8	9
0,56215	0,78954	0,98692	1,18431	1,38169	1,57908	1,77646
0,64000	0,85333	1,06667	1,28000	1,49333	1,70667	1,92000
1,50986	1,74648	2,18310	2,61972	3,05634	3,49296	3,92958
0,83784	1,11712	1,39640	1,67567	1,95495	2,23423	2,51351
1,91892	2,55856	3,19820	3,83784	4,47748	5,11712	5,75676
1,41060	1,88080	2,35100	2,82119	3,29139	3,76159	4,23179
0,50861	0,67814	0,84768	1,01722	1,18675	1,35629	1,52582
0,59731	0,79641	0,99551	1,19462	1,39372	1,59282	1,79193
2,78475	3,71300	4,64126	5,56951	6,49776	7,42601	8,35426
2,04951	2,73267	3,41584	4,09901	4,78218	5,46534	6,14851
2,20792	2,94390	3,67987	4,41584	5,15182	5,88779	6,62377
2,23446	2,97928	3,72409	4,46891	5,21373	5,95855	6,70337
2,40717	3,20956	4,01195	4,81453	5,61672	6,41911	7,22150
2,59833	3,46444	4,33055	5,19665	6,06276	6,92887	7,79498
2,79916	3,73222	4,60527	5,59832	6,53158	7,46443	8,39749
2,40077	3,32103	4,15129	4,98154	5,81180	6,64206	7,47231
1,62275	2,16366	2,70458	3,24550	3,78641	4,32733	4,86824
1,39755	1,86340	2,32925	2,79510	3,26095	3,72680	4,19265
1,57380	2,09840	2,62301	3,14761	3,67221	5,19681	4,72141
1,80556	2,52742	3,15927	3,79112	4,42298	5,05483	5,68669

Éléments	Composés trouvés	Corps cherchés	1	2	
Potassium K = 39,13	Chlorure de potassium et de platine ¹ KCl, PtCl ² = 244,10	Potasse KO = 47,15	0,19508	0,38615	
	Chlorure de potassium et de platine ¹ KCl, PtCl ² = 244,10	Chlorure de potas- sium KCl = 74,59	0,50557	0,61114	
Silicium Si = 14,00	Acide silicique SiO ² = 50,00	Silicium Si = 14,00	0,46667	0,93333	
Sodium Na = 23,04	Soude NaO = 31,04	Sodium Na = 23,04	0,74227	1,48454	
	Sulfate de soude NaO, SO ³ = 71,04	Soude NaO = 31,04	0,43694	0,87387	
	Azotate de soude NaO, AzO ³ = 85,08	Soude NaO = 31,04	0,36483	0,72967	
	Carbonate de soude NaO, CO ² = 53,04	Soude NaO = 31,04	0,58522	1,17044	
	Chlorure de sodium NaCl = 58,50	Sodium NaO = 31,04	0,55060	1,06120	
	Chlorure de sodium NaCl = 58,50	Sodium Na = 23,04	0,59585	0,78769	
	Soufre S = 16,00	Sulfate de baryte BaO, SO ³ = 116,50	Acide sulfurique SO ³ = 40,00	0,54535	0,68670
		Sulfate de baryte BaO, SO ³ = 116,50	Soufre S = 16,00	0,13754	0,27468
		Trisulfure d'arsenic AsS ³ = 123	Soufre S ² = 48,00	0,39024	0,78049
	Strontium Sr = 43,75	Strontiane SrO = 51,75	Strontium Sr = 43,75	0,84541	1,69082
Sulfate de strontiane SrO, SO ³ = 91,75		Strontiane SrO = 51,75	0,56403	1,12807	
Carbonate de strontiane SrO, CO ² = 73,75		Strontiane SrO = 51,75	0,70170	1,40339	
Zinc Zn = 52,53	Oxyde de zinc ZnO = 40,53	Zinc Zn = 52,53	0,80262	1,60525	
	Sulfure de zinc ZnS = 48,53	Zinc Zn = 32,55	0,67031	1,34061	
	Sulfure de zinc ZnS = 48,53	Oxyde de zinc ZnO = 40,53	0,85515	1,67031	

(1) Voy. page 1178.

3	4	5	6	7	8	9
0,57923	0,77231	0,96558	1,15846	1,35154	1,54461	1,73769
0,91671	1,22229	1,52786	1,83543	2,13900	2,44457	2,75014
1,40000	1,86667	2,35353	2,80000	3,26667	3,75353	4,20000
2,22680	2,96907	3,71154	4,45561	5,19588	5,95814	6,68941
1,51081	1,71773	2,18469	2,62162	3,05856	3,49550	3,93245
1,09150	1,45935	1,82417	2,18900	2,55383	2,91866	3,28350
1,75506	2,34088	2,92610	3,51151	4,09653	4,68175	5,26697
1,50180	2,12230	2,65299	3,18559	3,71419	4,24478	4,77538
1,18144	1,57553	1,96925	2,56308	2,75692	3,15077	3,54461
1,05004	1,57559	1,71674	2,06009	2,40345	2,74678	3,09013
0,41202	0,54936	0,68670	0,83403	0,98157	1,09871	1,23605
1,17073	1,56098	1,95122	2,34146	2,73171	3,12195	3,51220
2,55625	3,58164	4,22706	5,07247	5,91788	6,76329	7,60870
1,69210	2,25615	2,82017	3,38420	3,94823	4,51226	5,07630
2,10509	2,80678	3,50848	4,21017	4,91187	5,61356	6,31526
2,40785	3,21046	4,01308	4,81569	5,61831	6,42092	7,22354
2,01092	2,68125	3,35154	4,02184	4,69215	5,36246	6,03276
2,50546	3,34062	4,17577	5,01092	5,84608	6,68123	7,51639

TABLE VIII

POIDS SPÉCIFIQUE ET ABSOLU DE QUELQUES GAZ

	Poids spécifique, celui de l'air = 1	Poids spécifique, celui de l'air = 1	1 litre (1000 C.C.) de gaz à 0° et à 76 centimètres de pression pèse en grammes
Air atmosphérique.....	1,00000	1,00000	1,293635 (*)
Oxygène.....	1,10563 (Regnault)	1,10563	1,450282
	Calculé (**)	Trouvé (***)	
Hydrogène.....	0,06910	0,06927	0,089610
Vapeur d'eau.....	0,62191		
Vapeur de carbone.....	0,82922		
Acide carbonique.....	1,52024	1,52908	1,978071
Oxyde de carbone.....	0,96742		
Gaz des marais (méthane).	0,55281		
Ethylène.....	0,96742		
Vapeur de phosphore...	4,28432		
Vapeur de soufre.....	2,21126 (****)		
Hydrogène sulfuré.....	1,17473		
Vapeur d'iode.....	8,76557		
Vapeur de brome.....	5,52470		
Chlore.....	2,45035		
Azote.....	0,97019	0,97136	1,256585
Bioxyde d'azote.....	1,03791		
Gaz ammoniac.....	0,58875		
Cyanogène.....	1,79041		

(*) Calculé pour Berlin par W. Lasch (*Chem. Pharm. Centrbl.*; 1852, p. 148).

(**) Les poids spécifiques indiqués ici sont calculés avec les nombres équivalents usités dans le livre et ils sont rapportés au poids spécifique de l'oxygène = 1,10563 trouvé par Regnault.

(***) Pour la comparaison avec les nombres calculés je donne aussi les valeurs trouvées par Regnault pour l'hydrogène, l'acide carbonique et l'azote. Avec ces nombres et en se basant sur le poids du litre de l'air atmosphérique pour Berlin, on a aussi calculé le poids du litre de ces trois gaz.

(****) La vapeur de soufre ne présente ce poids spécifique que de 800 à 1000°. — A 450—500°, il est égal à 6,6.

TABLE IX

COMPARAISON DES DEGRÉS DU THERMOMÈTRE A MERCURE AVEC CEUX
DU THERMOMÈTRE A AIR OU A HYDROGÈNE

D'après *Crafts* (*).

Degrés du thermomètre à mercure	Degrés du thermomètre à air
110	110,02
120	120,04
130	130,09
140	140,16
150	150,25
160	160,33
170	170,35
180	180,34
190	190,32
200	200,27
210	210,18
220	220,08
230	229,98
240	239,86
250	249,74
260	259,61
270	269,50
280	279,37
290	289,12
300	298,79
310	308,40
320	317,97
330	327,52

(*) *Comptes rendus*, XCV, 836 et 910; *Zeitschr. f. Chem.*, XXIII, 526. — Les nombres sont les moyennes d'expériences avec 15 thermomètres. Ils sont valables pour le cristal avec 18 p. 100 d'oxyde de plomb comme pour le verre allemand de soude. *Crafts* n'a pas trouvé de notable différence entre les deux sortes de verres. Les différences entre les valeurs trouvées par lui et celles déterminées par Regnault et par d'autres s'expliquent par cette circonstance que les verres avec lesquels étaient faits autrefois les thermomètres avaient une composition tout à fait différente de ceux qui sont actuellement employés pour les thermomètres.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	B	1
------------------------	---	---

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

PREMIÈRE SECTION — PRATIQUE DE L'ANALYSE

CHAPITRE I^{er}

Des opérations. § 1.		7
I. DES DOSAGES. § 5.		7
1. Des pesées. § 3.		8
a. De la balance.		8
Sa justesse. § 4.		8
Sa sensibilité. § 5.		10
Essais d'une balance. § 6 et § 7.		11
b. Des poids. § 8.		13
c. De la pesée. § 9.		15
Règles pour bien peser. § 10.		16
2. Mesure des volumes. § 11.		17
a. Mesure des gaz. § 12.		18
Manière de faire exactement la lecture. § 13.		20
Influence de la température. § 14.		23
— de la pression. § 15.		24
— de l'humidité. § 16.		24
b. Mesure des liquides. § 17.		25
α. Vases gradués par remplissage.		
aα. Vases ne servant qu'à mesurer un volume déterminé de liquide.		
1. Ballons ou flacons jaugés. § 18.		26

bb. Vases servant à mesurer des volumes quelconques de liquide.	
2. Eprouvettes graduées. § 19.	27
β. Vases gradués par écoulement.	
aa. Vases ne servant qu'à mesurer un volume déterminé de liquide.	
3. Pipettes graduées. § 20.	28
bb. Vases servant à mesurer des volumes quelconques de liquide.	
4. Burettes.	29
I. Burettes à pince. § 21.	30
II. Burettes de Gay-Lussac. § 22.	35
III. Burette de Geissler. § 23.	37
II. PRÉPARATIONS PRÉLIMINAIRES A FAIRE SUBIR AUX CORPS POUR LES AMENER A L'ÉTAT CONVENABLE POUR EN FAIRE L'ANALYSE.	
1. Choix de la substance. § 24.	37
2. Division mécanique § 25.	38
3. Dessiccation. § 26.	40
Dessiccateur. § 27.	41
Bains-marie. § 28.	44
Bains d'air chaud. § 29.	47
Bains d'huile. § 30.	50
Disque dessiccateur. § 31.	52
III. OPÉRATIONS QUE L'ON A GÉNÉRALEMENT A FAIRE DANS LES ANALYSES QUANTITATIVES. § 32.	53
1. Pesée de la substance. § 33.	54
2. Dosage de l'eau. § 34.	55
a. Par la perte de poids. § 35.	56
b. Par la pesée directe de l'eau. § 36.	57
3. Procédés pour dissoudre les corps. § 37.	60
a. Dissolution directe. § 38.	61
b. Dissolution précédée d'une désagrégation. § 39.	62
4. Opérations pour donner aux corps dissous une forme qui permette de les peser. § 40.	62
a. Évaporation. § 41.	63
Pesée du résidu de l'évaporation. § 42.	69
b. Précipitation. § 43.	71
α. Précipitation suivie d'une décantation. § 44.	72
β. Précipitation suivie d'une filtration.	73
aa. Filtration sans succion du liquide. § 45.	73
αα. Appareils pour filtrer.	74
ββ. Règles pour filtrer.	76
γγ. Lavage des précipités. § 46.	78
bb. Filtration avec succion. § 47.	84
γ. Précipitation suivie d'une décantation et d'une filtration. § 48.	85
Traitement ultérieur des précipités. § 49.	85
aa. Dessiccation des précipités. § 50.	87
bb. Calcination des précipités. § 51.	80
Première méthode (calcination avec le filtre). § 52.	
Seconde méthode (calcinations séparées du filtre et du précipité). § 53.	91
5. Analyses par les liqueurs titrées. § 54.	93

CHAPITRE DEUXIÈME

Des réactifs. § 55.	95
A RÉACTIFS POUR LES ANALYSES EN POIDS PAR LA VOIE HUMIDE.	
I. Dissolvants simples. § 56.	96
II. Acides et halogènes.	96
a. Oxacides. § 57.	96
b. Hydracides et halogènes. § 58.	97
c. Sulfacides.	99
III. Bases et métaux.	99
a. Oxybases et métaux. § 59.	99
α . Alcalis.	99
β . Terres alcalines.	99
γ . Métaux lourds et leurs oxydes. § 60.	100
b. Sulfobases.	101
IV. Sels.	
a. Sels alcalins. § 61.	102
b. Sels alcalino-terreux. § 62.	104
c. Sels des métaux lourds. § 63.	105
B. RÉACTIFS POUR LES ANALYSES EN POIDS PAR LA VOIE SÈCHE. § 64.	106
C. RÉACTIFS POUR LES ANALYSES PAR LES LIQUEURS TITRÉES. § 65.	109
D. RÉACTIFS POUR LES ANALYSES ORGANIQUES ÉLÉMENTAIRES. § 66.	114

CHAPITRE TROISIÈME

Formes et combinaisons des corps sous lesquelles on les sépare les uns des autres et sous lesquelles on les pèse.

§ 67.	118
A. FORMES OU COMBINAISONS DES BASES SOUS LESQUELLES ON LES SÉPARE OU SOUS LESQUELLES ON LES PÈSE.	119
<i>Bases du premier groupe.</i>	
1. Potasse. § 68.	119
2. Soude. § 69.	122
3. Ammoniaque. § 70.	124
<i>Bases du deuxième groupe.</i>	
1. Baryte. § 71.	125
2. Strontiane. § 72.	127
3. Chaux. § 73.	129
4. Magnésie. § 74.	131
<i>Bases du troisième groupe.</i>	
1. Alumine. § 75.	133
2. Oxyde de chrome. § 76.	133
<i>Bases du quatrième groupe.</i>	
1. Oxyde de zinc. § 77.	136
2. Protoxyde de manganèse. § 78.	138
3. Protoxyde de nickel. § 79.	141
4. Protoxyde de cobalt. § 80.	143
5. Protoxyde de fer et peroxyde de fer. § 81.	145

<i>Bases du cinquième groupe.</i>	
1. Oxyde d'argent. § 82.	147
2. Oxyde de plomb. § 83.	150
3. Protoxyde de mercure et 4. Bioxyde de mercure. § 84.	153
5. Oxyde de cuivre. § 85.	155
6. Oxyde de bismuth. § 86.	158
7. Oxyde de cadmium. § 87.	160
<i>Oxydes métalliques du sixième groupe.</i>	
1. Oxyde d'or. § 88.	161
2. Oxyde de platine. § 89.	161
3. Oxyde d'antimoine. § 89.	162
4. Protoxyde d'étain et 5. Bioxyde d'étain. § 91.	164
6. Acide arsénieux et acide arsénique. § 92.	165
B. FORMES ET COMBINAISONS SOUS LESQUELLES ON SÉPARE ET ON PÈSE LES ACIDES.	
Acides du premier groupe. § 93.	168
Acides du deuxième groupe. § 94.	176
Acides du troisième groupe. § 95.	178
CHAPITRE QUATRIÈME	
Détermination du poids des corps. § 96.	178
I. DÉTERMINATION DU POIDS DES BASES DANS LES COMPOSÉS OU IL N'ENTRE QU'UNE BASE ET UN ACIDE, OU UN MÉTAL ET UN MÉTALLOÏDE.	181
<i>Premier groupe :</i>	
1. Potassé. § 97.	181
2. Soude. § 98.	185
3. Ammoniaque. § 99.	187
4. (Lithine). § 100.	192
<i>Deuxième groupe :</i>	
1. Baryte. § 101.	193
2. Strontiane. § 102.	195
3. Chaux. § 103.	197
4. Magnésie. § 104.	201
<i>Troisième groupe :</i>	
1. Alumine. § 105.	204
2. Sesquioxyde de chrome. § 106.	206
3. (Acide titanique). § 107.	209
<i>Quatrième groupe :</i>	
1. Oxyde de zinc. § 108.	210
2. Protoxyde de manganèse. § 109.	214
3. Protoxyde de nickel. § 110.	221
4. Protoxyde de cobalt. § 111.	225
5. Protoxyde de fer. § 112.	229
6. Peroxyde de fer. § 113.	238
7. (Oxyde d'urane). § 114.	248
<i>Cinquième groupe :</i>	
1. Oxyde d'argent. § 115.	250
2. Oxyde de plomb. § 116.	261
3. Protoxyde de mercure. § 117.	269

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

4. Bioxyde de mercure. § 118.	271
5. Oxyde de cuivre, § 119.	276
6. Oxyde de bismuth. § 120.	286
7. Oxyde de cadmium. § 121.	290
8. Protoxyde de palladium. § 122.	292
<i>Sixième groupe :</i>	
1. Oxyde d'or. § 123.	294
2. Oxyde de platine. § 124.	296
3. Oxyde d'antimoine. § 125.	297
4. Protoxyde d'étain et 5. peroxyde d'étain. § 126.	304
6. Acide arsénieux et 7. Acide arsénique. § 127.	309
8. (Acide molybdiqué). § 128.	317
II. DÉTERMINATION DU POIDS DES ACIDES ET LEUR SÉPARATION D'AVEC LES BASES DANS LES COMPOSÉS OU IL N'ENTRE QU'UN ACIDE ET UNE BASE, OU UN MÉTAL ET UN MÉTALLOÏDE.	
<i>Premier groupe :</i>	
Première section.	
1. Acide arsénieux et acide arsénique. § 129.	319
2. Acide chromique. § 130.	319
Appendice : aci des sélénieux, sulfureux, hyposulfureux, iodique, azoteux et hypoazotique. § 131.	325
Deuxième section.	
1. Acide sulfurique. § 132.	329
Appendice : acide hydrofluosilicique. § 133.	337
Troisième section.	
1. Acide phosphorique.	
I. Dosage. § 134.	358
II. Séparation d'avec les bases. § 135.	348
2. Acide borique. § 136.	354
3. Acide oxalique. § 137.	358
4. Acide fluorhydrique. § 138.	361
Quatrième section.	
1. Acide carbonique. § 139.	366
2. Acide silicique. § 140.	384
<i>Deuxième groupe :</i>	
1. Acide chlorhydrique. § 141.	393
Appendice : dosage du chlore libre. § 142	399
2. Acide bromhydrique. § 143.	402
Appendice : dosage du brome libre. § 144.	404
3. Acide iodhydrique. § 145.	405
Appendice : dosage de l'iode libre. § 146.	410
4. Acide cyanhydrique. § 147.	415
5. Acide sulfhydrique et sulfures métalliques. § 148.	423
<i>Troisième groupe :</i>	
1. Acide azotique. § 149.	435
2. Acide chlorique. § 150.	430
CHAPITRE CINQUIÈME	
Séparation des corps. § 151.	452
I. SÉPARATION DES BASES ENTRE ELLES.	455

<i>Premier groupe :</i>	
Séparation des oxydes du groupe I. les uns d'avec les autres. § 152.	455
<i>Deuxième groupe :</i>	
I. Séparation des oxydes du groupe II. d'avec ceux du groupe I. § 153	462
II. Séparation des oxydes du groupe II. les uns d'avec les autres. § 154.	468
<i>Troisième groupe :</i>	
I. Séparation des oxydes du groupe III. d'avec les alcalis. § 155. . .	473
II. Séparation des oxydes du groupe III. d'avec les terres alcalines. § 156.	474
III. Séparation de l'oxyde de chrome d'avec l'alumine. § 157.	478
<i>Quatrième groupe :</i>	
I. Séparation des oxydes du groupe IV. d'avec ceux du groupe I. § 158.	479
II. Séparation des oxydes du groupe IV. d'avec ceux du groupe II. § 159.	480
III. Séparation des oxydes du groupe IV. d'avec ceux du groupe III. et les uns d'avec les autres. § 160.	484
IV. Séparation du peroxyde de fer, de l'alumine, du protoxyde de man- ganèse, de la chaux, de la magnésie, de la potasse et de la soude. § 161.	502
Séparation de l'oxyde d'urane d'avec les oxydes des groupes I-IV.	506
<i>Cinquième groupe :</i>	
I. Séparation des oxydes du groupe V. d'avec ceux des groupes I-IV. § 162.	509
II. Séparation des oxydes du groupe V. les uns d'avec les autres. § 163	517
<i>Sixième groupe :</i>	
I. Séparation des oxydes du groupe VI. d'avec ceux des groupes I-V. § 164	527
II. Séparation des oxydes du groupe VI. les uns d'avec les autres. § 165	544
II. SÉPARATION DES ACIDES ENTRE EUX.	
<i>Premier groupe.</i> § 166.	551
<i>Deuxième groupe :</i>	
I. Séparation des acides du groupe II. d'avec ceux du groupe I. § 167. Appendice : Analyse des combinaisons renfermant des sulfures alcali- nins, des carbonates, des sulfates et des hyposulfites. § 168. . .	558
II. Séparation des acides du groupe II. les uns d'avec les autres. § 169.	562
<i>Troisième groupe :</i>	
Séparation des acides du groupe III. d'avec ceux des groupes I. et II. et les uns d'avec les autres. § 170.	572

CHAPITRE SIXIÈME

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES MATIÈRES ORGANIQUES. § 171.	574
I. Essai qualitatif des matières organiques. § 171. . .	575
II. Dosage quantitatif des éléments renfermés dans les substances organiques. § 173.	579

A. ANALYSE DES COMPOSÉS DE CARBONE ET D'HYDROGÈNE OU DE CARBONE, D'HYDROGÈNE ET D'OXYGÈNE.	
a. Corps solides.	
α . Facilement combustibles, non volatils.	
1. Procédé de Liebig. § 174	581
I. Appareil et objets nécessaires.	581
II. Pratique de l'analyse.	589
2. Modification de <i>Bunsen</i> au procédé 1. § 175.	595
β . Corps difficilement combustibles, non volatils.	
1. Combustion avec le chromate de plomb. § 176.	597
2. Combustion avec l'oxyde de cuivre et le chlorate ou le perchlorate de potasse. § 177.	598
3. Combustion avec l'oxyde de cuivre et l'oxygène gazeux. § 178	599
γ . Substances hygroscopiques, corps volatils ou qui éprouvent une modification à 100°, par exemple qui perdent de l'eau. § 179.	604
h. Corps liquides.	
α . Volatils. § 180.	605
β . Fixes. § 181	607
Appendice à A. § 182.	
Appareils modifiés pour absorber la vapeur d'eau et l'acide carbonique.	
609	
B. ANALYSE DES COMPOSÉS FORMÉS DE CARBONE, D'HYDROGÈNE, D'OXYGÈNE ET D'AZOTE.	
a. Dosage du carbone et de l'hydrogène dans les substances azotées. §. 183	
613	
b. Dosage de l'azote dans les matières organiques.	
614	
α . Dosage de l'azote en volume.	
1. Dosage par le volume relatif de l'azote. § 184.	
aa. D'après <i>Liebig</i>	615
bb. D'après <i>Bunsen</i>	617
cc. D'après <i>Marchand et Gottlieb</i>	620
dd. D'après <i>Simpson</i>	620
2. Dosage par le volume absolu de l'azote. § 185.	
aa. D'après <i>Dumas</i>	620
bb. D'après <i>Simpson</i>	623
cc. D'après <i>Gibbs</i>	626
β . Dosage de l'azote en le transformant en ammoniaque, suivant <i>Varrentrapp et Will</i> . § 186.	
627	
γ . Modification du procédé de <i>Varrentrapp et Will</i> par <i>Péligot</i> . § 187.	
634	
C. ANALYSE DES COMPOSÉS ORGANIQUES SULFURÉS. § 188.	
635	
I. Méthode par voie sèche.	
1. Dans les substances fixes, peu riches en soufre, d'après <i>Liebig</i>	636
2. Dans les substances fixes ou peu volatiles renfermant plus de 5 pour 100 de soufre, suivant <i>Kolbe</i>	637
3. Dans les substances quelconques, suivant <i>Debus</i>	637
4. Dans les substances quelconques, suivant <i>J. Russel</i>	638
5. Méthodes basées sur la combustion directe de la matière sulfurée par l'oxygène.	639
6. Dosage du soufre dans les charbons minéraux et dans le coke.	645
II. Méthodes par voie humide.	
1. Suivant <i>Beudant, Daguin et Rivot</i>	646
2. Suivant <i>Carius</i>	646
4. Suivant <i>Pearson</i>	648
D. DOSAGE DU PHOSPHORE DANS LES COMPOSÉS ORGANIQUES. § 189.	
649	

E. ANALYSE DES COMPOSÉS ORGANIQUES RENFERMANT DU CHLORÉ (DU BROMÉ, DE L'IODE).	
§ 190.	649
I. Méthodes par voie sèche.	
1. Par calcination avec la chaux ou avec la chaux sodée.	651
2. Par calcination avec le fer et le protoxyde de fer.	652
3. Par combustion dans un courant d'oxygène.	652
II. Méthodes par voie humide. Procédé de <i>Carius</i>.	653
F. ANALYSE DES COMPOSÉS ORGANIQUES RENFERMANT DES COMPOSÉS MINÉRAUX.	
§ 191.	655
Appendice aux §§ 174 à 191. § 192.	
A. Méthodes pour doser directement l'oxygène dans les substances organiques.	657
B. Méthodes qui s'écartent plus ou moins des procédés ordinaires. Procédé de <i>Cloëz</i>.	663
III. Détermination de l'équivalent des matières organiques.	
1. D'après les rapports de combinaison des acides et des bases, etc. § 193.	667
2. D'après le poids spécifique des vapeurs. § 194.	668
3. D'après les produits de décomposition. § 195.	675

DEUXIÈME SECTION. — CALCUL DES ANALYSES

I. Calcul des éléments cherchés d'après les combinaisons trouvées, et représentation du résultat en centièmes.	
§ 196.	
1. Quand la substance cherchée est trouvée telle quelle.	
a. Avec des solides, des liquidés, ou des gaz obtenus par pesées. § 197.	677
b. Avec des gaz mesurés en volumes. § 198.	677
2. Quand la substance cherchée est introduite dans une combinaison, § 199.	681
3. Dans les analyses indirectes. § 200.	685
Appendice à I. Valeur moyenne, perte, excès dans les analyses. § 201.	685
II. Détermination de la formule empirique. § 202.	687
III. Détermination de la formule rationnelle. § 203.	690
IV. Calcul des densités de vapeurs. § 204.	696

DEUXIÈME PARTIE

SPÉCIALITÉS

I. Analyse des eaux naturelles.	
A. ANALYSE DES EAUX DOUCES NATURELLES. § 205.	702
Appendice. — Mesure de la dureté des eaux.	724
B. ANALYSE DES EAUX MINÉRALES. § 206.	728
1. Pratique de l'analyse.	
A. Travaux à la source.	
I. Appareils et objets nécessaires. § 207.	729

II. Pratique des opérations. § 208.	734
B. Travaux dans le laboratoire.	
I. Analyse qualitative.	744
II. Analyse quantitative dans le cas des eaux alcalines. § 209.	744
Recherche des gaz. § 210.	760
Modifications dans le procédé précédent avec les eaux salines, sans bicarbonates alcalins. § 211	762
Remarques sur l'analyse des eaux sulfureuses. § 212.	765
2. Calcul de l'analyse, contrôle, représentation des résultats. § 215.	767
II. Analyse des produits industriels et minéraux que l'on rencontre le plus souvent, tant au point de vue de leur composition que sous celui de leur valeur commerciale.	775
1. DÉTERMINATION DES ACIDES LIBRES (ACIDIMÉTRIE).	
A. Par le poids spécifique. § 214.	775
B. Par saturation à l'aide d'un liquide alcalin de force connue. § 215.	784
C. Modification de <i>Kieffer</i> à la méthode ordinaire. § 216.	800
D. Par la pesée de l'acide carbonique chassé du bicarbonate de soude par l'acide libre. § 217.	801
E. Méthodes qui ne s'appliquent qu'à des cas particuliers	802
2. DÉTERMINATION DES ACIDES LIBRES OU CARBONATÉS (ALCALIMÉTRIE).	803
A. Mesure de la potasse, de la soude, du carbonate de potasse, de celui de soude et aussi de l'ammoniaque en dissolution, d'après les poids spécifiques des dissolutions. § 218.	789
B. Méthodes pour doser dans une substance un alcali libre et un alcali carbonaté ensemble.	807
I. Méthodes volumétriques par saturation.	
a. Méthode de <i>Descroisilles</i> et <i>Gay-Lussac</i> . § 219	807
b. Procédé de <i>Fr. Mohr</i> . § 220.	809
II. Méthode par pesées suivant <i>Fresenius</i> et <i>Will</i> . § 221.	811
C. Dosage des alcalis caustiques en présence des alcalis carbonatés. § 222.	811
3. APPLICATION DE L'ALCALIMÉTRIE AU DOSAGE DES TERRES ALCALINES. § 223.	812
4. COMPOSÉS DE POTASSE LES PLUS IMPORTANTS AU POINT DE VUE TECHNIQUE.	814
A. Potasses. § 224.	814
B. Chlorure de potassium et C. Sulfate de potasse. § 225.	817
D. Azotate de potasse (salpêtre). § 226	821
Appendice au salpêtre.	
E. Analyse de la poudre à tirer. § 227.	823
F. Tartre. § 228.	829
5. COMPOSÉS DU SODIUM.	831
A. Soudes. § 229.	831
B. Sel de cuisine. Sel marin. § 230.	839
C. Sulfate de soude. § 231.	840
6. COMPOSÉS DU BARYUM. — (Spath pesant). § 232.	842
7. COMPOSÉS DU CALCIUM.	845
A. Phosphate de chaux (Phosphorites, etc. — Voir analyse des en- grais).	
B. Chlorure de chaux. § 225.	845
a. Méthode de <i>Pénot</i>	844

b. Modification de la méthode de <i>Pénot</i> par <i>Fr. Mohr</i>	845
c. Méthodes iodométriques	846
d. Méthode de <i>Otto</i>	847
C. Acétate de chaux. § 234.	849
D. Pierre à chaux. — Dolomie. — Marnes. — Ciments, etc. § 235.	853
8. COMPOSÉS D'ALUMINIUM. § 236.	860
A. Argiles. — Voir composés du silicium. § 238.	
B. Sulfate d'alumine.	860
9. COMBINAISONS DU SILICIUM.	861
A. Analyse des silicates naturels et en particulier des silicates mélangés. § 237.	861
B. Analyse des argiles. § 238.	866
10. COMPOSÉS CHROMÉS. FER CHROMÉ. § 239.	872
11. COMPOSÉS DU ZINC.	
A. Carbonate de zinc naturel (calamine noble). — Silicates de zinc (calamine, calamine silicatée). § 240.	877
C. Blende. § 241.	878
D. Minerais de zinc en général.	
I. Dosage par les liqueurs titrées de leur teneur en zinc. § 242.	882
II. Dosage électrolytique du zinc dans les minerais. § 243.	889
E. Zinc métallique. § 244.	890
F. Poussière de zinc. § 245.	892
12. COMBINAISONS DU MANGANÈSE.	
A. Bioxyde de manganèse (Pyrolusite). § 246.	894
I. Dessiccation des essais de manganèse.	895
II. Dosage du bioxyde pur dans les manganèses. § 247.	895
III. Essai des manganèses au point de vue de leur humidité. § 248.	901
IV. Mesure de la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour opérer la décomposition complète d'un manganèse. § 249.	902
B. Minerais de manganèse en général. — Dosage du manganèse métallique. § 250.	903
13. COMPOSÉS DU NICKEL.	
A. Minerais de nickel, mattes, etc. § 251.	904
B. Nickel métallique du commerce. § 252.	911
14. COMPOSÉS DU FER.	
A. Minerais de fer.	
I. Méthodes d'analyse complète. § 253.	915
II. Dosage du fer dans les minerais de fer. § 254.	919
B. Différentes sortes de fontes.	
I. Fontes. § 255.	925
II. Acier et fer.	958
C. Pyrites de fer. § 256.	960
15. COMPOSÉS D'URANE. § 257.	970
16. COMPOSÉS D'ARGENT. § 258.	971
17. COMPOSÉS DU PLOMB. § 259.	973
18. COMPOSÉS DU MERCURE. § 260.	990
19. COMPOSÉS DU CUIVRE.	
A. Minerais de cuivre. § 261.	993
B. Différentes sortes de cuivre.	
I. Cuivre de cémentation. § 262.	1011

II. Cuivre d'œuvre, cuivre raffiné, § 263	1013
C. Alliages de cuivre, § 264	1026
20. COMPOSÉS DU BISMUTH, § 265	1032
21. COMPOSÉS D'ANTIMOINE, § 266.	1038
22. COMPOSÉS D'ÉTAIN, § 267.	1042
23. COMPOSÉS DE L'ARSENIC, § 268.	1053
24. COMPOSÉS DU PHOSPHORE, § 269.	1055
25. COMPOSÉS DU SOUFRE, § 270.	1058
26. COMBINAISONS DE L'AZOTE, § 271	1062
27. COMPOSÉS DU CARBONE, § 272.	1067
28. COMPOSÉS DE L'HYDROGÈNE, § 273	1075
Appendice au chapitre II des spécialités.	
I. Dosage du sucre de raisin, du sucre de fruits, du sucre interverti, du maltose, du sucre de lait, du sucre de canne, de l'amidon et de la dextrine.	1076
A. Méthodes basées sur la réduction du bioxyde de cuivre en protoxyde, § 274.	1077
B. Méthodes fondées sur la réduction des composés de mercure, § 275	1090
C. Méthode qui s'appuie sur la décomposition du sucre dans la fermentation alcoolique, § 276.	1093
D. Dosage du sucre de canne, de la dextrine et de la fécule, § 277.	1095
II. Dosage de l'alcool, § 278.	1100
III. Dosage de l'acide tannique.	
A. Méthode de <i>Læwenthal</i> , § 279.	1102
B. Méthode de <i>K. Hammer</i> , § 280.	1108
C. Modification à la méthode de <i>Hammer</i> , § 281.	1111
IV. Essai de l'antracène, § 282.	1112
III. Analyse des cendres végétales, § 283.	1113
I. Préparation des cendres, § 284.	1115
II. Analyse des cendres, § 285.	1121
α. Cendres dans lesquelles dominant les carbonates alcalins et alcalino-terreux et dans lesquelles on peut regarder tout l'acide phosphorique comme combiné au peroxyde de fer, § 286.	1122
β. Cendres attaquables par l'acide chlorhydrique dans lesquelles il y a encore de l'acide phosphorique outre celui combiné au fer, § 287	1127
γ. Cendres non attaquables par l'acide chlorhydrique. § 288.	1128
Méthodes complémentaires pour déterminer certaines substances inorganiques qui se trouvent dans les plantes, § 289.	1129
Représentation des résultats, § 290.	1132
IV. Analyse des terres, § 291.	1133
A. CHOIX DE L'ÉCHANTILLON, § 292.	1134
B. ANALYSE MÉCANIQUE, § 293.	1134

<i>a.</i> Méthode mécanique pure, § 294.	1136
<i>b.</i> Méthode de Schläesing, § 295.	1138
C. ANALYSE CHIMIQUE, § 296.	1140
1. Dosage de l'humidité.	1141
2. Dosage de l'eau chimiquement combinée.	1141
3. Dosage des substances solubles dans l'eau, § 297.	1141
4. Dosage des substances solubles dans l'acide chlorhydrique, § 298.	1144
5. Dosage des parties insolubles dans l'acide chlorhydrique, § 299.	1147
6. Analyse du résidu insoluble dans l'acide sulfurique, § 300.	1148
7. Dosage du carbone des combinaisons organiques, § 301.	1149
<i>a.</i> Dosage du carbone total.	1149
<i>b.</i> Dosage des substances humiques	1151
<i>c.</i> Détermination des substances céroïdes et résinoïdes.	1152
8. Dosage des éléments azotés du sol, § 302.	1152
<i>a.</i> Dosage de l'acide azotique.	1153
<i>b.</i> Dosage de l'ammoniaque.	1153
<i>c.</i> Dosage de l'azote à l'état de composés organiques.	1156
9. Dosages complémentaires, § 303.	1156
10. Représentation des résultats, § 304.	1159
V. Analyse des engrais.	1159
A. GÉNÉRALITÉS, § 305.	1159
B. PRISE DE L'ÉCHANTILLON, § 306	1160
C. ANALYSE DES ENGRAIS QUI DOIVENT UNIQUEMENT OU PRESQUE UNIQUEMENT LEUR VALEUR A LEUR RICHESSE EN ACIDE PHOSPHORIQUE.	1162
I. Engrais qui renferment l'acide phosphorique entièrement sous forme de combinaisons insolubles dans l'eau, § 307.	1162
1. Détermination de l'humidité.	1162
2. Dosage de l'acide phosphorique.	1162
<i>a.</i> Dissolution de la substance, § 308.	1165
<i>b.</i> Pratique de l'analyse.	1164
<i>α.</i> Méthode par le molybdène, § 309.	1164
<i>β.</i> Méthode de C. Glaser, § 310.	1167
II. Engrais qui renferment l'acide phosphorique en partie sous forme de combinaisons solubles dans l'eau, § 311.	1168
1. Détermination de l'humidité.	1169
2. Dosage de l'acide phosphorique.	1169
<i>a.</i> Sous les trois états dans lesquels il peut se rencontrer dans les superphosphates.	1169
<i>α.</i> Dosage de l'acide phosphorique soluble dans l'eau, § 312.	1169
<i>aa.</i> Préparation de la dissolution.	1169
<i>bb.</i> Détermination de la richesse de la solution, § 313.	1170
<i>αα.</i> Méthode pondérale.	1170
<i>ββ.</i> Méthode volumétrique par l'urane.	1170
<i>γγ.</i> Méthode acidimétrique, § 314.	1171
<i>β.</i> Dosage des acides phosphoriques rétrogradé et non désagrégé, § 315.	1174

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.	1531
<i>b.</i> Méthodes abrégées pour la détermination de la valeur des superphosphates	1175
<i>α.</i> Dosage de l'acide phosphorique soluble, § 316.	1175
<i>β.</i> Dosage de l'acide phosphorique soluble dans le citrate, § 317.	1176
<i>c.</i> Dosage de l'acide phosphorique total dans les superphosphates	1177
D. ANALYSE DES ENGRAIS QUI DOIVENT LEUR VALEUR UNIQUEMENT OU PRESQUE UNIQUEMENT A LEUR TENEUR EN POTASSE, § 319.	1177
E. ANALYSE DES ENGRAIS QUI DOIVENT LEUR VALEUR EXCLUSIVEMENT OU PRESQUE EXCLUSIVEMENT A LEUR TENEUR EN AZOTE	1178
I. Salpêtre du Chili, § 320.	1179
II. Sels ammoniacaux.	1184
<i>a.</i> Méthode par distillation, § 321.	1184
<i>b.</i> Méthode azotométrique, § 322.	1186
III. Substances contenant de l'azote dans des combinaisons organiques.	1194
<i>a.</i> Méthode de Varrentrapp-Will modifiée, § 323.	1194
<i>b.</i> Méthode de Kjeldahl, § 324.	1197
<i>α.</i> Méthode primitive de Kjeldahl, § 325.	1198
<i>β.</i> Modifications de la méthode de Kjeldahl, § 326.	1200
F. ANALYSE DES ENGRAIS QUI CONTIENNENT DEUX SUBSTANCES FERTILISANTES OU PLUS.	1204
I. Procédé général, § 327	1204
1. Dosage de l'eau.	1205
2. Matières fixes en totalité.	1205
3. Éléments solubles et éléments insolubles dans l'eau.	1205
4. Éléments fixes en particulier	1205
5. Carbone total.	1205
6. Combinaisons du soufre	1206
7. Azote total, § 328.	1206
<i>a.</i> Traitement préliminaire	1206
<i>b.</i> Pratique de l'analyse.	1206
<i>α.</i> D'après Dumas.	1206
<i>β.</i> D'après la méthode de Kjeldahl modifiée par Jodlbauer.	1207
<i>γ.</i> D'après la méthode de Will-Varrentrapp et ses modifications.	1207
8. Azote sous ses différentes formes, § 329.	1209
<i>α.</i> Sous forme de combinaisons ammoniacales.	1209
<i>β.</i> Sous forme d'acide azotique.	1209
<i>γ.</i> Sous forme de combinaisons organiques.	1210
II. Analyse des engrais commerciaux.	1211
1. Engrais préparés avec les os, § 330.	1211
<i>a.</i> Poudre d'os.	1211
<i>b.</i> Noir animal.	1212
<i>c.</i> Cendre d'os.	1214
<i>d.</i> Phosphate de chaux précipité préparé avec les os	1214
<i>e.</i> Superphosphates fabriqués avec des préparations d'os	1214

2. Guano (guano du Pérou), § 331	1214
<i>a.</i> Guano brut.	1214
<i>b.</i> Guano désagrégé.	1218
3. Engrais de poissons, poudre de corne, poudre de tendons, poudre de chair, § 332	1218
4. Engrais mixtes, § 333.	1219
VI. Analyse de l'air atmosphérique	1220
<i>A.</i> DOSAGE DE L'EAU ET DE L'ACIDE CARBONIQUE.	1220
I. Méthode de Brunner, § 334.	1220
II. Méthode de Pettersson, § 335.	1223
<i>B.</i> DOSAGE DE L'ACIDE CARBONIQUE SEUL.	1227
I. Procédé primitif de Pettenkofer, § 336	1227
II. Modifications du procédé de Pettenkofer	1229
1. D'après Sondén, § 337	1229
2. D'après Spring et Roland, § 338.	1230
3. Modifications concernant le titrage de l'eau de baryte, § 339	1233
III. Procédé indiqué par Fr. Mohr, employé et essayé par Hlasi- wetz et H. V. Gilm, § 340.	1233
<i>C.</i> DOSAGE DE L'OXYGÈNE ET DE L'AZOTE, § 341.	1234

TROISIÈME PARTIE

Exercices analytiques.	1237
<i>A.</i> Dosages simples par les pesées, pour acquérir l'habitude des opéra- tions analytiques les plus ordinaires.	1238
<i>B.</i> Analyse complète des sels par pesées, calcul de leurs formules d'a- près les résultats obtenus.	1241
<i>C.</i> Séparation de deux bases ou de deux acides et dosages par les li- queurs titrées	1249
<i>D.</i> Analyse des alliages, des minéraux, des produits industriels, etc. par des pesées ou par les liqueurs titrées.	1244
<i>E.</i> Détermination de la solubilité des sels.	1254
<i>F.</i> Détermination de la solubilité des gaz dans les liquides et analyse des mélanges gazeux	1254
<i>G.</i> Analyse élémentaire organique, détermination de l'équivalent des substances organiques et analyses dans lesquelles on applique la méthode des analyses élémentaires organiques	1255

APPENDICE

I. Documents analytiques	1257
II. Tables pour le calcul des analyses	
TABLE I. Équivalents des corps simples	1285
TABLE II. Comparaison des poids équivalents des corps simples	1287
TABLE III. Poids atomiques des corps simples d'après les calculs de Klarke et de L. Meyer et K. Seubert	1289
TABLE IV. Poids équivalents nouvellement déterminés.	1291
TABLE V. Composition des bases et des acides oxygénés.	1294
TABLE VI. Réduction des combinaisons trouvées en les éléments cher- chés par une simple multiplication ou division	1298
TABLE VII. Quantité de l'élément cherché correspondant au poids de la combinaison trouvée	1300
TABLE VIII. Poids spécifique et absolu de quelques gaz.	1316
TABLE IX. Comparaison des degrés du thermomètre à mercure avec ceux du thermomètre à air	1317

FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE

TABLE ALPHABÉTIQUE

A

Acétate de baryte. Réactif, 104.

Acétate de chaux, 849.

Acétate basique de fer. Caractères, 147.

Acétate de plomb. Réactif, 106; — analyse, 989; — exercice analytique, 1239.

Acétate de soude. Réactif, 102.

Acétate d'urane. Réactif, 105.

Acides combinés. Dosage volumétrique, 799.

Acides libres. Dosage, 791.

Acide acétique. Réactif, 97; — Tables de densité, 782. — Dosage, 802.

Acide antimoniaux. Caractères, composition, 162.

Acide apocréniqne dans les eaux minérales, 764.

Acide arsénieux. Réactif, 113; — dosage, 509; exercice analytique, 1239.

Acide arsénieux et acide arsénique. Séparés d'avec les autres acides du groupe I, 531; — séparés l'un d'avec l'autre, 543, 550.

Acide arsénique. Dosage, 509.

Acide azotique. Réactif, 97; — dosage et séparation d'avec les bases, 455; — séparé d'avec les acides, 572. — Dosage dans les eaux, 705; dans les engrais, 1179, 1207; dans les terres, 1146, 1153; dans l'azotate de potasse, exercice, 1240. — Tables de densité, 780.

Acide azoteux. Dosage, 328. — Dosage dans les eaux, 708.

Acide benzoïque (équivalent de l'), détermination, exercice analytique, 1256.

Acide borique. Dosage, 554; — séparé d'avec les acides du groupe I, 531; — séparé d'avec les bases, 537.

Acide bromhydrique. Dosage, 402. — séparé d'avec les acides du groupe I, 1558.

Acide carbonique. Dosage, 366; — séparé d'avec les bases, 373; — dans l'air, 1220, 1223, 1227, 1229, 1230, 1235; — dans les eaux minérales, 734, 757, 739, 750; — séparé d'avec les acides du groupe I, 531.

Acide chlorhydrique. Réactif, 97; — dosage, 395; — séparé d'avec les acides du groupe I, 538. — Tables de densité, 778.

Acide chlorique. Dosage et séparation d'avec les bases, 450; — séparé d'avec les autres acides, 572.

Acide chromique. Dosage, 319; séparé d'avec les bases, 323; — séparé d'avec les acides du groupe, I, 515.

Acide citrique. Tables de densité des solutions, 785.

Acide crénique dans les eaux minérales, 734.

Acide cyanhydrique. Dosage, 415; — séparé d'avec les acides du groupe I, 558.

Acide fluorhydrique. Réactif, 98; — caractères, composition, 178; — dosage, 561; — séparé d'avec les acides du groupe I, 531.

Acides humiques. Dosage dans les terres, 1151.

Acide hydrofluosilicique. Réactif, 99; — dosage, 337.

Acide hypoazotique. Dosage, 528.

Acide hypochloreux. Dosage, 843.

Acide hyposulfureux. Dosage, 327.

Acide iodhydrique. Dosage, 405; — séparé d'avec les acides du groupe I, 538.

Acide iodique. Dosage, 328.

Acide molybdique. Dosage, 317.

Acide nitrique (Voir Acide azotique).

Acide oxalique. Réactif, 109; — dosage, 338; — séparé d'avec les acides du groupe, I, 531; — séparé d'avec les bases, 360.

- Acide phosphorique.** Dosage, 538, 1164, 1167, 1170, 1171; — dans les superphosphates, 1171; — séparé d'avec les acides du groupe I, 531; — séparé d'avec les bases, 348. — Tables de densité, 781.
- Acide phosphorique non désagrégé,** dosage dans les engrais, 1174; — rétrogradé, dosage dans les engrais, 1174; — soluble, dosage dans les engrais, 1175; — soluble dans le citrate, 1176; — soluble dans l'eau, 1169; — total, 1178.
- Acide prussique** (Voir Acide cyanhydrique).
- Acide rosolique,** 797.
- Acide sélénieux.** Dosage, 525.
- Acide silicique.** Caractères, composition, 174; — dosage, 584; — séparé d'avec les acides du groupe I, 531; — séparé d'avec les bases, 584; — hydraté, caractères, composition, 174.
- Acide sulfhydrique.** Réactif, 99; — dosage, 423; dosage dans les eaux minérales 765; — séparé d'avec les halogènes, 571; — séparé d'avec les acides du groupe, I, 538.
- Acide sulfureux.** Réactif, 112; — dosage, 327; sa solubilité dans l'eau comme exercice analytique, 1284.
- Acide sulfurique.** Réactif, 96; — dosage, 529; — séparé d'avec les acides du groupe I, 531; séparé d'avec les bases, 535; — tables de densité, 776; — fumant, analyse, 1059; — des chambres de plomb, 1066.
- Acide tannique.** Dosage, 1102; — exercice, 1253.
- Acide tartrique.** Réactif, 97. — Tables de densité, 783; — dosage, 829, 1247; — Analyse, exercice, 1253.
- Acide titanique.** Dosage, 209.
- Acide urique.** Exercice analytique, 1255.
- Acidimétrie,** 775. — Exercice analytique, 1247.
- Acier.** Analyse, 938.
- Air atmosphérique.** Analyse, 1220; — exercice analytique, 1254. — Dosage de l'acide carbonique, 1220, 1223, 1227; — dosage de l'eau, 1220, 1223; — dosage de l'azote, 1234; — dosage de l'oxygène, 1234.
- Alcalimétrie,** 803. — Exercice analytique, 1249.
- Alcalis.** Dosage d'un alcali libre ou carbonaté, 807.
- Alcool.** Réactif, 96. — Dosage, 1100. — Exercice analytique, 1253.
- Alliages de cuivre.** Analyse, 1026.
- Alliages d'antimoine.** Analyse, 1041.
- Alliages d'étain.** Analyse, 1045.
- Alumine.** Dosage, 204; — caractères, composition, 153; — séparée d'avec les alcalis, 473; — séparée d'avec les terres alcalines, 474; — hydratée, caractères, 155.
- Alun.** Exercice analytique, 1240.
- Amidon.** Dosage, 1097.
- Ammonique.** Réactif, 99; — dosage, 187; dans les terres, 1133; — dans les engrais, 1184, 1186, 1209; — dosage dans les eaux minérales, 757 et dans les eaux douces, 720; — exercice, 1249; — séparée d'avec la potasse, la soude et la lithine, 458. — Densité des solutions, 806.
- Analyses** (calcul des), 677.
- Analyses indirectes.** (calcul des), 683.
- Analyses organiques élémentaires,** 374; — des substances renfermant du chlore (brome, iode), 649; — des substances renfermant du soufre, 633; — des substances non azotées volatiles ou solides, mais modifiées à 100°, 604; — des substances non azotées liquides, liquides, 605; — des substances non azotées, solides, fixes, facilement combustibles, 584; — des substances non azotées solides non volatiles, difficilement combustibles, 597; — des substances non azotées liquides, non volatiles, 607; — des substances azotées, 613: — des substances renfermant des matières minérales, 655.
- Analyses volumétriques** ou par des liqueurs titrées, 93.
- Anthracène.** Essai, 1112. — Dosage dans l'anthracène brut, exercice, 1235.
- Antimoine.** Caractères, 162; — séparé d'avec les bases des groupes I-IV, 528; — séparé d'avec l'étain, 541; — l'or, 541; — d'avec le platine, 541. — Analyse (composés d'), 1058.
- Antimoniate d'antimoine.** Caractères, composition, 163.
- Apatite.** Analyse, 1162.
- Appareils à potasse,** 583, 610.
- Argent.** Réactif, 115; — caractères, 147; — dosage dans les galènes, 976; — séparé d'avec les bases des groupes I-IV, 509. — Analyse (composés d'), 971.
- Argentan.** Analyse, 1031.
- Argiles.** Analyse, 866.
- Arséniate ammoniaco-magnésien.** Caractères, composition, 166.
- Arséniate de fer.** Caractères, composition, 167.
- Arséniate de plomb.** Caractères, 165.
- Arsenic.** Séparé d'avec l'antimoine, 541; 544; — séparé d'avec les bases des groupes I-IV, 527; — séparé d'avec l'étain, 542; — d'avec l'or, 541; — d'avec le platine, 541. — Analyse (composés d'), 1053. — Dosage dans une limonite, exercice, 1252.

Arsénio-molybdate d'ammoniaque. Caractères, 168.
Azotate d'ammoniaque. Réactif, 108.
Azotate d'argent. Réactif, 106.
Azotate basique de bismuth. Caractères, 159. — Analyse, 1037.
Azotate de potasse. Réactif, 106; — caractères, composition, 120. — Dosage, 821.
Azotate de soude. Réactif, 106; — caractères, composition, 123; — analyse, 1179.
Azoto. Dosage dans l'air atmosphérique, 1165; — dosage dans les matières organiques, 615; — recherche dans les matières organiques, 576.
Azote. Dosage d'après Bunsen, 617; — d'après Dumas, 620, 1194; — d'après Gibbs, 626; — d'après Kjeldahl, 1197; — d'après Kjeldahl modifié, 1200; — d'après Liebig, 615; — d'après Marchand et Gottlieb, 620; — d'après Péligot, 634, 1194, 1207; — d'après Simpson, 625; — d'après Varrentrapp-Will, 634, 1194, 1207; — dans l'air, 1254; — dans les engrais, 1194, 1206, 1209; — dans la fonte, 940; — dans les substances organiques, 615 à 634, 1194, 1207; — dans les terres, 1182.
Azote gazeux. Caractères, 125.
Azotite de potasse. Réactif, 103.
Azotite de potasse et de cobalt. Caractères, composition, 144.
Azotomètre et Azotométrie, 1155, 1187.

B

Bain d'air chaud, 47.
Bain d'huile, 50.
Bain-marie, 44.
Bain de paraffine, 51.
Balance, 8.
Ballons jaugés, 26.
Baryte. Dosage, 193; — séparation d'avec les alcalis, 462.
Baryte hydratée. Réactif, 99, 106.
Bichlorure de mercure. Réactif, 106.
Bichromate de potasse. Réactif, 103, 116; — Exercice analytique, 1240.
Bioxyde d'étain. Caractères, composition, 464; — dosage, 304; — séparé d'avec le protoxyde, 850.
Bioxyde de cuivre. Voir oxyde de cuivre.
Bioxyde de mercure. Réactif, 101; — Caractères, composition, 153; — dosage, 271.
Bismuth. Séparé d'avec les bases des groupes I-IV, 509; — séparé d'avec l'argent, 617; — d'avec le mercure, 517;

— d'avec le plomb, 517. — (Composés du), Analyse, 1032.
Bisulfate de potasse. Réactif, 107.
Bisulfate de soude. Réactif, 107.
Bisulfure de cuivre. Caractères, 157.
Bisulfure d'étain. Caractères, 165.
Bisulfure de mercure. Caractères, composition, 154.
Blende. Analyse, 878. — Exercice, 1231.
Borax. Réactif, 106.
Bromelivre — Dosage, 404; — dosage dans les substances organiques, 649; — séparé d'avec le chlore, 562, 570; — séparé d'avec les métaux, 404.
Bromure d'argent. Caractères, composition, 176.
Bronze. Analyse, 1045.
Broyer, 38.
Burettes, 30.
Burettes à pinces, 30.

C

Cadmium. Séparé d'avec les bases des groupes I-IV, 509; — séparé d'avec l'argent, 517; — le bismuth, 517; — le cuivre, 517; — le mercure, 517; — le plomb, 517.
Calamine. Analyse, 877.
Calcaires. Analyse, 853.
Calcination des précipités, 87, 89, 91.
Calcul des analyses directes, 677; — des analyses indirectes, 685; — de l'analyse des eaux minérales, 767.
Caméléon. Réactif, 110.
Carbonate d'ammoniaque. Réactif, 102.
Carbonate de baryte. Réactif, 104; — caractères, composition, 125.
Carbonate de bismuth. Caractères, 158.
Carbonate cadmium. Caractères, composition, 160.
Carbonate de chaux. Caractères, composition, 129; — exercice analytique, 1241.
Carbonate de manganèse. Caractères, 138.
Carbonate de plomb. Caractères, 150.
Carbonate de potasse et de soude. Réactif, 106. — Table de densité des solutions, 804.
Carbonate de soude. Réactif, 102-106; caractères, composition, 125.
Carbonate de strontiane. Caractères, composition, 128.
Carbonate de zinc. Caractères, composition, 136. — Analyse, 877.
Carbone. Dosage dans la fonte, 924 et 935; — dosage dans les matières organiques non azotées, 581 à 613, 663; — dosage dans les matières organiques azotées, 613, 663; — dans les engrais,

1205; — dans l'acier et le fer doux, 958.

Cendres d'os. Analyse, 1214.

Cendres des végétaux. Préparation, 1115; — analyse, 1121.

Charbon de terre. (Voir Houille).

Chaux. Réactif, 99; — dosage, 197; — dosage volumétrique dans les calcaires, 835; — séparé d'avec les alcalis, 462; — d'avec la baryte, 468; — d'avec la strontiane, 468.

Chaux sodée. Réactif, 116.

Chlore. Réactif, 99-109; — libre, dosage, 399; dosage dans les substances organiques, 649; — séparé d'avec les métaux, 398; — dosage volumétrique dans les chlorures, exercice, 1247.

Chlorhydrate d'ammoniaque. Réactif, 103-108; — caractères, composition, 124.

Chlorométrie, 845.

Chlorure d'argent. Caractères, composition, 148; — exercice analytique, 1245.

Chlorure de baryum. Réactif, 104.

Chlorure de calcium. Réactif, 105-117.

Chlorure de chaux. Essai, 845.

Chlorure de platine. Réactif, 106.

Chlorure de plomb. Caractères, composition, 152.

Chlorure de potassium. Caractères, composition, 121. — Dosage, 817.

Chlorure de sodium. Réactif, 113; caractères, composition, 123; — exercice analytique, 1210.

Chlorure de strontium. Réactif, 104.

Chlorure double d'ammonium et de platine. Caractères, composition, 121.

Chlorure double de potassium et de platine. Caractères, composition, 121.

Chlorure double de palladium et de sodium. Réactif, 106.

Chlorure double de platine et de sodium. Caractères, composition, 121.

Choix de la substance dans une analyse, 37.

Chromate de bismuth. Caractères, composition, 159.

Chromate de plomb. Réactif, 115; — caractères, composition, 153, 169.

Chromate de potasse. Réactif, 105-118.

Chrome. Dosage dans l'hématite brune, 917; — dans le fer chromé, exercice, 1232; — dans la fonte, 946, 954.

Ciments, 858.

Cinabre. Exercice analytique, 1243.

Cobalt métallique. Caractères, 143; — séparé d'avec les alcalis, 479; — d'avec les terres alcalines, 480; — d'avec l'oxyde de chrome, 485; — d'avec l'alumine, 485; — d'avec le manganèse, 485; — d'avec le nickel, 485; — d'avec le zinc, 485.

Coke. Analyse, 1070.

Combinaisons oxygénées. Composition, 1294.

Contrôle (Expériences de), 1182.

Coprolithes. Analyse, 1162.

Coralline, 797.

Couppellation, 977.

Crème de tartre. Analyse, 829, 1247; — dosage de l'acide tartrique, total, 829, 1247; — dosage du bitartrate de potasse dans le tartre brut, 1148.

Cuivre. Réactif, 101, 116; — caractères, 155; — dosage volumétrique dans les minerais, 995; — séparé d'avec les bases des groupes I-IV, 509; — d'avec l'argent, 517; — d'avec le bismuth, 517; — d'avec le mercure, 517; — d'avec le plomb, 517.

Cyanogène. Séparé d'avec l'iode, le brome, le chlore, 570; — d'avec les métaux, 417.

Cyanure d'argent. Caractères, composition, 150.

Cyanure de potassium. Réactif, 103.

D

Débourbage des terres à analyser, 1154.

Décantation, 72.

Densité des vapeurs (calcul de la), 696; — (détermination de la), 698.

Densité des eaux minérales, 744.

Désagrégation, 62.

Dessiccateurs, dessiccation, 40; — des précipités, 85.

Dextrine, 1097.

Dissolution, 60.

Disque dessiccateur, 52.

Division mécanique, 53.

Documents analytiques, 1256.

Dolomie. Analyse, 853.

Dosage en poids, 178.

Dosages volumétriques avec le caméléon. Exercices, 1245.

Dureté des eaux, 724.

E

Eau, Réactif, 96; — dosage, 55; — dosage dans l'air atmosphérique, 1220, 1223.

Eau (de source, de fontaine, de rivière, de fleuve). Analyse, 702.

Eaux minérales. Analyse, 728; — mesure de leur densité, 744; — calcul des analyses, 767.

Eaux naturelles. Analyse, 702.

Eau oxygénée, 1075.

Eau régale. Réactif, 99.

Engrais. Analyse, 1159.
Engrais de poissons, 1218.
Engrais commerciaux. Analyse, 1211.
Engrais azotés. Analyse, 1178.
Engrais contenant de la potasse. Analyse, 1177.
Engrais contenant de l'acide phosphorique, 1162.
Engrais mixtes. Analyse, 1214.
Engrais, prise de l'échantillon pour l'analyse, 1160.
Engrais préparés avec les os. Analyse, 1211.
Éprouvettes graduées, 27.
Équivalents, 1285. Détermination dans les substances organiques, 667; — dans une base organique, exercice, 1236.
Étain. Séparé d'avec les bases des groupes I-IV, 527; — d'avec l'or, 541; — d'avec le platine, 511. — (Composés d'), minerais, 1042.
Éther. Réactif, 96. — Analyse, exercice, 1256.
Étuves à dessécher, 44.
Évaporation, 65.
Excès dans les analyses, 685.
Exercices analytiques, 1257.
Expériences du contrôle, 1182.

F

Fécule. Dosage, 1097.
Feldspath. Exercice analytique, 1250.
Fer. Dosage (exercice analytique), 1238, 1245; — dosage suivant *Fuchs* dans les minerais, 922; — dosage volumétrique dans les minerais, 919; — séparé d'avec les alcalis, 479; — d'avec les terres alcalines, 480; — d'avec l'alumine, 483; — d'avec le cobalt, 483; — d'avec le chrome, 485; — d'avec le manganèse, 485; — d'avec le manganèse (exercice analytique), 1214; — d'avec le nickel, 485; — d'avec le zinc, 485; — analyse des minerais, 915.
Fer chromé. Analyse, 872; — forgé, analyse, 858; — limonéux, analyse, 918; — magnétique, analyse, 919; — oligiste, analyse, 915; — spathique, analyse, 919.
Ferri et ferrocyanogène. Séparés d'avec le chloro, 571.
Ferricyanure de potassium. Dosage, 420.
Ferrocyanure de potassium. Dosage, 420.
Ferrocyanures. Analyse, 420.
Filtre (patron de), 74.
Filtration, 75.
Virole à jet, 76.
Virole à laver, 76.

Flacon laveur, 76.
Flacons jaugés, 26.
Flotteur d'Erdmann, 35.
Fuoborure de potassium. Caractères, composition, 175.
Fleur. Séparé d'avec les métaux, 561; — d'avec l'acide borique, 555; — d'avec l'acide silicique et l'acide phosphorique, 556.
Fuorure de calcium. Caractères, composition, 174.
Fuosiliciure de baryum. Caractères, composition, 127.
Foie de soufre. Analyse, 561.
Fonte. Analyse, 924.
Formiate de fer. Caractères, 147.
Formules empiriques (détermination des), 687; — rationnelles (détermination des), 690.
Fourneaux à gaz, 587.

G

Galène. Analyse, 975. — Exercice analytique, 1252.
Gaz des eaux minérales. Analyse, 737, 750-760; — solubilité dans les liquides, 1234; — leur mesure, 18; — poids spécifique et absolu, 000.
Graphite. Analyse, 1067. — Dosage dans la fonte, 955.
Guano. Analyse, 1214.
Guano de Baker. Analyse, 1162; — désagrégé, 1218.
Gypse (*Voir* Sulfate de chaux).

H

Hématite brune. Analyse, 914; — rouge, analyse, 915.
Hydrate de baryte. Réactif, 99, 100.
Humine, dosage dans les terres, 1152.
Hydrogène. Dosage dans les substances organiques non azotées, 581 à 608, 663; — dosage dans les substances organiques azotées, 613, 665; — gazeux, réactif, 108.
Hydrogène sulfuré (*Voir* Acide sulfhydrique).
Hyposulfite de soude. Réactif, 102.
Houille. Analyse, 1070. — Exercice analytique, 1236.

I

Iode. Réactif, 412; — libre, dosage, 410; dosage dans les substances organiques, 619; — séparé d'avec le chloro, le

brome, 566, 567, 569; — séparé d'avec le chlore, exercice analytique, 1249; — séparé d'avec les métaux, 409.

Iodure d'argent. Caractères, composition, 177.

Iodure de palladium. Caractères, composition, 177.

Iodure de potassium. Réactif, 112.

K

Kupfernichel. Analyse, 904.

L

Laiton. Analyse, 1026. — Exercice analytique, 1249.

Lampe à gaz, 65.

Lavage des précipités, 76.

Lévigation, 59, 1156.

Liqueurs titrées (Voir Analyses volumétriques), 95.

Limonite. Analyse, 918.

Lithine. Dosage, 192; — séparée d'avec les alcalis, 460.

M

Magnésie. Dosage, 201; — caractères, composition, 151; — séparé d'avec les alcalis, 464; — la baryte, 468; — la chaux, 468; — la soude (exercice analytique), 1246.

Maltose. Dosage, 1076.

Manganèse. Dosage, 214, 904, 1146; — dans les minerais de manganèse, 903; — séparé d'avec les alcalis, 479; — les terres alcalines, 482, 502, 1146. — l'alumine, 484, 502; — l'oxyde de chrome, 484; — le zinc, 484; — d'avec le fer, exercice, 1244.

Manganèses (Essai des), 895. — Minerais, analyse, 903.

Marnes. Analyse, 855.

Mattes de cuivre et de nickel. Analyse, 904.

Matières organiques. Analyse (Voir analyse des substances organiques).

Mercure. Caractères, 155; — séparé d'avec les bases des groupes I-IV, 509; — d'avec l'argent, 517. — (Composés de), analyse, 990.

Mesure des gaz, 18; — des liquides, 25.

Méthodes par les liqueurs titrées, 95; — volumétriques, 95.

Minerais de fer. Analyse, 913.

Minerais de zinc. Analyse, 882.

Minium. Analyse, 988.

Molybdate d'ammoniaque. Réactif, 103
Moyenne dans les analyses, 685.

N

Nickel séparé d'avec les alcalis, 479; — les terres alcalines, 480; — l'alumine, 485; — l'oxyde de chrome, 485; — le manganèse, 485; — le zinc, 485. — (Minerais de), analyse, 904. — Dosage dans les monnaies, 1050.

Nitrates (Voir Azotates).

Nitrose. Analyse, 1062.

Noir animal. Analyse, 1212.

O

Opérations analytiques, 7.

Or. Caractères, 161; — séparé d'avec les bases des groupes I-IV, 527.

Os en poudre. Analyse, 1211.

Oxalate d'ammoniaque. Réactif, 102.

Oxalate de chaux. Caractères, composition, 130.

Oxalate de plomb. Caractères, 150.

Oxyde d'aluminium (Voir Alumine).

Oxyde d'ammonium (Voir Ammoniaque).

Oxyde d'antimoine. Dosage, 297.

Oxyde d'argent. Dosage, 147.

Oxyde de baryum (Voir Baryte).

Oxyde de bismuth. Dosage, 286; — caractères, composition, 158.

Oxyde de cadmium. Dosage, 290; — caractères, composition, 160.

Oxyde de calcium (Voir Chaux).

Oxyde chrome. Dosage, 206; — caractères, composition, 135; — séparé d'avec les alcalis, 473; — les terres alcalines, 474, 477; — l'alumine, 478.

Oxyde de chrome hydraté. Caractères, composition, 135.

Oxyde de cuivre. Réactif, 114; — caractères, composition, 155; — dosage, 276.

Oxyde de lithium (Voir Lithine).

Oxyde de fer magnétique. Analyse, 919.

Oxyde de magnésium (Voir Magnésie).

Oxyde salin de manganèse. Caractères, composition, 139.

Oxyde d'or. Dosage, 294.

Oxyde de platine. Dosage, 296.

Oxyde de plomb. Réactif, 101; — dosage 262; — caractères, composition, 150; — exercice analytique, 1239.

Oxyde de potassium (Voir Potasse).

Oxyde de sodium (Voir Soude).

Oxyde de strontium (Voir Strontiane).

Oxyde d'urane. Dosage, 248.
Oxyde de zinc. Dosage, 210; caractères, composition, 136
Oxygène. Dosage direct dans les substances organiques, 637.
Oxygène gazeux. Réactif, 115; — dosage dans l'air atmosphérique, 1234.

P

Patron de filtres, 74.
Perchlorure de fer. Réactif, 103.
Permanganate de potasse. Réactif, 110.
Peroxyde d'étain (Voir Bioxyde).
Peroxyde de fer. Caractères, composition, 145; — dosage, 238.
Peroxyde de fer hydraté. Caractères, 145.
Peroxyde de manganèse. Caractères, 139; — exercice analytique, 1252.
Peroxyde de mercure (Voir Bioxyde).
Perte dans les analyses, 685.
Pesée des substances, 13, 54.
Phénolphtaléine, 798.
Phosphates. Analyse, 1162.
Phosphate d'ammoniaque. Réactif, 102.
Phosphate ammoniaco-magnésien. Caractères, composition, 131.
Phosphate d'argent tribasique. Caractères, composition, 172.
Phosphate de chaux. Analyse, 1214.
Phosphate d'étain. Caractères, 172.
Phosphate basique de fer. Caractères, composition, 170.
Phosphate de protoxyde de mercure. Caractères, 172.
Phosphate de soude. Exercice analytique, 1242.
Phosphate d'urane. Caractères, composition, 171.
Phospho-molybdate d'ammoniaque. Caractères, 172.
Phosphore. Dosage dans les matières organiques, 649; — recherche dans les matières organiques, 577. Composés du phosphore, analyse, 1055.
Phosphorite. Analyse, 1162.
Pince à creuset, 90.
Pipettes, 28.
Platine. Caractères, 161; — séparé d'avec les bases des groupes I-V, 527; — d'avec l'or, 541.
Plomb, séparé d'avec les bases des groupes I-V, 509; — l'argent, 517; — le mercure, 517; — (Composés du), analyse, 973.
Poids, 13, 178.
Poids atomique des substances organiques. 667.

Poids atomique des corps simples 1289.
Poids spécifiques (Voir Densités).
Potasse. Réactif, 99, 117; — dosage, 181; — dosage indirect, exercice, 1247.
Potasses (Essai des), 814. — Table de densité des solutions, 805.
Poudre à tirer. Analyse, 823; — (Résidu de la), analyse, 561.
Poudre d'os, 420. — Analyse, 1211.
Poudre de chair. Analyse, 1218.
Poudre de corne. Analyse, 1218.
Poudre de tendons. Analyse, 1218.
Précipitation, 71.
Protochlorure d'étain. Réactif, 106.
Protochlorure de mercure. Caractères, composition, 153.
Protoxyde de cobalt. Dosage, 225; — hydraté, caractères, 143.
Protoxyde d'étain. Dosage, 250; — séparé d'avec le peroxyde de fer, 485.
Protoxyde de manganèse. Dosage, 214; — hydraté, caractères, 158.
Protoxyde de mercure. Dosage, 269; — séparé d'avec le bioxyde de mercure, 317.
Protoxyde de nickel. Caractères, composition, 141; — dosage, 221.
Protoxyde de nickel hydraté. Caractères, 141.
Protoxyde de palladium. Dosage, 292.
Protosulfure de cuivre. Caractères, composition, 157.
Protosulfure d'étain. Caractères, 161.
Prussiate jaune et prussiate rouge (Voir Ferro et ferri-cyanure).
Pulvérisation, 58.
Pyrites ferrugineuses. Analyse, 960.
Pyrophosphate de magnésie. Caractères, composition, 132.

R

Réactifs, 95.
Réduction du volume des gaz à l'état sec, à la température 0° et à la pression 760 millimètres, 678.
Robinet à pince, 32.

S

Salpêtre du Chili. Analyse, 1179.
Sels ammoniacaux. Analyse, 1184.
Sel marin ou sel de cuisine. Analyse, 839; — sa solubilité. Exercice analytique, 1254.
Sesquioxyde de chrome (Voir Oxyde de chrome).

Sesquioxyde de fer (Voir Peroxyde de fer).

Silicates naturels. Analyse, 861.

Silicate de zinc. Analyse, 877.

Silice (Voir Acide silicique).

Solubilité. Détermination comme exercice analytique, 1254.

Soude. Réactif, 99; — dosage, 185; — séparée d'avec la potasse, 455; — (Exercice analytique), 1246. — Table de densité des solutions, 805.

Soudes brutes. Analyse, 851.

Soudure des plombiers. Analyse, 1048. (Exercice analytique), 1177.

Soufre. Dosage dans les substances organiques, 655; — dans les terres, 1157; — recherche dans les substances organiques, 576; — séparé d'avec les métaux, 426. — (Composés du), analyse, 1058.

Spath pesant. Analyse, 842

Substances céroïdes dans les terres. Dosage, 1252.

Substances résinoïdes dans les terres. Dosage, 1152.

Substances organiques. Analyse (Voir Analyses organiques).

Substances organiques. Dosage dans les terres, 1149.

Substances organiques azotées. Dosage dans les terres, 1156, 1194.

Substances minérales dans les matières organiques. Recherche, 578; — dosage, 655.

Succinate d'ammoniaque. Réactif, 102.

Succinate de fer. Caractères, 146.

Sucre. Dosage, 1076.

— de canne. Dosage, 1095.

— de fruits. Dosage, 1085.

— de lait. Dosage, 1088.

— de raisin. Dosage, 1085.

— Dosage dans les liquides sucrés, 1076.

Sulfate d'alumine. Analyse

Sulfate de baryte. Caractères, composition, 125.

Sulfate de chaux. Caractères, composition, 129; — analyse. Exercice, 1244; solubilité. Exercice, 1254.

Sulfate de cobalt. Caractères, composition, 144.

Sulfate de cuivre. Exercice analytique, 1211.

Sulfate protoxyde de fer. Réactif, 105.

Sulfate de protoxyde de fer et d'ammoniaque. Réactif, 111.

Sulfate de magnésie. Réactif, 105; — caractères, composition, 131.

Sulfate de manganèse. Caractères, composition, 140.

Sulfate de plomb. Caractères, composition, 151.

Sulfate acide de potasse. Réactif, 107.
Sulfate neutre de potasse. Réactif, 102; — caractères, composition, 120. — Dosage, 817.

Sulfate de soude. Caractères, composition, 122. — Dosage, 840.

Sulfate de strontiane. Caractères, composition, 127.

Sulfhydrate d'ammoniaque. Réactif, 101.

Sulfite de soude. Réactif, 102.

Sulfo-cyanure de cuivre. Caractères, 157.

Sulfure d'antimoine. Caractères, composition, 162.

Sulfure d'argent. Caractères, composition, 149.

Sulfure d'arsenic. Caractères, composition, 165.

Sulfure de bismuth. Caractères, composition, 159.

Sulfure de cadmium. Caractères, composition, 160.

Sulfure de cobalt. Caractères, 145.

Strontiane. Dosage, 195; — séparée d'avec les alcalis, 482; — la baryte, 468.

Sulfure de cuivre. Caractères, composition, 157.

Sulfure de fer. Caractères, composition, 145.

Sulfure de manganèse. Caractères, composition, 159.

Sulfures de mercure. Caractères, composition, 154.

Sulfure de nickel. Caractères, 142.

Sulfure d'or. Caractères, composition, 161.

Sulfure de platine. Caractères, 162.

Sulfure de plomb. Caractères, composition, 152.

Sulfure de sodium. Réactifs, 101.

Sulfure de zinc. Caractères, composition, 137.

Superphosphates. Analyse, 1168.

Superphosphates préparés avec les os. Analyse, 1214.

Supports à entonnoirs. 75.

T

Tables pour le calcul des analyses. 1207.

Tamisage. 59.

Tannin. Dosage, 1102.

Tartre. Analyse, 829.

Teinture de bois du Brésil. 797.

Teinture de cochenille. 796.

Teinture de tournesol. 110, 1155.

Terres. Analyse, 1135; — analyse chimique, 1140; — mécanique, 1154; — exercice analytique, 1253.

TABLE ALPHABÉ

Terres alcalines. Dosage volumétrique, 812; — séparées les unes d'avec les autres, 468.

Thermomètres à air et à mercure. Comparaison, 1517.

Tournesol, 110.

Tropéoline, 798.

Tubes gradués pour les gaz, 18.

U

Urane séparé d'avec les bases des groupes I-V, 506. — (Composés d'), analyse, 970.

Vapeurs (Voir, Densité des, Volumes (Mesure des), 17.

Z

Zinc. Réactif, 100; — dosage volumétrique dans les minerais, 882; — séparé d'avec les alcalis, 479; — les terres alcalines, 480; — l'alumine, 484; — l'oxyde de chrome, 484; — (minerais de), analyse, 882. — Zinc (métal), analyse, 890.

FIN DE LA TABLE ALPHABÉTIQUE.