

TRAITÉ
D'ANALYSE CHIMIQUE
QUANTITATIVE

A LA MÊME LIBRAIRIE

TRAITÉ D'ANALYSE CHIMIQUE QUALITATIVE

DES 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 SOLS, DES ENGRAIS, ETC.
RECHERCHES CHIMICO-LÉGALES, ANALYSE SPECTRALE

PAR R. FRESENIUS

Professeur de chimie à l'Université de Wiesbaden

TRADUITE DE L'ALLEMAND SUR LA ONZIÈME ÉDITION

PAR G. FORTHOMME

Professeur de physique au lycée de Nancy, ancien élève de l'École normale

ÉDITION REVUE ET AUGMENTÉE PAR L'AUTEUR

1 vol in-18 avec fig. dans le texte et un tableau d'analyse spectrale colorié

Prix : 6 fr.

PRINCIPES DE CHIMIE

FONDÉE SUR LES THÉORIES MODERNES

PAR A. NAQUET

Professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris
Ex-professeur à l'Institut technique de Palerme, Membre du Conseil de perfectionnement
de Palerme

DEUXIÈME ÉDITION

2 volumes in-18 de 1000 pages, avec 52 figures dans le texte.

Prix, 10 fr.

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ENFURTH, 1.
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

TRAITÉ D'ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE

TRAITÉ DU DOSAGE ET DE LA SÉPARATION DES CORPS SIMPLES ET COMPOSÉS
PLUS USITÉS EN PHARMACIE, DANS L'INDUSTRIE, LES ARTS ET EN AGRICULTURE
ANALYSE PAR LES LIQUEURS TITRÉES
ANALYSE DES EAUX MINÉRALES, DES CENDRES VÉGÉTALES, DES SOLS, DES ENGRAIS
DES MINÉRAIS MÉTALLIQUES, DES FONTES, DOSAGE DES SUCRES
ALCALIMÉTRIE, CHLOROMÉTRIE, ETC.

PAR

R. FRESENIUS

PROFESSEUR DE CHIMIE A L'UNIVERSITÉ DE WIESBADEN

TRADUIT DE L'ALLEMAND SUR LA CINQUIÈME ÉDITION

PAR

C. FORTHOMME

PROFESSEUR DE PHYSIQUE AU LYCÉE DE NANCY, AGRÉGÉ, DOCTEUR EN SCIENCES
ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE NORMALE

AVEC 190 FIGURES DANS LE TEXTE

PARIS

F. SAVY, LIBRAIRE-ÉDITEUR

24, RUE HAUTEFEUILLE, 24

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Tous droits réservés.

TRAITÉ

D'ANALYSE QUANTITATIVE

INTRODUCTION

Comme nous l'avons dit dans l'introduction du premier volume, 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 générales 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 con-

tenue 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 73,85 de mercure et 26,17 de chlore : en opérant convenablement avec le protochlorure d'étain, nous devons retirer 73,85 p. de mercure, de 100 part. de bichlorure, et en mettant même rigueur dans la seconde méthode nous devons obtenir 85,658 p. de sulfure de mercure avec la même quantité de bichlorure. Dans le premier cas, nous arrivons directement au nombre 73,85 (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 86,215 de mercure combien en contiennent 85,658 ? $X=73,85$.

Il faut donc nécessairement et absolument que dans les analyses 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 de 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. Du 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 le 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 un 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 ce qu'il faut déjà savoir pour les analyses qualitatives. Ajoutez à cela 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 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 une goutte glisser 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 commencer 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 nécessaires 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 occupions 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 clas-

ser; 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. MÉTALLOÏDES.

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

II. MÉTAUX.

Potassium, sodium, (lithium), strontium, calcium, magnésium, alu-

minium, chrome, (titane), zinc, manganèse, nickel, cobalt, fer, (urane), 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 quantitatives : nous ne nous occuperons donc ici que de ce qui se rapporte surtout à ce dernier genre de recherches, en insistant sur ce que les méthodes générales offrent de spécial à chaque cas particulier. Quant aux opérations qui ont pour but certaines séparations 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 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.

3. 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

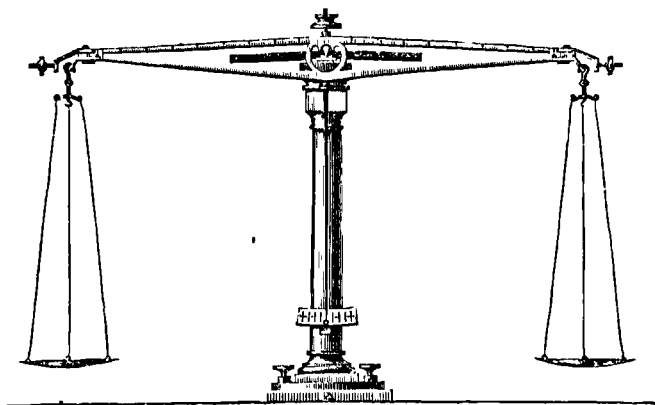


Fig. 1.

on doit essayer une balance destinée à des analyses, et se mettre en garde 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 de notions assez claires.

Deux choses sont nécessaires pour qu'une balance soit exacte 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. Si le centre de gravité, en effet, coïncidait avec l'axe 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 son fléau, par suite, 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.

6. *Les points de suspension des plateaux et l'axe de rotation doivent être dans un même plan.* — Supposons les points de suspension au-dessus de l'axe : à mesure que la charge sur les plateaux augmentera, le centre de gravité de tout le système, primitivement au-dessous de l'axe, remontera de plus en plus, se rapprochera de plus en plus de l'axe de suspension. Pour une certaine charge des plateaux, la balance tout d'un coup cessera d'osciller, et cela quand le centre de gravité de tout le système sera au point de suspension ; puis pour une plus forte charge, le centre de gravité passera au-dessus du point d'appui, la balance basculera, elle sera folle. — Si, au contraire, les points d'attache des plateaux sont au-dessous du point d'appui, le centre de gravité du système descendra à mesure que les plateaux seront plus chargés, la longueur du pendule augmentera, et la balance deviendra de moins en moins sensible. Mais si les tranchants des trois couteaux sont dans un même plan, l'accroissement de la charge a bien encore pour effet de faire remonter le centre de gravité, mais sans jamais pouvoir l'amener au point d'appui du fléau ; jamais la balance ne cessera d'osciller, et loin de diminuer la sensibilité de la balance, au contraire l'augmenter, si

d'autres circonstances ne venaient, par compensation, faire disparaître cet avantage.

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*, car on conçoit de suite que si le fléau se courbe, la condition précédente cesse d'être réalisée. 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, la balance ne pourra pas être en équilibre et penchera du côté du plus long bras.

ε. *Les plateaux doivent être parfaitement mobiles autour de leurs points 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. Cette condition est aussi indispensable pour que l'on puisse compter sur l'exactitude de la méthode de double pesée que nous indiquerons plus bas, et elle est nécessaire pour la sensibilité, ainsi que nous allons le voir.

§ 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 suspensions 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 de 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.

7. *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, plus ce dernier point se rapprochera lentement du point d'appui, moins le frottement qui augmente sera compensé et moins la balance sera 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 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.

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 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 ; 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.

2° On charge chaque plateau avec le maximum du poids pour lequel elle 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 là, 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 on observera dans ce cas des différences dans la position d'équilibre. 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, pour maintenir constamment l'air sec. Il est inutile de recommander de calciner de nouveau la potasse, quand elle est saturée d'humidité.

§ 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 milli-

(*) 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.

gramme 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 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 il sont toujours été en parfait accord. L'oxydation quise 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 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 et 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 soit 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 0,99 grammes 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, 5). 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 en outre 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 abrégier 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 au 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 à côté 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. 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^{sr},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^{sr},5 trop peu, 6^{sr},7 trop fort, 6^{sr},6 trop faible, 6^{sr},65 trop fort, 6^{sr},62 trop faible, 6^{sr},63 trop fort, 6^{sr},625 trop faible, 6^{sr},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.

2. 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.

3. 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.

4. 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.

5. Jamais le corps à peser, à moins que ce ne soit un morceau de métal ou d'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 récipient où l'on va peser 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.

6. 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.

7. Il ne faut jamais 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, en prenant pour le poids de celle-ci la différence des deux poids, on a un résultat trop faible, parce que le poids du creuset que l'on retranche est 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.

8. 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 calculer les volumes des corps, ajouter les poids d'air déplacé correspondant aux poids de la substance et des poids marqués, et ramener ainsi la pesée au vide.

§ II.

2. Mesure des volumes.

Dans les analyses chimiques, on ne mesure les volumes que pour les gaz et les liquides. Pour les premiers, *Bunsen* d'une part et *Regnault* et *Reiset* de l'autre, 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 (*).

(*) On trouvera une description complète de la méthode de *Bunsen* dans le *Dictionnaire de chimie* de *Liebig*, *Poggendorff* et *Wahler*, t. II, 1035 (article *Eudiomètre* par *Kolbe*) et *TRISSEL*, *ÉLÉMENTS D'UNIVERSITÉ*, le *volume* *colométrique des gaz*, par *Kolbe* et

Le dosage volumétrique des liquides dans les analyses a été employé pour la première fois par *Descroixilles* (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.

Pour les analyses organiques élémentaires, il suffit d'avoir :

1. Une éprouvette en verre d'environ 4 centimètres de diamètre, partagée en centimètres cubes, 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 peu près 5 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 Berzelius, 4^e édition, vol. X, article Mesures, et au *Traité des manipulations chimiques* de Faraday,

Frankland). En outre, *Bunsen* lui-même a publié, sous le titre de *Méthode gazométrique* par *Robert Bunsen* (Brunswick, 1857), un volume précieux pour tous ceux qui veulent faire des analyses de gaz.

(*) *Traité d'analyses par les liqueurs titrées*, par *F. Mohr*, traduit par *C. Forthomme*. Nancy, 1858. IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

article Mesure de 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 les 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'excédant de mercure (**).

b. Dans un des tubes on mesure successivement des quantités différentes de mercure; on les verse dans les autres tubes, 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 3. Pour cela,

c. ayant pesé le tube vide, on le remplit jusqu'à la dernière division avec de l'eau distillée à $+ 16^{\circ}$, et on prend le poids de l'eau.

Si les volumes sont d'accord avec les poids, 100 CC. d'eau à 16° doivent peser 99,9 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. n'aient pesé que 99,6 grammes, en admettant que les poids soient exacts, les centimètres cubes du tube sont alors trop petits, et pour réduire, par exemple, 100 divisions à leur véritable valeur en centimètres cubes, il faudra poser la proportion :

$$99,9 : 99,6 = 100 : x.$$

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

(*) Voir 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.

thodes de *Bunsen* (qui se recommandent par leur rigueur et leur simplicité), il faut, avant tout, un *eudiomètre* convenable. L'eudiomètre de *Bunsen* (fig. 2), 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 3 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. 3). Sa longueur est 250 millimètres, le diamètre intérieur de 19, et l'épaisseur de la paroi de 2 millimètres.

Dans la mesure de 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. 2.]



Fig. 3.

§ 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

(*) Voir la Méthode gazométrique de *Bunsen*. IRIS d'ILLIAD, Université Lille 1

surtout dans les tubes étroits. — L'eau, au contraire, se termine par une surface 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 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 faire de mesures réellement exactes : il n'en est pas de même avec le mercure, si 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 l'en débarrassera le plus facilement en le versant dans une large capsule avec le contact duquel on le laisse

sera 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 *fig. 4*.

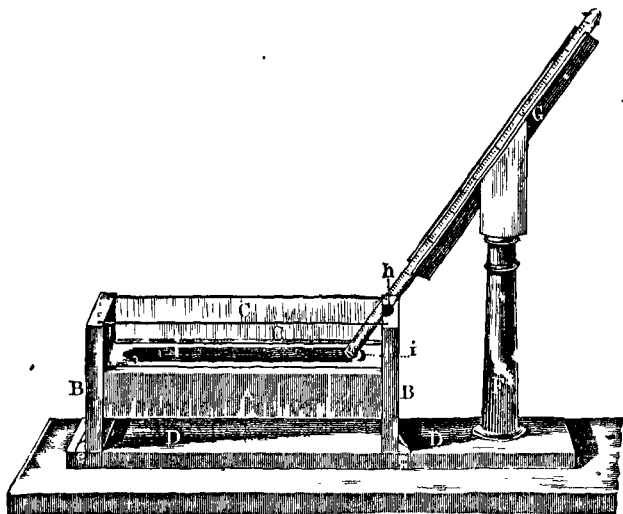


Fig. 4.

A est un morceau de bois de poirier de 510 à 350 millimètres de longueur sur 80 à 86 millimètres de largeur ; la cavité qui y est creusée a 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, BB, de 19 millimètres d'épaisseur, 100 à 110 millimètres de largeur, 150 à 155 millimètres de hauteur, servant au-dessous 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 CC, mastiquées dans A et dans BB. Les glaces ont de 310 à 320 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 EE. Une colonne verticale F, vissée sur D, se termine par la gouttière en bois G, inclinée, garnie de feutre à l'intérieur



Fig. 5.



Fig. 6.

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 2, 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. 56).

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 on l'essuie avec du papier à filtre fixé à l'extrémité d'une baguette en bois (*fig. 5*), 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 6, 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, et 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 6 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 contenant le 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, faire bien attention 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, en garde donc contre toutes les influences fâcheuses dans cette circonstance, surtout on ne touchera pas les tubes directement avec les doigts, mais bien 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 d'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.

§ 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 connaît 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 est plus de même si l'on opère sur le mercure et si le tube est un peu large (fig. 7).

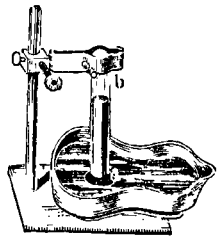


Fig. 7.

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. Ainsi, si le baromètre marque 758 millimètres, et que la longueur *ab* soit 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 de mercure 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 ou 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 introduit 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. *Bunsen*, pour cela, 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 le gaz. On introduit ensuite 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 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.

α. 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 8. 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 était nécessaire. Le trait se trouvera au tiers inférieur ou au moins à la moitié du sol.

Avant de faire usage des
moyen le plus simple et le
lance suffisamment sensible

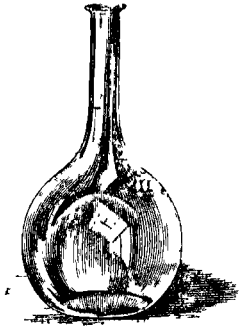


Fig. 8.

flacons jaugés, il faut les vérifier. Le plus exact est d'équilibrer sur une balance 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 16° centigrade (*), 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 réelle-

ment 1000 grammes : si le flacon l'emporte, il contient plus de 1,000 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 niveau.

Si le poids de l'eau est de 999 (**) grammes pour le flacon d'un litre, 499,5 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 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

(*) Il est peu commode de prendre de l'eau au maximum de densité, par conséquent à 4°, auquel cas 1 CC. pèse juste 1 gramme, ou 1 litre juste 1000 grammes, car il faudrait travailler dans une chambre dont la température serait de 4° : si elle était plus chaude la paroi extérieure du ballon se couvrirait d'un dépôt de rosée. Je ne saurais engager à faire les flacons d'un litre et autres flacons jaugés comme le recommande *F. Mohr*, à savoir, de telle sorte que le ballon d'un litre ne renferme pas 1000 grammes d'eau à 4°, mais 1000 grammes à 17°,5 : de cette façon le litre n'a plus la contenance que la science a fixée, et il n'y a pas d'accord possible entre les mesures faites par les divers constructeurs. Le flacon d'un litre de *Mohr* renferme 1001,2 centimètres cubes vrais. Je regarde cela comme peu convenable, attendu que la mesure de 1 CC. employée pour les liquides ne représente pas la même chose que celle qu'on emploiera pour les gaz, et pour ceux-ci, comme on déduit souvent le poids du volume, il faut partir toujours des centimètres cubes vrais.

(**) Plus exactement, 998,981 grammes.

l'employer dans beaucoup de cas. Il suffit que les nombres des centimètres cubes marqués 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 16° et qu'une pipette de 50 centimètres cubes ne laisse couler que 49^s, 9 grammes d'eau également à 16°, 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 16° si 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 on y pèse le poids d'eau distillée à 16° qui correspond au nombre de centimètres cubes représentant le volume.

hh. *Vases servant à mesurer des quantités quelconques de liquide.*

§ 19.

2. Éprouvette graduée.

Elle est représentée dans la figure 9. Elle a environ 3 centimètres de diamètre, elle contient 300 centimètres cubes et est divisée en centimètres cubes. Le bord supérieur sera rodé, afin qu'on puisse la fermer exactement avec une lame en 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 16°. On y arrive aussi très-bien avec des pipettes et de

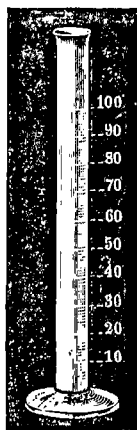


Fig. 9.

de burettes exactement

graduées, desquelles on laisse couler dans l'éprouvette des volumes déterminés de liquide, qui doivent être indiqués exactement par la graduation de l'éprouvette.

C. VASES GRADUÉS QUI, EN SE VIDANT, LAISSENT COULER JUSTE AUTANT DE LIQUIDE QUE L'INDIQUENT LES MARQUES (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, 20, 50, 100, 150, 200 centimètres cubes. La figure 10 représente leur forme jusqu'à 20 centimètres cubes, et les plus grandes ont la forme de la figure 11. 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 légèrement 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 d'après cela 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 parfaites.

On essaye les pipettes en les remplissant jusqu'au trait avec de l'eau distillée à 16°. puis on laisse couler l'eau dans une vase taré et on la pèse. Si 100 centimètres cubes d'eau à 16° pèsent 99^{gr},9, les pipettes sont exactes.

Si l'on cherche de la même 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^{gr},010 pour 10 centimètres cubes, et 0^{gr},040 pour 50 centimètres cubes.

Les mesures avec les pipettes sont bien plus exactes, si l'on emploie la disposition de la figure 12, 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^{gr},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

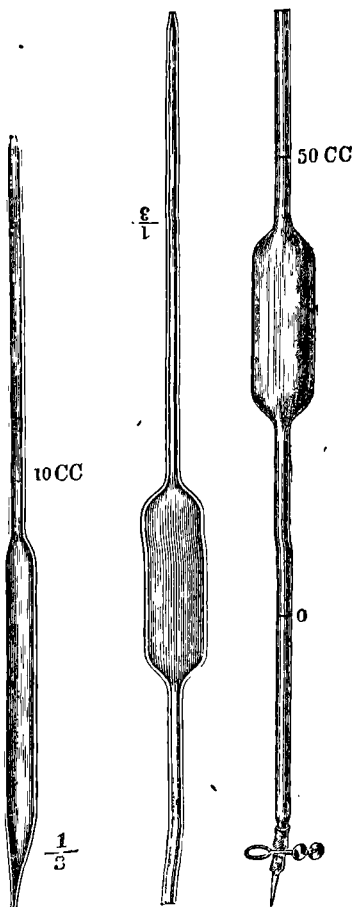


Fig. 10.

Fig. 11.

Fig. 12.

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 les pipettes avec des tubes de verre de petit diamètre, calibrés et rétrécis aux deux bouts (pipettes de *F. Mohr*).

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.

I. Burettes à pince.

C'est à *F. Mohr* (*) que nous devons cet appareil de mesure si parfait : il est représenté dans la figure 15. 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 50 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 50 centimètres cubes est de 50 centimètres, et la partie divisée a 45 centimètres. Le diamètre intérieur du tube est donc 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 5 millimètres. Pour les analyses tout à fait délicates, on peut 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 50 millimètres de long et 3 millimètres de diamètre intérieur : dans

(*) Voir *Traité d'analyses par les liqueurs titrées* de *F. Mohr*, traduit par *C. Fort-homme*. Nancy, 1858.

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

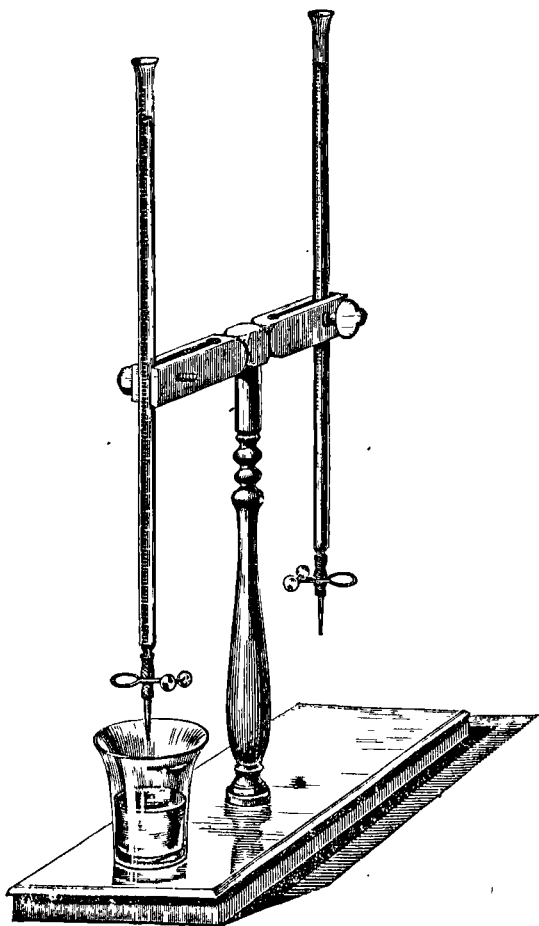


Fig. 15.

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 force.

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

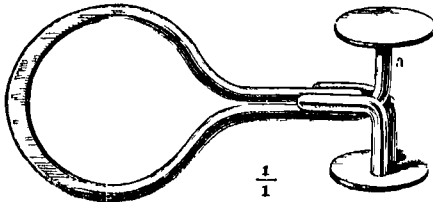


Fig. 14.

Cette pince est en fil de laiton écroui. *Mohr* lui avait d'abord donné la forme de la figure 14.

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 fig. 15 et 16 représentent cette disposition si simple.

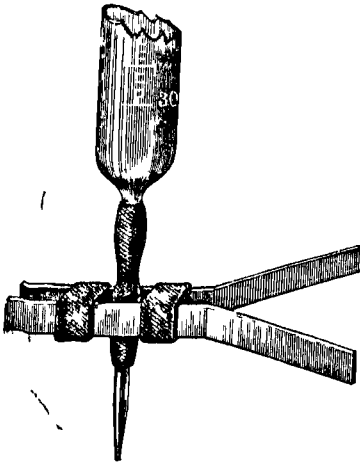


Fig. 15.

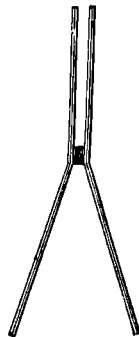


Fig. 16.

Voici comment *Mohr* en donne la description.

* *Traité d'analyse* par les auteurs, Université de Liège, traduit par G. Ferthomme,

« On courbe à angle très-obtus deux morceaux de tube à thermomètre plats 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 angles un mince morceau de liège de 1 à 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 (17). 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

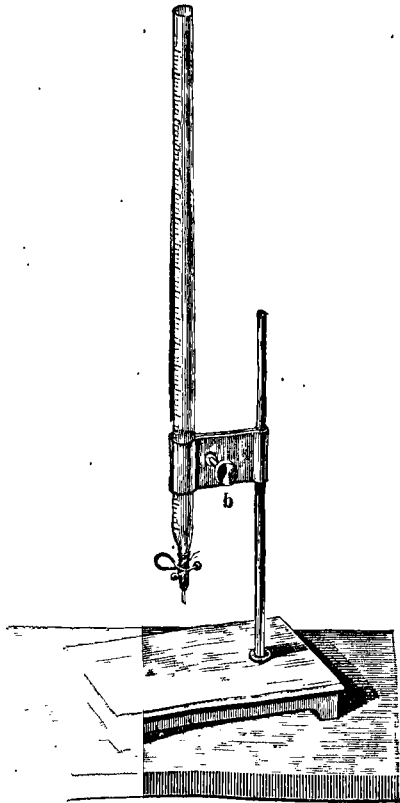


Fig. 17.

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 du reste, s'il le faut, de rendre le mouvement de rotation impossible. La figure 17 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 on remplit la burette par le haut, un peu au-dessus du trait supérieur. Étant assuré que la burette est verticale, 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 tient 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.

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 bien savoir ce qu'on entendra par bord supérieur du liquide.


 $\frac{1}{1}$

Fig. 18.


 $\frac{1}{1}$

Fig. 19.

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 18; si 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 19. Dans un cas comme dans l'autre on fera la lecture au-dessous du bord inférieur de 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 elle est représentée dans la figure 20, et on lit la division qui coïncide avec le bord inférieur de 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 18.

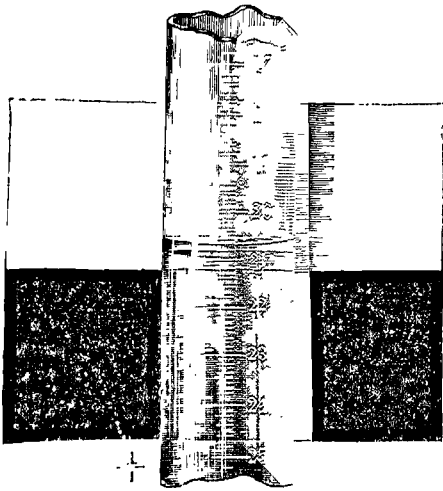


Fig. 20.

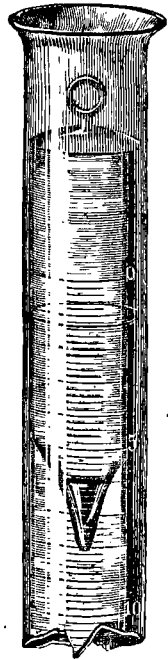


Fig. 21.

Pour éviter toute incertitude dans la lecture, on peut se servir du flotteur d'*Erdmann*. Le figure 21 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'enfonce 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.

Rien de plus facile que de vérifier les burettes. Dans un ballon bien exactement pesé, on laisse couler 10 centimètres cubes d'eau à 16°, 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 16° doivent peser 9,990⁶¹™. On ne tiendra pas compte des écarts ne dépassant pas 0,010 gram., 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^{cc} ne dépassent pas 0,002 gram.

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 22 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, divisée 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 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'écou-

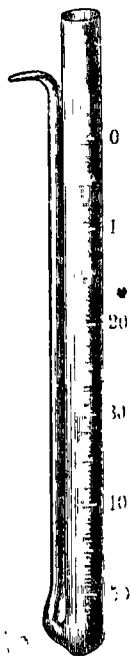


Fig. 22.

(*) Journ. ~~FRISCH~~ ~~LILLIAND~~, Université Lille 1

lement 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 qu'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*) (*).

La lecture peut se faire comme avec la burette à pinces. 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 aussi 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.

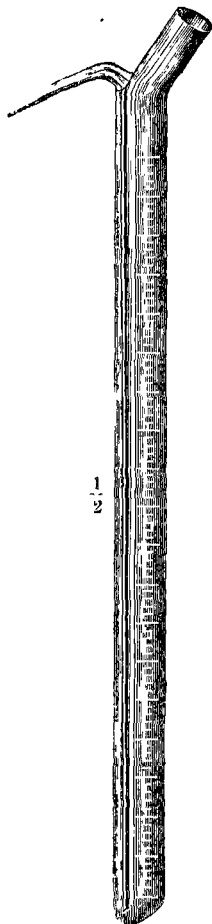


Fig. 25.

(*) *Rép. de chim. app.* 68.

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

§ 23.

III. Burette de *Geissler*.

Elle est représentée dans la figure 23. 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.

II. 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 que ces 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 le 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 lévigationes 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 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 24.

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 universel servant dans la cavité sert de

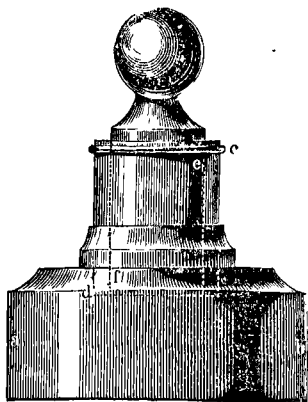


Fig. 24.

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 on les porte de nouveau au rouge. (C'est ce qu'on appelle *étonner* 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 voie 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, Comp. rend., t. XLIII, p. 117-125*) ; — le feldspath, le granite, le porphyre en poudre cèdent à l'eau un peu d'alcali et de silice (*H. Ludwik, Arch. der Pharm., XCI, 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 mollette. 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 dessèche 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.

S'il s'agit de chercher la composition moyenne d'une matière dont la constitution n'est pas homogène, par exemple d'un minéral 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 8½ centimètres de haut, 26 centimètres de diamètre, dans lequel est encastré, à la moitié de son épaisseur, un disque en acier épais de 3 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 130^{mm} de diamètre supérieur et 74^{mm} de profondeur au centre ; on achève la pulvérisation dans un mortier en agate.

§ 26.

5. 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 leurs 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 pourrons 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 opposition, 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 feuille.

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, car, 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 est 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 fermée, dont l'air est desséché avec de l'acide sulfurique concentré. On emploie pour cela d'ordinaire des appareils auxquels on donne le nom d'*exsiccateurs*, et qui peuvent en outre servir à laisser refroidir dans de l'air sec des creusets chauds ou des capsules.

Dans la figure 25, *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

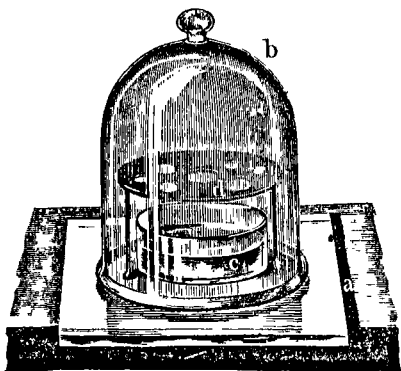


Fig. 25.

trous de diverses grandeurs, dans lesquels on pose les verres de montre contenant les substances, ou les creusets qui doivent refroidir, etc. IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

Dans la figure 26, *a* est un vase à précipité dont les bords sont rodés et 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.

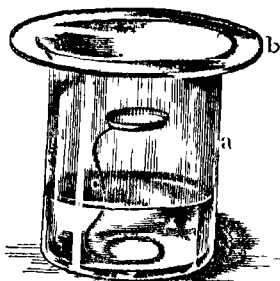


Fig. 26.

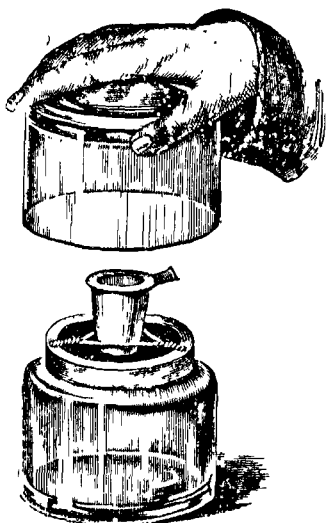


Fig. 27.

La figure 27 représente un exsiccateur facilement transportable, fort commode pour retirer le creuset refroidi, ou pour le 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 à 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 28 représente un exsiccateur construit par *A. Schrötter*; il permet à l'air dilaté par la chaleur du creuset de sortir aussitôt par le tube *a* d'abord, 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. Cet exsiccateur 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.

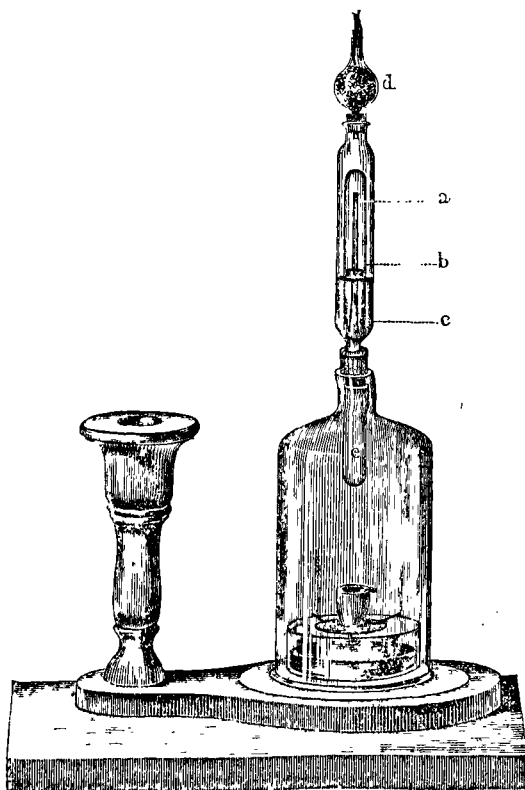


Fig. 28.

On laisse les corps sous l'influence de l'air sec jusqu'à ce que leur poids n' 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. Ceux qui dans l'air sec perdraient de l'ammoniaque seraient soumis 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 29 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 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*

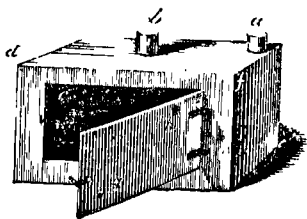


Fig. 29.

un bouchon traversé par un tube de verre. Si 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 13 centimètres seulement. Dans le premier cas, les dimensions de la boîte intérieure seront de 17 centimètres de profondeur, 14 de largeur et de 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 170 centimètres de longueur, 60 de largeur et 24 de

hauteur; sur la paroi antérieure je fais faire 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 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 l'autre; quand ils sont posés l'un sur l'autre, on les

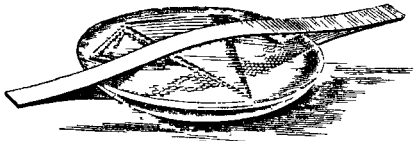


Fig. 50.

introduit entre les branches d'une pince (fig. 50), qui les serre fortement, et on laisse tout refroidir sous une cloche avec de l'acide sulfurique (fig. 25). — Cette manière d'opérer est généralement indispensable, et nous n'en parlerons plus à propos des autres appareils employés pour la dessiccation.

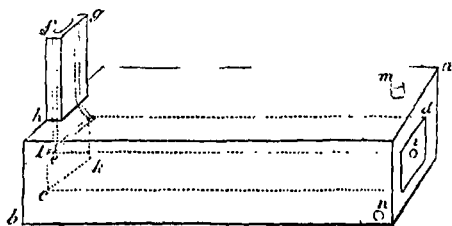
La pince qui sert à presser les deux verres de montre est formée de deux bandelettes de feuille mince de laiton, de 40 centimètres de longueur et 1 centimètre de largeur; on les place l'une sur l'autre et on soude les deux bouts sur une étendue de 5 à 6 millimètres. Cette pince fait en quelque sorte 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.

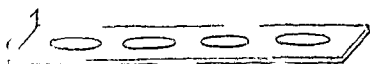
Dans l'étuve de la figure 31, A, le courant est naturellement produit par l'échauffement de l'air; aussi cet appareil est-il fort commode.

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 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.



A



B

Fig. 31.

Les substances à dessécher sont déposées sur des verres de montre qu'on pose sur les cavités de la plaque B (fig. 31); celle-ci est introduite dans le canal 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 froid, pas-

sant sur la substance à dessécher et entraînant avec lui l'humidité transformée en vapeurs.

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 50 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. — 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 dans l'ouverture *m* à l'aide d'un bouchon.

Dans la figure 52 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 33 représente une petite boîte en fer-blanc, qui peut se fermer à l'aide d'un couvercle portant les deux échancrures *a* et *b*.

Fig. 52.

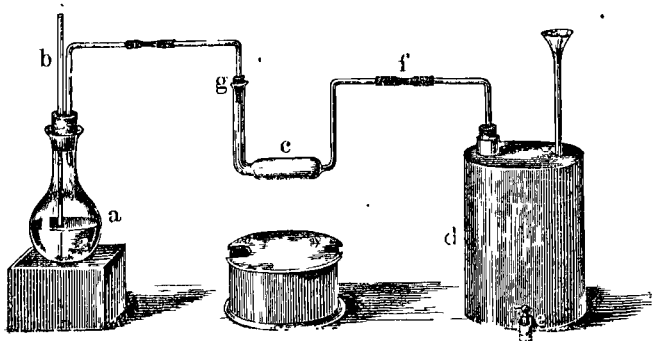


Fig. 55.

On met la substance à dessécher dans le tube *c* et celui-ci dans la petite boîte (fig. 33), dont on porte l'eau à l'ébullition avec la lampe à gaz ou à 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. — 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°.

§ 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 34 et 55 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.

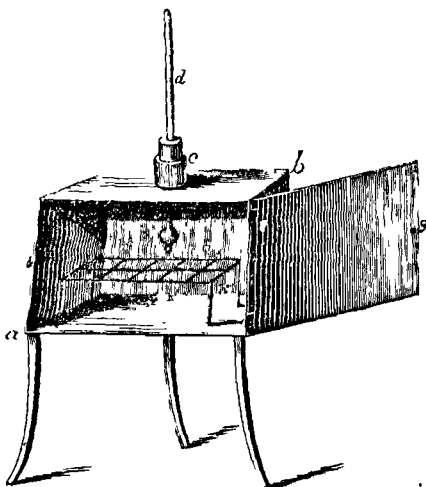


Fig. 34.

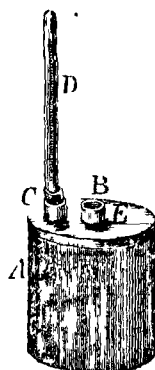


Fig. 55.

ab, dans la figure 54, 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.

La figure 55 représente une boîte en cuivre fort *A*, d'un diamètre de

(*) 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 *Kemp* et que construit le fabricant *Desaga* à Heidelberg.

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

Le bain d'air de la figure 36 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 : $ab = 20$, $ac = 13$, $ad = 12$, $ef = 11$, $eg = 6$ centimètres.

Le diamètre des petits ajutages latéraux est de 16 millimètres. La boule du thermomètre est descendue de manière à

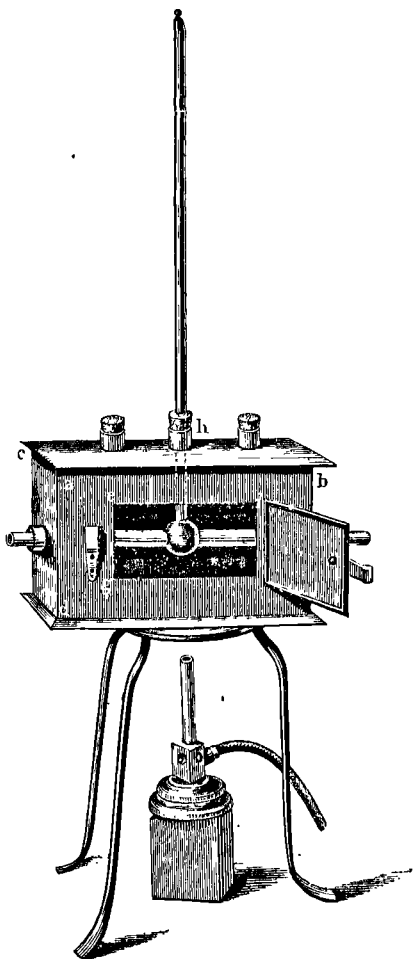


Fig. 56.

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 52, l'autre avec un tube plein de chlorure de calcium, et on laisse couler l'eau d'abord assez rapidement, puis ensuite plus lentement.

Dans le bain d'air de la figure 37, la dessiccation s'effectue en faisant alternativement le vide et en laissant rentrer de l'air sec.

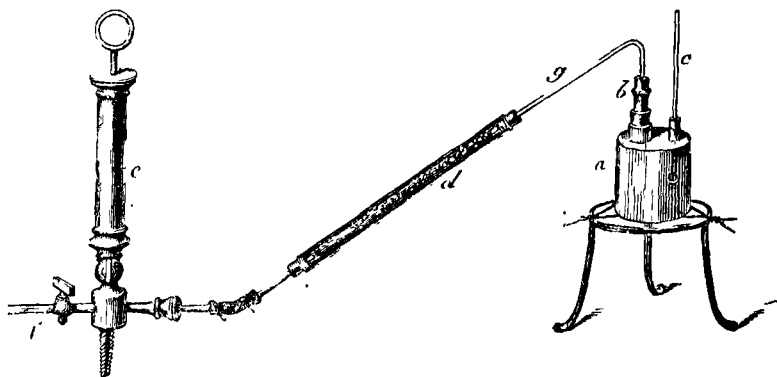


Fig. 37.

a est un vase en cuivre fort, soudé au laiton et muni de deux ouvertures, *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 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 29, et on remplit l'enveloppe externe aux $\frac{2}{3}$ avec de l'huile de navette épurée. — On insère dans la pompe universelle au moyen d'un thermomètre in-

roduit 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 échauffée 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 57 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 pract. Chem., LXVI, 208*). Il faut, dans ce cas, éviter le contact de l'oxygène.

La figure 58 représente un appareil monté dans ce but par *Rochleder*.

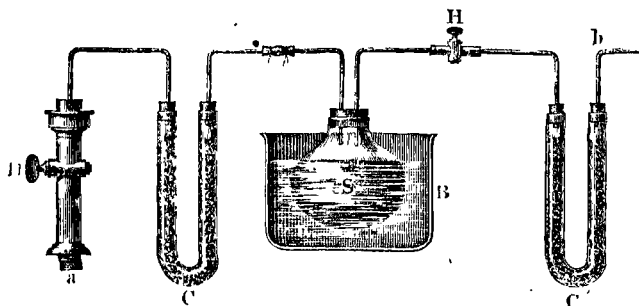


Fig. 58.

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 bain d'huile dont la température est donnée par un thermomètre. Dans ce bain est un vase en verre S, à fortes parois, à large ouverture, destiné à recevoir la substance enfermée elle-même dans un tube en verre assez large, fermé à un bout. En faisant le vide, quand le robinet II est ouvert, on enlève l'air en S; en ouvrant H' quand H est fermé, l'appareil se remplit d'acide carbonique, qui se dessèche en passant sur le chlorure de calcium du tube C'. En répétant cette opération, tout l'appareil se remplit d'acide carbonique sec; on ferme alors H' et on fait le vide. Puis 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; ou ferme le robinet H', on fait le vide

pour enlever le gaz humide, qui se dessèche dans le tube C à chlorure de calcium, 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. 59) que j'ai imaginé.

C'est un disque en fonte soutenu par trois pieds; il a 21 centimètres de diamètre et 57 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.),

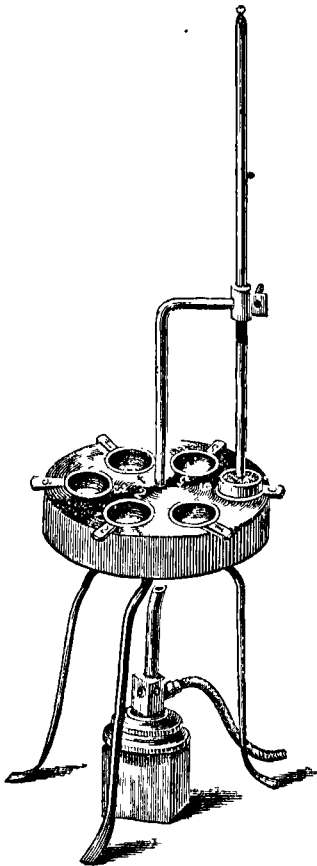


Fig. 39.

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 3 centimètres; on le remplit de limaille de cuivre ou de

laiton, au milieu de laquelle on plonge le thermomètre, de façon que la boule touche le fond. — On fait agir la source de chaleur au-dessous du centre du disque.

e. *Corps qui ne subissent pas de changement au rouge*, par exemple : sulfate de baryte, potasse, etc. Rien 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 sur celle à alcool jusqu'à ce qu'on atteigne le but proposé. Après avoir laissé un peu refroidir, on place sous l'exsiccateur 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 auquel elle s'appliquera soient limités au moins dans leurs propriétés les plus générales, car pour tracer un chemin il faut connaître les points par où il doit passer. D'après ce principe, je suppose donc que, dans l'indication des opérations analytiques générales que je vais donner, 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 de 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.

En outre, 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, quelques soins 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 le 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 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 un 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 convenables ou un creusot 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.

Si pour déterminer les divers éléments d'un corps, il faut opérer sur des échantillons séparés, on fera bien de les peser tous au même moment. A cet effet, on prend le poids total du mélange dans un petit tube de verre ou tout autre récipient, puis on pèse les différentes portions en faisant tomber successivement des quantités convenables dans des vases appropriés et en déterminant chaque fois celles-ci par la perte de poids du tube primitif.

Très-souvent on peut considérablement simplifier et abrégé le travail en pesant une assez grande quantité de la substance, en la dissolvant dans $1/4$, $1/2$ 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.

§ 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 qualitative. On y arrive de deux manières, soit par la perte de poids de la matière, soit par la pesée directe de l'eau.

§ 35.

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

A cause de sa simplicité, c'est le moyen qu'on emploie le plus fréquemment. Suivant la constitution du corps soumis aux essais, on suit 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 l'essiccateur 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. 610*). — On chauffe de pareilles substances au chalumeau à gaz.

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.

b. La substance au rouge abandonne un ou plusieurs de ses 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 se décompose. — 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 (§§ 29 et 30), — ou bien encore en mélangeant la substance, pour la rendre poreuse, avec du sable pur et sec (*Ann. der Chem. und Pharm.*, LIII, 233). — 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 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.*, LXXXI, 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, 39).

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 36. 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. Ainsi le sulfate de magnésie perd à 100°, dans le vide sur l'acide sulfurique, 5 équivalents d'eau, le 6° part à 151° 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.

D. 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 impossible 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. 40).

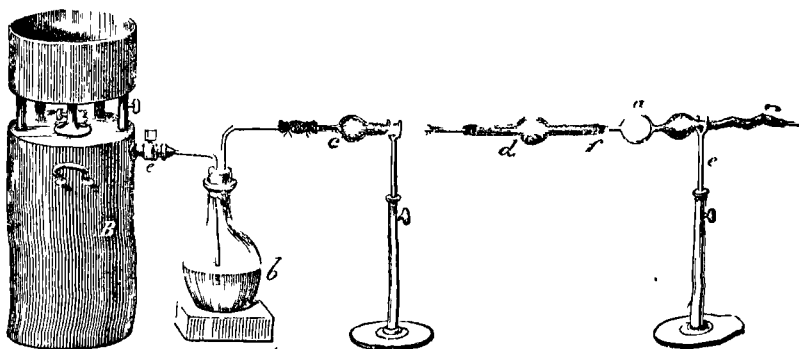


Fig. 40.

B est un gazomètre plein d'air, *b* un ballon à moitié rempli d'acide sulfurique concentré, *c* et *ao* des tubes à chlorure de calcium, *d* un tube à boule. — 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 exactement; 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* en *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. — Université de Lille.

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 ballon par des tubes en U remplis de fragments de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, et substituer au gazomètre un aspirateur (fig. 32) que l'on adaptera en *o*.

Au lieu de déterminer le courant d'air avec un gazomètre ou un aspirateur, on peut, pour faire passer l'eau dans le tube-récipient, 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 fig. 41 représente la disposition de l'appareil.



Fig. 41.

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 *c* 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 : ici on y parviendra en chauffant cet acide mêlé à du carbonate de soude anhydre dans un tube fermé **TRISULFURE DE BORE** devant l'eau dans un tube à

chlorure de calcium, et faisant arriver les dernières traces de vapeur dans ce tube en aspirant après avoir cassé la pointe. (Voir 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) : ainsi, 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 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 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; mais 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 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.

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 continu d'acide carbonique. Quel-

quefois, 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.

§ 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.

§ 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 per-

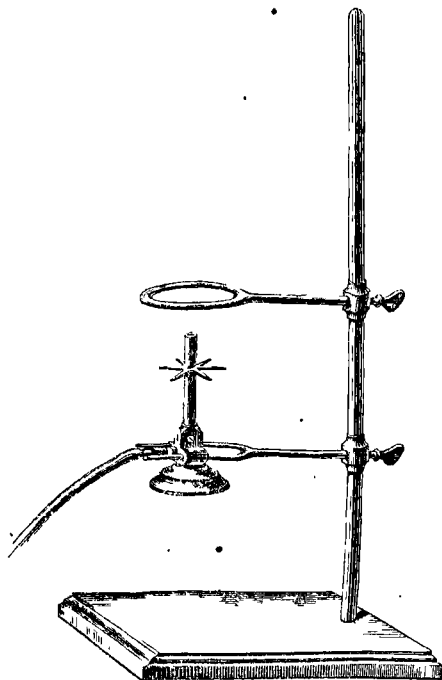


Fig. 42.

dues. 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 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. 42), 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 crain-

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 43.



Fig. 43

C'est un vase en cuivre (ou une casserolle 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, 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. 44*). 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 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 butte 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.

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

(*) 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 encastrées dans des cadres en bois.

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.

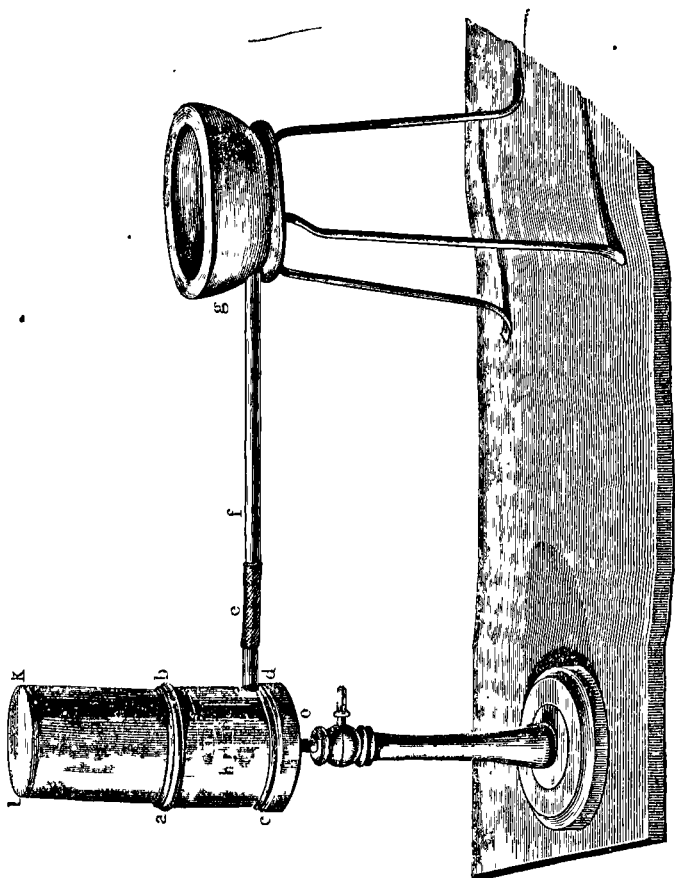


Fig. 44.

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. 45); sur ce triangle on étale une feuille de papier à filtre que l'on maintient à 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.



Fig. 45.



Fig. 46.

On fait faire chez un fabricant de tamis deux cercles en bois mince (fig. 46), dont l'un peut entrer facilement dans l'autre; sur le plus petit on étend une feuille de papier à filtre et on 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 la 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 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 évaporations 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 d'une cheminée d'appel, favorisant ainsi l'évaporation par suite du courant d'air.

Si l'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 pourra 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 47.

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. Cependant, 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 emploiera pour faire le bain d'air une capsule en tôle dans laquelle on soutiendra la capsule ou le creuset de platine au moyen d'un triangle en fil de fer et de façon que le vase soit à environ 1 centimètre ou 1 1/2 centimètre de la paroi en tôle. On peut aussi faire usage de l'appareil de la figure 45 (bien qu'avec le temps cet usage le détériorera). 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 de *grimper en s'évaporant 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

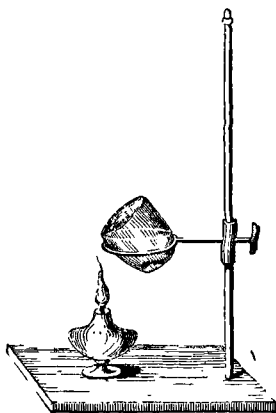


Fig. 47.

inconvenient 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).

Il en résulte que l'eau distillée, maintenue longtemps en ébullition dans du verre (dans des ballons en verre de Bohême), lui enlève des traces de matières très-appreciables 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 du 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. Les liquides alcalins dissolvent bien moins la porcelaine que le verre, mais cependant la quantité de matière enlevée n'en est pas moins encore très-appreciable. 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 (1) que pour les analyses très-exactes, il faudra faire les éva-

porations 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 et de la plupart des sels neutres.

§ 42.

Il reste à dire quelques mots sur la manière de peser le résidu de l'évaporation. Nous ne nous occupons 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 si petite 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 on fait couler le liquide le long d'une baguette en verre (fig. 48).

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.

Lorsque maintenant le sel est dans la capsule dans laquelle il sera pesé, et que l'évaporation a 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 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 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 l'exsiccateur (§ 27), on pèse la capsule avec son couvercle ou sa lame de verre couverte. Si les substances

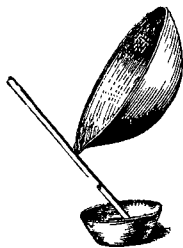


Fig. 48.

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.

Si l'on a, comme cela arrive fréquemment, un liquide qui ne renferme qu'un peu d'un 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 un peu 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 exsiccateur. 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 creuset et 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 permette 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 plus soluble. Plus elle est soluble, et qu'à égalité de solubilité

on perdra moins du 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 soiu 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 basique 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 phosphate molybdo-ammoniacal. Dans ce cas, on décante ou l'on prend avec une pipette un peu du liquide clair; on y ajoute du réactif, on chauffe s'il le faut, et 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 colloïdaux 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 on dessèche ou 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 servira 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.

§ 45.

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).

aa. *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 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 cent 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. — Pour cela, avec les filtres en papier fin, on opère sur le filtre tout fait, placé dans un entonnoir, comme si l'on devait en faire de suite usage : on peut très-bien en placer plusieurs les uns dans les autres. — On plonge le tout dans un mélange de 1 partie d'acide chlorhydrique pur pour 2 parties d'eau, on laisse 10 minutes, on lave avec de l'eau à plusieurs reprises jusqu'à ce que l'eau de lavage n'ait plus de réaction acide, puis, filtres et entonnoir, on laisse tout sécher dans un lieu chaud.

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 facilement au moyen des patrons de *Mohr* (fig. 49), 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

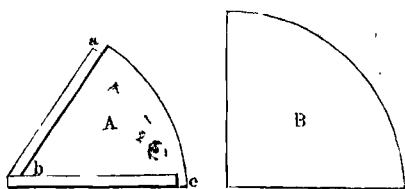


Fig. 49.

(*) D'après les analyses de *Plantamour*, les cendres du papier à filtre suédois renferment sur 100 parties : 65,25 acide silicique, 12,85 chaux, 6,21 magnésie, 2,94 alumine. RTS2 - Université Lille 1

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 3, — 4, — 5, — 6,5 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 devant pas dépasser celui 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 de supports des figures 50 et 51 nous semblent les plus simples et les plus communes.

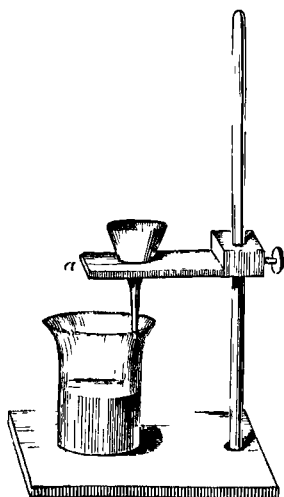


Fig. 50.

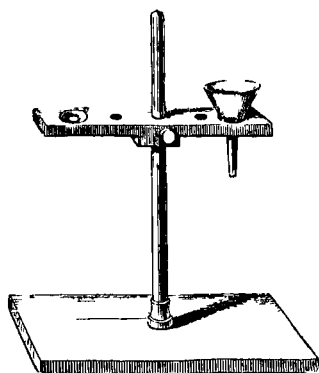


Fig. 51.

Le support de la figure 50 convient surtout pour les gros entonnoirs, aussi doit-il être un peu plus massif que celui de la figure 51, 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.

§ 46.

bb. Règles pour filtrer. — Il y a plusieurs observations à faire sur la manière de filtrer les précipités. — S'ils sont caillebotés, 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 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 remplit 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. 48*), 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 un petit poinçon. 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 fait d'ordinaire reposer le bec de l'entonnoir contre la partie supérieure de la paroi interne du récipient, comme l'indique la figure 50.

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 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 53, 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 détacher un précipité, on le redissout dans un réactif convenable, et on en précipite de nouveau 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.

§ 47.

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



Fig. 52.



Fig. 53.



Fig. 54.

On fait usage pour cela de la fiole à jet, et celle que je préfère est représentée dans la figure 53. On voit qu'elle ne permet pas de produire un trop fort filet d'eau. — L'appareil de la figure 54 pourra également être d'un très-bon usage, sa construction ne demande pas d'explications. La

pointe *a* est étirée et arrondie. 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 53 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 versant 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 écueils dans lequel tombent le plus fréquemment ceux qui débutent dans la science. — Pour s'assurer que tout est fini, il suffit, en général, de recueillir 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 laveur. On les abandonne maintenant pour les travaux analytiques, parce qu'ils favorisaient les formations des petits canaux dans le précipité, qu'il fallait employer une grande quantité d'eau de lavage et qu'en outre on ne pouvait pas prendre d'eau chaude. Pour les précipités difficiles à laver, il vaut mieux opérer comme il est dit au § 48.

§ 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, ou le lave avec la fiole à jet (V. § 47). Cette méthode devrait être employée plus fréquemment qu'on n'en a l'habitude, car il n'y a que ce moyen d'obtenir purs bien des précipités.

Si un précipité obtenu par décantation ne doit pas être pesé, mais de nouveau dissous, 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 quotient obtenu par le produit précédent, jusqu'à ce qu'on obtienne le nombre 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 d'après leur 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 de plomb 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 contre-poids à celui qui renferme le précipité. On suppose dans ce cas que des filtres égaux sont également lourds, ce que l'on ne saurait admettre dans des analyses rigoureuses, car l'expérience prouve que deux filtres, d'égales 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 renfermer 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 pince, 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 le verre de montre ou le creuset, ouvert cette fois et contenant le filtre, dans l'étuve 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 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 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 l'exsiccateur et on pèse. On replace le filtre et le précipité dans l'étuve et 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



Fig. 55.



Fig. 56.

fond (fig. 55) 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 bouts (fig. 56). Je donne aux plus petits 10 centimètres de haut et 12 centimètres aux plus grands. Le diamètre infé-

rieur 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, 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 55 et 56 et que l'on place sur un bain de sable, un bain-marie, un poêle ou tout autre appareil convenable de chauffage.

Quant au degré de température auquel il faut chauffer et à la durée de la calcination, cela dépend de la nature du précipité, et, 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 *Berzelius*, 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. Dans un creuset de platine, on nettoie également avec le sable de mer

fait facilement disparaître, sans que le poids du creuset change d'une quantité appréciable. (*Erdmann.*) Ce que nous disons ici s'applique aussi aux creusets en alliage de platine et d'iridium que l'on emploie maintenant fréquemment et qui sont fort bons : seulement comme l'alliage est plus dur, le poli revient plus difficilement. 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 pourra 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 fils de platine (*fig. 57*) également bien propre ; on fait rougir, on laisse refroidir sous l'exsiccateur 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*.

On chauffe avec la lampe à alcool de *Berzelius* 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 d'abord l'anneau en porcelaine sur son support à six branches (*fig. 42*). — 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

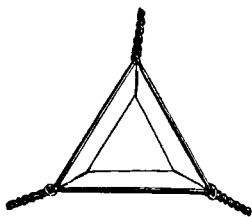


Fig. 57.

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 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 jusqu'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. 58 et fig. 59*), on le place sous l'exsiccateur, on laisse refroidir et on porte dans la balance.

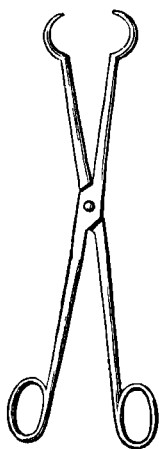


Fig. 58.

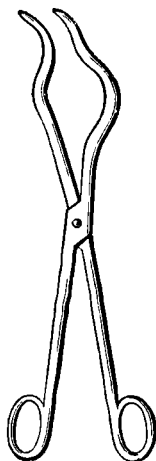


Fig. 59.

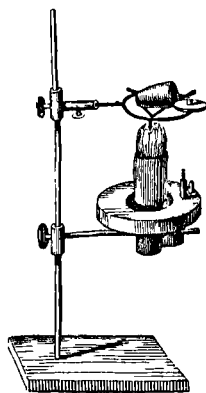


Fig. 60.

Si le charbon du filtre brûle trop lentement, on porte, à l'aide d'un

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

fil de platine épais et bien poli, les parties non brûlées là où la chaleur est la plus 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 60. — Si des parcelles de charbon résistent opiniâtrement 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 il est dit plus haut.

§ 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. 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 les 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 des précipités qui sont restés mélangés. On ouvre 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 opérait 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 favorisait l'opération en appuyant les parcelles carbonisées contre la surface incandescente du platine à l'aide d'un fil du même métal.

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 la perte de poids par la calcination, et on calcule cette perte pour la totalité du précipité.

§ 54.

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 contenue dans un liquide, si 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 contenue 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, jusqu'à ce que par conséquent une nouvelle goutte ne produise plus de précipité, il restera un excès 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 correspondent 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 ($I + SH = IH + S$). 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^{gr}7465 d'iode : elle pourra décomposer exactement 0^{gr}, 1 d'acide sulfhydrique, car $17 : 126,88 = 0,1 : 0,7465$.

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 déduisons facilement la quantité du nombre de centimètres cubes de la liqueur d'iode employés : car 100 centimètres cubes correspondant à 0^{gr}, 1 d'acide sulfhydrique, 50 centimètres cubes, par exemple, en indiqueront 0^{gr},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 d'une substance et on la dissout de façon à avoir un volume déterminé de liquide, ou

b. — On prépare une dissolution de concentration quelconque, mais convenable cependant pour le but qu'on se propose, et on en 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 II = 1. On peut aussi réaliser ces conditions en employant la seconde préparation, on fera la dissolution un peu plus concentrée qu'il 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 1 équivalent d'une substance équivent à un litre de liqueurs normales, —

celles qui ne contiennent que $\frac{1}{10}$ 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 déterminé 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 1 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, de même que celle des boules d'absorption pour les analyses des gaz, sera indiquée là où il sera question de leur usage.

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.

5. 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).

II — ACIDES ET HALOÏDES

a. OXACIDES.

§ 57.

1. Acide sulfurique.

Il faut avoir :

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

β. De l'acide concentré pur,

γ. De l'acide étendu,

Voyez pour chacun d'Analyse qualitative.

2. Acide azotique.

Il faut :

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

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

PRÉPARATION. — Dans une cornue assez grande, on met 2 p. de salpêtre pur et sec : par la tubulure, ou s'il n'y en a pas par le col et à l'aide d'un long tube à entonnoir recourbé légèrement à l'extrémité, on verse 1 partie d'acide sulfurique monohydraté, en ayant la précaution de ne pas salir le col : on place la cornue dans un vase plein de sable, ou mieux de tournure de fer, on la fait communiquer avec un récipient et on distille jusqu'à siccité en élevant graduellement la température et en refroidissant le récipient. Si l'on n'opère que sur de petites quantités, on place tout simplement la cornue sur une toile métallique, et l'on chauffe au-dessous avec des charbons incandescents. Il est bon dans ce dernier cas de luter la cornue avec de l'argile, délayée avec de l'eau contenant un peu de carbonate de soude ou de borax.

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 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 sulfates.

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

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

b. HYDRACIDES ET HALOGENES.

§ 58.

1. Acide chlorhydrique.

Il faut :

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

β. 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 3 ou 4 parties d'eau, et 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 de spath fluor ou mieux de 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 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. Briegleb* (**). 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 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'amasse dans le récipient. — Chauffé au bain-marie dans une capsule en platine, l'acide fluorhydrique doit se vaporiser sans résidu. Neutralisé avec la potasse, il ne doit pas y avoir de précipité, tandis qu'on aurait un dépôt de fluosilicure de potassium si l'acide contenait du fluorure de silicium. — On

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXVI, 350.

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

conserve très-bien l'acide fluorhydrique dans des flacons en gutta-percha, suivant la recommandation de *Stædeler*. -- Dans la préparation de cet acide gazeux ou liquide 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.*)

C. SULFACIDES.

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

III — BASES ET MÉTAUX

A. OXYBASES ET MÉTAUX.

§ 59.

a. *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 on décante avec un siphon le liquide clair. (*Wöhler*.)

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

c. *Terres alcalines.*

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

Je ne saurais recommander ici la méthode prompte proposée par *F. Mohr* (*), pour préparer des cristaux de baryte (précipitation par la soude d'une dissolution d'azotate de baryte); si cette baryte en effet doit être employée dans l'analyse, par exemple, pour précipiter la magnésie dans sa séparation d'avec les alcalis, pour désagréger les silicates, elle donnera lieu à de graves erreurs, à cause de la soude qu'elle contient et dont on ne peut la débarrasser complètement d'après son mode de préparation.

(*) *Arch. de Pharm.* CXXXVIII, 58.

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. 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 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 le moins de fer.

Pour avoir du zinc qui ne laisse aucun résidu dans l'acide sulfurique étendu, il n'y a d'autres moyens 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 verticalement autant que possible, et au-dessous de lui on place 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 laminer 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 complète-

ment 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

A. SELS ALCAINS.

§ 61.

1. **Sulfate de potasse.** (V. *Anal. qualit.*)

2. **Phosphate d'ammoniaque.**

PRÉPARATION. — A de l'acide phosphorique étendu de densité 1,15, préparé avec du phosphore pur, on ajoute une quantité égale d'eau, on y verse de l'ammoniaque pur jusqu'à réaction fortement alcaline, on laisse reposer longtemps, on filtre, si c'est nécessaire, et 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 pos-

sible avec de l'ammoniaque étendu, 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 $2(\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2) + \text{I} = \text{NaI} + \text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^3$.

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

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

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

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

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

b. SELS ALCALINO-TERREUX.

§ 62.

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

Je prépare depuis quelque temps 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. J'emploie 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.

Sa 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 de ses 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.

C. SELS DES OXYDES DES MÉTAUX LOURDS.

§ 63.

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

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

5. **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*).

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.

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

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.*)

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.* et en outre § 59).

4. **Azotate de potasse.** (V. *Anal. qualit.*)

5. **Azotate de soude.** (V. *Anal. qualit.*)

6. **Borax** (fondu).

On chauffe du borax cristallisé (voir 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 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 de la lampe 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 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 et 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. 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.

9. 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 on fait cristalliser. On fond les cristaux obtenus dans une capsule en platine, on verse la

masse fondue sur un tesson 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.

10. 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 analysés. — Le sel ammoniac peut encore servir à transformer en chlorures différents sels des autres acides, par exemple quelques sulfates alcalins.

11. 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 ; ou bien tout simplement, suivant *Stenhouse*, on lui fait traverser un tube rempli de petits fragments de charbon de bois. On le dessèche s'il le faut au moyen du chlorure de calcium ou de l'acide sulfurique concentré.

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

12. Chlore.

PRÉPARATION. (V. *Anal. qualit.*) — On le dessèche et on le purifie en le faisant passer à travers un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique concentré (ou bien à travers un tube à chlorure de calcium).

USAGES. — Il sert surtout pour faire des chlorures et, dès lors, 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.

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 ($Mn^{2}O^{7} + 2SO^{5} + 5 C^{2}O^{5} = 2MnO,SO^{5} + 10CO^{2}$). Dans tous les cas, on fait usage de l'acide pur cristallisé, dont la formule est $C^{2}O^{5},HO + 2\Delta q$, et par conséquent l'équivalent égal à 63.

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. 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'offrirait pas ces caractères, il faudrait faire cristalliser une seconde fois.

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 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.

5. 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 57 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 ne devienne humide, dans un creuset de fer ou de Hesse, et 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 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 au peroxyde 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. (Müller *.) La couleur verte foncée 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.

On laisse maintenant bien déposer, on décante dans un vase convenable, on lave plusieurs fois le dépôt par décantation; on réunit la

(*) Journ. de Kopp et Wailly, 1838, 581.

solution primitive aux eaux de lavage, on laisse encore déposer et enfin on sépare encore du léger précipité qui se forme de nouveau en versant dans le flacon où on conservera le liquide. On pourrait filtrer la dissolution sur du fulmi-coton. — Si l'on voulait des cristaux, on évaporerait la première dissolution non étendue et on laisserait refroidir après concentration suffisante : on enlèverait l'eau mère adhérente en mettant les cristaux sur une plaque de plâtre.

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.

PRÉPARATION. — On prend deux parties égales d'acide sulfurique étendu ; on chauffe l'une avec un excès de petits clous bien décapés jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus ou presque plus d'hydrogène, on neutralise l'autre exactement avec du carbonate d'ammoniaque, et on y ajoute ensuite quelques gouttes d'acide sulfurique étendu. On filtre la dissolution de sulfate de fer dans celle de sulfate d'ammoniaque, on évapore un peu, si c'est nécessaire, et on laisse cristalliser ; on laisse égoutter dans un entonnoir les cristaux durs d'un vert pâle, on les lave avec un peu d'eau, on les sèche complètement à l'air sur du papier buvard et on les conserve pour l'usage.

L'équivalent du sel (196) est juste 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, restent dans la capsule, combinés au potassium, avec l'excès d'iode.

ESSAIS. — L'iode, ainsi purifié, chauffé dans un verre de montre, ne doit pas laisser de résidu fixe. S'il en restait un léger, on ne devrait pas s'en occuper, car il faudra encore sublimer l'iode en petit avant de l'employer.

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 *Frederking* 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 $IO^3 + 5HI = 5HO + 6I$, 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 sur-sature 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.

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. qual.*), et l'on conserve la dissolution 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 *Margueritte* 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 pur 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 y 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 sa 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.

ESSAIS. — L'oxyde de cuivre doit former une poudre dense, lourde, noir foncé ne donnant quand on la chauffe au rouge, ni acide hypoazotique, ni eau, ni acide carbonique (provenant de parcelles de charbon ou de poussières). L'oxyde fortement calciné sera 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 oxydule 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 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 0^{gr},1 de peroxyde de fer en poudre fine (mais pas davantage), 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 fer) 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 ou presque complètement au rouge naissant. Il est bon de luter la panse de la cornue jusqu'à la moitié de sa hauteur avec de l'argile; on ajoute à l'eau employée pour délayer l'argile un peu de carbonate de soude ou de borax.

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

L'oxygène ainsi préparé est humide et peut renfermer des traces

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

d'acide carbonique et de chlore ; il contient une quantité notable de ce dernier gaz, quand on a employé pour sa préparation un mélange de chlorate de potasse avec une trop grande proportion de peroxyde de manganèse. Il faut le dessécher et lui enlever ces gaz étrangers avant d'en faire usage pour les analyses élémentaires.

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 un tube en U contenant de la pierre-ponce imbibée d'acide sulfurique, puis à travers plusieurs tubes remplis de fragments d'hydrate de potasse, et enfin de nouveau dans un tube à chlorure de calcium.

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. Il faut la conserver dans un flacon bien bouché.

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. — Elle sert à analyser les matières organiques azotées. Nous expliquerons plus tard la théorie de la réaction.

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 chauffait 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 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.* § 32, 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 brut fondu.

PRÉPARATION. — On fait digérer avec de l'eau chaude le résidu de la préparation de l'ammoniaque, formé de chlorure de calcium et de chaux; on filtre, on neutralise exactement la dissolution alcaline avec de l'acide chlorhydrique, on l'évapore à siccité dans une bassine en fer, on fond le résidu dans un creuset de Hesse, on coule la masse fondue en plaques, que l'on concasse et que l'on garde dans des flacons bien bouchés.

b. Chlorure purifié desséché.

PRÉPARATION. — On dissout le chlorure brut préparé en a. dans de l'eau de chaux, on filtre, on sature avec quelques gouttes d'acide chlor-

hydrique, on évapore à siccité dans une capsule en porcelaine et on soumet quelque temps le résidu à une forte chaleur (environ 200°) sur le bain de sable. La masse blanche poreuse que l'on obtient ainsi est $\text{CaCl} + 2\text{Aq}$.

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 surtout 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'ammoniacque 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'ammoniacque sur 0,300 gr. de matière; 100 parties du sel de platine renferment 6,27 d'azote, ou 0,0627 pour 1 partie. Les 0,0627 gr. d'azote sont fournis par 0,3 de substance; 100 parties de celle-ci renferment donc 20,90 d'azote.

Nous recommençons la même analyse en transformant l'azote en sel ammoniac. Un travail rigoureux nous donnera pour 0,300 de substance 0,2394 de sel ammoniac, correspondant à 0,0627 d'azote ou 20,90 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 = 0,062073 d'azote, d'où 20,69 pour 100 d'azote dans la substance; la perte est donc de 20,90 moins 20,69 ou 0,21. Au lieu de 0,2394 de sel ammoniac, nous n'en aurons, d'après notre supposition, que 0,2294, donnant 0,0601 d'azote. Cela ne correspond qu'à 20,03 pour 100 d'azote; la perte est ici de 0,87.

La même erreur produit donc sur le dosage de l'azote une perte de 21 centièmes dans un cas, tandis que dans l'autre elle monte à 87 centièmes.

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 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.

a. Le SULFATE DE POTASSE obtenu par une cristallisation non troublée forme le plus souvent de petits prismes quadrilatères obliques, durs, ou des doubles 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 42°); 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. Chauffé au rouge avec du sel ammoniac, le sulfate de potasse se change en chlorure de potassium en formant une sorte d'écume, et la transformation est complète si on renouvelle l'action du sel ammoniac plusieurs fois (*II. Rose*).

COMPOSITION :

KO. . . .	47,11 . . .	54,08
SO ³	40,00 . . .	45,92
	<hr/>	<hr/>
	87,11	100,00

Le bisulfate de potasse (KO,SO³ + HIO,SO³), 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 si on le chauffe 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 ache-

vée quand le sel, auparavant facilement fusible, est redevenu dur et solide au rouge faible.

h. 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	47,11	46,59
AzO ³	54,00	53,41
	<hr/>	<hr/>
	101,11	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.	39,11	52,45
Cl.	35,46	47,55
	<hr/>	<hr/>
	74,57	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 12083 parties d'alcool absolu, 5775 parties d'alcool à 76 pour 100, 1055 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 . . .	59,11 . . .	16,00	KCl . . .	74,57 . . .	50,51
Pt . . .	98,94 . . .	40,48	PtCl ² . . .	169,86 . . .	69,49
5Cl . . .	106,58 . . .	43,52			
	<hr/>			<hr/>	<hr/>
	244,45	100,00		244,45	100,00

§ 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*.

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. — Il se comporte avec le sel ammoniac comme le sulfate de potasse.

• COMPOSITION :

NaO . . .	51 . . .	45,66
SO ³ . . .	40 . . .	56,34
	<hr/>	<hr/>
	71	100,00

Le sulfate acide de soude (NaO,SO³ + HO,SO³), que l'on obtient toujours en évaporant le sulfate neutre avec un excès d'acide sulfurique,

fond facilement. 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 ; à une plus haute température, il est décomposé (Exp. n° 11) 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.. . . .	31 . . .	36,47
AzO ⁵	54 . . .	65,53
	85	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 informe. 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 décrépité 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'ammoniaque, il se comporte comme le chlorure de potassium.

COMPOSITION :

Na.	25,00 . . .	39,34
Cl.	35,46 . . .	60,66
	58,46	100,00

d. Le CARBONATE DE SOUDE anhydre est une poudre blanche ou une

(*) *Journ. f. analyt. Chem.* LXXXVIII, 215.

masse blanche friable. Il se dissout facilement dans l'eau, mais moins bien dans l'ammoniaque aqueux (*Margueritte*); l'alcool ne le dissout pas. Il a une forte réaction alcaline; il attire lentement l'humidité de l'air. Chauffé au rouge 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. . . .	31 . . .	58,49
CO ²	22 . . .	41,51
	<hr/>	<hr/>
	53	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.

§ 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'ammoniaque*.

Dans certaines circonstances, on mesure le volume d'azote que dégage l'ammoniaque décomposé, 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 ³ . .	18,00 . . .	53,67	AzH ³ . . .	17,00 . . .	51,80
Cl. . . .	35,46 . . .	66,53	ClH. . . .	56,46 . . .	68,20
	<hr/>	<hr/>		<hr/>	<hr/>
	53,46	100,00		53,46	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 parties 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°. 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.

COMPOSITION :

AzH ⁴ ..	18,00	. . .	8,06	AzH ⁴ Cl..	53,46	. . .	23,94
Pt . . .	98,94	. . .	44,30	PtCl ² .	169,86	. . .	76,06
3Cl. . .	106,38	. . .	47,64				
	<u>223,32</u>		<u>100,00</u>		<u>223,32</u>		<u>100,00</u>
AzH ⁵ ..	17,00	. . .	7,61	Az . . .	14,00	. . .	6,27
ClH . . .	36,46	. . .	16,33	H ⁴ . . .	4,00	. . .	1,79
PtCl ² .	169,86	. . .	76,06	Cl ⁵ . . .	106,38	. . .	47,64
	<u>223,32</u>		<u>100,00</u>	Pt. . . .	98,94	. . .	44,30
					<u>223,32</u>		<u>100,00</u>

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 0,96978 (celui de l'air étant 1); 1 litre à 0° et à la pression 0,760, pèse 1,25456 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 0,02035; 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. 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. Celles-ci peuvent être facilement enlevées, après calcination, en employant des dissolvants convenables. Même quand on traite une solution de chlorure de baryum par un excès d'acide sulfu-

rique, 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, froids, dissolvent des quantités de sulfate de baryte faibles, il est vrai, mais cependant appréciables; par exemple, 1000 parties d'acide azotique de densité 1,052 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 (*Calvert*). L'acide chlorhydrique bouillant le dissout aussi d'une manière sensible: ainsi 250 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*). — 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 . . .	34,33
	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. 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 141000 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 . . .	22,33
	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 de 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
	139,5	100,00	Fl ²	57,0 . . .	40,86
				159,5	100,00

§ 72.

2. Strontiane.

La strontiane se dose à l'état de *sulfate* ou de *carbonate*.

a. Le SULFATE DE STRONTIANE artificiel est une poudre blanche. Il se dissout dans 6895 parties d'eau froide et 9638 parties d'eau bouillante (Exp. n° 21); il est moins soluble dans l'eau contenant de l'acide sulfurique, il en faut de 11000 à 12000 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 7845 parties d'acide acétique A,110 froid à 15,6 pour 100 (Exp. n° 23). Il se dissout dans une dissolution de sel marin, mais l'acide sulfurique l'en précipite de nouveau. 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 ne change pas les couleurs végétales. Il est inaltérable à l'air et à la température rouge; à une température très-élevée, il fond sans décomposition. Chauffé au rouge avec du charbon, ou par l'action des gaz réducteurs, il se change avec du sulfure de strontium. La dissolution des carbonates neutres et des bicarbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque décompose complètement le sulfate de baryte 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 ³ . . .	40,00 . . .	43,00
	91,75	100,00

b. Le CARBONATE DE STRONTIANE artificiel est une poudre blanche, dure. Il se dissout à la température ordinaire dans 18045 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. Il a 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 . . .	29,83
	73,75	100,00

§ 73.

3. Chaux.

La chaux est pesée sous forme de *sulfate* ou de *carbonate*. Pour l'amener à ce dernier état, on la précipite en général 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*). La solution 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 et fond sans décomposition au rouge blanc. 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 ⁵	40	58,82
	68	100,00

b. Le CARBONATE DE CHAUX artificiel est une poudre fine, blanche. Il se dissout dans 10601 parties d'eau froide et dans 8834 parties d'eau bouillante (Exp. n° 26). La dissolution a une réaction à peine alcaline. L'eau qui renferme de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque le dissout moins facilement (Exp. n° 27), 1 partie de carbonate exige environ 65000 p. d'eau alcaline. Cette dissolution n'est pas précipitée par l'oxalate d'ammoniaque. 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 favorisent aussi 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° 28). 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° 29, et aussi *Souchay et Lenssen*, *Annal. der Chem. und Pharm.*, C. 522) :

2CaO. . . .	56 . . .	38,36
C ⁴ O ⁶	72 . . .	49,52
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 chan-

gement 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.

§ 74.

4. Magnésie.

La magnésie est pesée à l'état de *sulfate*, de *pyrophosphate* ou de *magnésie pure*. Pour la faire passer à l'état de pyrophosphate on la précipite sous forme de *phosphate basique ammoniac-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° 50). Chauffé au rouge avec le sel ammoniac il ne se décompose pas.

COMPOSITION :

MgO	20	33,35
SO ³	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 15293 parties d'eau froide (Exp. n° 31). Il est plus insoluble encore dans l'eau ammoniacale, dont il faut 45000 parties pour une partie de sel (Exp. n° 32) : le sel ammoniac augmente un peu la solubilité (Exp. n° 34 et n° 35). La présence des phosphates alcalins est sans influence. Il se dissout facilement dans les acides, même dans l'acide acétique. Sa composition est exprimée par la formule $2MgO, AzII^{2}O, PhO^3 + 12Aq$. Deséché à 100°, il perd 10 équivalents d'eau ; au rouge, toute l'eau part ainsi que l'ammoniaque et il ne reste que $2MgO, PhO^3$. Le passage du phosphate ordinaire à l'état de pyrophosphate est marqué par l'éclat rouge vif que prend la masse. — Si l'on dissout le phosphate ammoniac-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. — Comme WELLS (Publ. Ann. Université de Philadelphie) n'a pas trouvé exact ce fait que

j'avais avancé, j'ai recommencé de nouvelles expériences à ce sujet (n° 35) et elles m'ont conduit exactement au même résultat qu'auparavant.

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 $3\text{MgO}, \text{PhO}^3$, en même temps qu'il se dégage PhH^3 , Ph et PhO^3 : $3(2\text{MgO}, \text{PhO}^3) = 2(3\text{MgO}, \text{PhO}^3) + \text{PhO}^3$ (*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 $2\text{MgO}, \text{PhO}^3$ qu'on en avait primitivement employé. La perte, suivant *Weber*, est de 1,3 à 2,3 pour 100. — Mes expériences (n° 36) 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 de 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.

COMPOSITION :

PhO ³	71,00	63,96
2MgO. . . .	40,00	36,04
	411,00	100,00

d. La MAGNÉSIE PURE est une poudre blanche, et légère. Elle se dissout dans 55368 parties d'eau froide et dans la même quantité d'eau bouillante (Exp. n° 37). Les dissolutions ont une faible réaction alcaline. Dans l'acide chlorhydrique et les autres acides, elle se dissout sans dégagement de gaz. 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 que dans l'eau (Exp. n° 38). Elle attire lentement l'acide carbonique et l'humidité de l'air. Elle est inaltérable au rouge vif et aux plus hautes températures elle fond seulement à la surface.

COMPOSITION :

Mg. . . .	12	60,03
O. . . .	8	39,97
	20	100,00

(*) *Journ. f. russk. Chem.* LXXIX, 549.

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, est un précipité gélatineux qui 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*) : elle 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° 39). L'exactitude de mes recherches à ce sujet, appuyées sur les expériences que j'ai faites lors de la publication de la première édition, a été pleinement confirmée depuis par un travail de MM. *Malaguti* et *Durocher* (Ann. de chim. et de phys., 3^e série, XVI, 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 sulfhydrate 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° 40). — 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 il 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.

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-promp-tement si on la chauffe d'abord dans un mélange de 8 parties d'acide

sulfurique monohydraté et 5 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.

COMPOSITION :

2Al . . .	27,50 . . .	55,40
3O . . .	24,00 . . .	46,60
	51,50	100,00

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 qu'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 peser. Si l'on prend trop 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 de 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

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXI, 110.

(**) *Chem. Centralbl.*, 1861, 5.

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 notablement 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° 41). 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.

COMPOSITION :

2Cr. . . .	52,48 . . .	68,62
5O. . . .	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 44600 parties d'eau. Ex. n° 42); 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 des 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 additionné 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 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 n'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. . . .	52,55	80,26
O. . . .	8,00	19,74

c. Le SULFURE DE ZINC fraîchement obtenu est un précipité blanc, léger ($ZnS, 110$). Lorsqu'on le produit, voici (d'après des expériences que j'ai faites nouvellement *) les phénomènes que l'on observe. Le sulfhydrate d'ammoniaque incolore précipite, mais très-lentement, les dissolutions de zinc étendues, le sulfhydrate jaune ne précipite pas les solutions étendues (1 : 5000). Le sel ammoniac rend la précipitation plus prompte et plus complète. L'ammoniaque libre maintient le précipité un peu plus longtemps en suspension, mais, au reste, 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'ammoniaque, 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° 43). — 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 perd à 100° la moitié de son eau et la totalité au rouge. 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 rouge 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 courant d'hydrogène avec du soufre en poudre se change en sulfure de zinc pur anhydre (H. Rose).

COMPOSITION :

Zn. . . .	52,53 . . .	67,03
S.	16,00 . . .	32,97
	<hr/>	<hr/>
	48,55	100,00

§ 78.

2. Protoxyde de manganèse.

Le manganèse est pesé à l'état d'oxyde rouge ou oxyde salin ($MnO + Mn^2O^5 = Mn^3O^4$), ou de sulfure, ou enfin à l'état de sulfate de protoxyde. — 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 et le peroxyde.

a. Le CARBONATE DE PROTOXYDE DE MANGANÈSE récemment préparé est un précipité blanc, floconneux, insoluble dans l'eau, un peu moins

(*) Journ. f. prakt. Chem., LXXXII, 265.
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

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. — A 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, l'eau passe quelquefois trouble. En laissant reposer celle-ci quelque temps dans un lieu chaud, le manganèse qu'elle contient se dépose en flocons bruns. — Desséché à l'abri du contact de l'air, il forme une poudre blanche, dure, inaltérable à l'air [$2(\text{MnO}, \text{CO}^2) + \text{Aq}$] : en laissant le contact de l'air, la couleur est d'un blanc plus ou moins sale. — 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 (*II. Rose*).

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 de la calcination à 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 ($\text{Mn}^{\text{SO}4} + 4\text{ClH} = 3\text{MnCl} + \text{Cl} + 4\text{HIO}$). Chauffé au rouge avec du soufre en poudre dans un courant d'hydrogène il se change en sulfure (*II. Rose*).

COMPOSITION :

5Mn. . . .	82,50 . . .	72,05
40. . . .	32,00 . . .	27,95

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1 100,00

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, retient de l'alcali dont on ne peut pas le débarrasser bien complètement par 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'ammoniaque, qu'il soit incolore ou jaune, tandis qu'elle réussit bien si l'on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque. Même une grande quantité de ce dernier n'empêche pas la précipitation complète, qui serait gênée par un trop grand excès d'ammoniaque libre. 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 sulfhydrate d'ammoniaque jaune est préférable. En présence du chlorhydrate d'ammoniaque un grand excès de sulfhydrate est sans inconvénients. En tenant compte de ces remarques, on peut, avec le sulfhydrate d'ammoniaque, précipiter le manganèse dans des dissolutions qui ne contiennent que $\frac{1}{400000}$ de protoxyde. — Si le sulfure hydraté couleur chair reste quelque temps dans le liquide où il s'est formé, il se change parfois en sulfure anhydre vert. Ce phénomène se produit au bout de quelques heures ou de quelques jours, mais aussi il faut parfois attendre des semaines. Il se dissout avec dégagement d'acide sulfhydrique dans les acides aqueux (chlorhydrique, sulfurique acétique, etc.). Abandonné à l'air à l'état humide ou lavé avec de l'eau aéré, 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 sulfhydrate 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

(*) *Journ. franc. Chim.* LXXXII, 267

passé 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° 44). — 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*).

COMPOSITION :

Mn. . . .	27,5 . . .	63,22
S.	16,0 . . .	36,78
	<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 donnant pour résidu de l'oxyde salin. Chauffé au rouge avec du soufre en poudre dans un courant d'hydrogène, il se change en sulfure (*H. Rose*).

COMPOSITION :

MnO. . . .	35,50 . . .	47,02
SO ²	40,00 . . .	52,98
	<hr/>	<hr/>
	75,50	100,00

§ 29.

3. Protoxyde de nickel.

Le nickel est toujours pesé à l'état de *protoxyde*. 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 insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque. Il est complètement précipité de ces dernières dissolutions par une addition de potasse ou de soude en excès, surtout à chaud. Il est inaltérable à l'air et passe par la calcination au rouge à l'état anhydre.

b. Le PROTOXYDE DE NICKEL est une poudre d'un vert gris sale. 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	21,53
	37,5	100,00

c. 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 ajoute que du sulfhydrate d'ammoniaque 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'ammoniaque 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'ammoniaque incolore ou jaune, ne contenant pas d'ammoniaque 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'ammoniaque 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'ammoniaque, 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° 45). 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 (*H. Rose*).

§ 80.

4. Protoxyde de cobalt.

Les formes les plus convenables au dosage du cobalt sont les suivantes : le cobalt métallique pur, l'oxyde salin, le sulfate de protoxyde, l'azotite double de cobalt et de potasse. Nous donnerons aussi les propriétés de l'hydrate de protoxyde et du sulfure, par lesquels il faut passer pour arriver aux formes définitives.

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 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 (*Frémy*). J'ai trouvé cette observation parfaitement exacte (Exp. n° 46). Si l'on porte le précipité au rouge dans un courant d'hydrogène et si l'on met le cobalt métallique obtenu en contact avec du papier de curcuma humide, on remarque une forte réaction alcaline. Cet oxyde ou le métal qu'on en retire ne peut donc pas servir au dosage du cobalt à cause de l'alcali qu'il retient. L'hydrate de protoxyde de cobalt est insoluble dans l'eau et dans la potasse, mais soluble dans les sels ammoniacaux. Séché à l'air, il devient brun en absorbant de l'oxygène.

b. En calcinant du protochlorure de cobalt ou de l'azotate de protoxyde dans un courant d'hydrogène, on obtient du COBALTE MÉTALLIQUE PUR en poudre 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. En chauffant au rouge de l'azotate de protoxyde de cobalt, on obtient un résidu noir dont la composition est constante. C'est un oxyde salin dont la composition est analogue à celle de l'oxyde de fer magnétique et est, par conséquent, représenté par la formule $\text{CoO} + \text{Co}^2\text{O}^3$ ou Co^5O^4 (*Rammelsberg, Frémy*); il est insoluble dans l'eau et se dissout dans l'acide chlorhydrique chaud à l'état de protochlorure avec dégagement de chlore; calciné avec du sel ammoniac, il laisse pour résidu du cobalt métallique. Mais sous l'action de l'air ou de l'oxygène, le protochlorure d'abord formé se retransforme en oxyde Co^5O^4 en partie amorphe, en partie cristallin, insoluble dans l'acide chlorhydrique, mais soluble dans l'acide sulfurique concentré (*Ph. Schwarzenberg* *).

COMPOSITION :

Co ⁵	88,5 . . .	75,44
O ⁴	52,0 . . .	26,56
	<hr/>	<hr/>
	120,5	100,00

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.* XLVII, 211
IRIS - ELLIAD - Université Lille 1

d. 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 récemment étudiées (*). Le sulfhydrate d'ammoniaque seul ne le précipite que lentement et incomplètement, 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*).

e. Le SULFATE DE PROTOXYDE DE COBALT combiné à 7 équivalents d'eau cristallise difficilement en prismes obliques à base 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 sans perdre d'acide. Il se dissout assez difficilement dans l'eau froide, mais plus facilement dans l'eau chaude.

COMPOSITION :

CoO. . . .	57,5 . . .	48,59
SO ⁵	40,0 . . .	51,61
	77,5	100,00

f. L'AZOTITE DOUBLE DE POTASSE ET DE COBALT, facile à obtenir en mélangeant une dissolution de protoxyde de cobalt avec de l'azotite de potasse et un peu d'acide azotique ou acétique, forme un précipité cristallin d'un beau jaune. Il est assez soluble dans l'eau pure, encore mieux dans les dissolutions de sel marin ou de sel ammoniac. Au contraire, il est insoluble, même à l'ébullition, dans les dissolutions des sels de potasse (KO, SO⁵, — KCl, — KO, AzO⁵, — KO, A), et dans ce cas une petite quantité d'acide acétique ne favorise pas la dissolution. L'alcool à 80 pour 100 ne le dissout pas : l'eau bouillante le dissout, peu il est vrai, en un liquide rouge. La combinaison est difficilement décomposée par la lessive de potasse, mais elle l'est facilement par la

(*) *Journ. prakt. Chem.* LXXXII, 262

lessive de soude ou par l'eau de baryte, avec dépôt d'oxyde de cobalt hydraté brun (*A. Stromeyer* *). La combinaison desséchée à 100° a la composition suivante :

Co ² O ³ . . .	83,00 . . .	19,20
3K ² O . . .	141,33 . . .	52,69
5AzO ³ . . .	190,00 . . .	43,95
2H ² O . . .	18,00 . . .	4,16
	432,33	100,00

100 parties du composé renferment donc 17,35 de protoxyde de cobalt (CoO) ou 13,64 de cobalt. Au rouge, il se décompose en laissant de l'oxyde de cobalt salin contenant de l'alcali.

§ 81.

5. Protoxyde de fer. — 6. Peroxyde de fer.

Le fer est ordinairement pesé à l'état d'*oxyde*, quelquefois à l'état de *sulfure*. Outre ces combinaisons, nous devons encore connaître l'*hydrate de peroxyde*, le *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 écaillée, 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 (*L. Péan de Saint-Gilles*).

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 seraient facilement projetées par la vapeur qui se dégagerait des morceaux solides desséchés seulement à la surface. 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 con-

(*) *Ann. de Chim. et Pharm.*, XCVI, 218.

centré. 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 . . .	50,00
	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 $\frac{1}{1600000}$, 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 faiblement 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 . . .	63,64
S. . . .	16 . . .	56,56
	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 canelle clair ou foncé de SUCCINATE DE FER ($\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{C}^3\text{H}^4\text{O}^6$). 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), par exemple : $2(\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{So}^5) + 3(2\text{AzH}^4\text{O}, \text{C}^3\text{H}^4\text{O}^6) + 2\text{HO} = 2(\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{C}^3\text{H}^4\text{O}^6) + 6(\text{AzH}^4\text{O}, \text{SO}^5) + 2\text{HO}, \text{C}^3\text{H}^4\text{O}^6$. — 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 en résulte qu'il ne faut 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 ($C^8H^4O^6$) renferment de 18 à 50 équivalents de Fe^2O^3 (*Döpping*).

e. A une dissolution d'un sel de peroxyde de fer, si l'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 qu'on y verse de l'acétate de soude et qu'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 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 le 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, indiquée 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 (*Fr. 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*.

(* *Chem. Centralblatt*, 1862, 2. Université Lille 1

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 vif éclat : préparé au moyen du chlorure, etc., par la voie humide avec le zinc, c'est une poudre grise, matte. On ne peut pas le fondre à la lampe de Berzelius : son poids ne change pas par la calcination au rouge. — 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 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-appreciables. 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 assez 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. L'azotate de protoxyde de mercure dissout le chlorure d'argent en assez grande quantité, et les acétates alcalins le précipitent de nouveau. Les dissolutions d'hydrate de potasse et d'hydrate de soude décomposent le chlorure 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 po-

tassium 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 (*Wittstein*). 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 iodure (*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. . . .	107,97	. . .	75,28
Cl. . . .	35,46	. . .	24,72
	143,43		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. Le cyanure de potassium, à moins qu'il soit en grand excès, ne dis-

(*) *Chem. gaz.* 1859, 157.

(**) *Quaterl. Journ. of the Chem.,* ser. X, 254.—*Journ. f. prakt. Chem.,* LXXIII, 404.

(***) *Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques.* Bruxelles, 1860 p. 57. La perte que 100 grammes de chlorure d'argent peuvent éprouver quand on chasse le chlore absorbé, peut s'élever de 7 à 15 milligrammes.

sont pas le sulfure d'argent. Dans le cas où il y a excès de cyanure, le sulfure se dissout un peu, mais est de nouveau et facilement précipité, souvent par simple addition d'eau (*Béchamp* *). Chauffé dans un courant d'hydrogène, le sulfure d'argent se change complètement et facilement en argent métallique (*H. Rose*).

COMPOSITION :

Ag . . .	107,97	. . .	87,07
S . . .	16,00	. . .	12,95
	<hr/>		<hr/>
	125,97		100,05

d. Le CYANURE D'ARGENT, récemment préparé, forme un précipité blanc, caillé, 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 cyanogène. — 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 . . .	107,97	. . .	80,60
C ² Az . . .	26,00	. . .	19,40
	<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 50550 parties d'eau. Exp. n° 47 a) ; il l'est un peu plus dans l'eau qui renferme de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux (Exp. n° 47 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° 48). 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

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LX, 64.

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. . . .	105,50	92,85
O. . . .	8,00	7,17
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
	111,50		100,00

d. Le SULFATE DE PLOMB est une poudre blanche et lourde. A la température ordinaire il se dissout dans 22800 parties d'eau pure (Exp. n° 49), moins dans l'eau qui renferme de l'acide sulfurique (1 partie de sel exige 36500 parties d'eau acide, — (Exp. n° 50.) et davantage dans l'eau qui contient des sels ammoniacaux ; l'acide sulfurique en excès l'en précipite presque complètement (Exp. n° 51) : 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 : on 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 dissolution 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. Lawe* *). Les solutions de carbonates et bicarbonates alcalins décomposent complètement le sulfate de plomb à la température ordinaire, en le transformant en carbonate de plomb. D'après cela les solutions de carbonates alcalins neutres, mais non pas celles des bicarbonates, dissolvent un peu d'oxyde de plomb (*H. Rose* (**). 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° 52), autant toutefois qu'on

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXIV, 548.

(**) *Ann. Pogg.* XCV, 426.

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 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 sulfureux. 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, on obtient une quantité de monosulfure de plomb correspondante à la quantité de sulfate.

COMPOSITION :

PbO . . .	411,50	. . .	75,60
SO ⁵ . . .	49,00	. . .	26,40
	151,50		100,00

e. Le CHLORURE DE PLOMB forme tantôt de petites aiguilles cristallines brillantes, tantôt une poudre blanche. A la température ordinaire il se dissout dans 135 parties d'eau, plus facilement dans l'eau chaude, bien moins dans celle qui renferme de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique [1 partie exige 1636 parties de cette dernière (*Bischof*)]. Il est fort soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, d'où l'eau le précipite en partie: il l'est à peine dans l'alcool à 70 ou 80 pour 100 et 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. . .	105,50	. . .	74,48
Cl. . .	55,46	. . .	25,52
	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 pour 100 d'acide chlorhydrique, la précipitation du plomb est déjà incomplète. — 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 on prolonge la dessiccation (**). J'ai vérifié cette assertion (Exp. n° 53). Si l'on chauffe au rouge vif dans un courant d'hydrogène

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXII, 381.(**) *Ann. de Pogg.*, xci, 110 et cv, 134.

le sulfure de plomb mêlé à un peu de soufre, on obtient du monosulfure de plomb cristallisé pur ; si l'on ne chauffe qu'au rouge faible, le sulfure contient moins de soufre que ce qui correspond à la formule PbS (H. Rose *). 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. . . .	105,50	86,61
S. . . .	16,00	15,59
	119,50		100,00

g. Voir, à propos de l'acide chromique, § 150, les propriétés et la composition de CHROMATE DE PLOMB.

§ 81.

5. Protoxyde de mercure et 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. À 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 de 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° 54). 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

(*) *Ann. de Pogg.*, cx, 155.

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 température ordinaire; en chauffant un peu la dissolution se fait lentement et elle est complète à l'ébullition : sous l'influence de l'air la solution contient du bichlorure ($Hg^2Cl + ClH + O = 2HgCl + HIO$). 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 le 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 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. Il est facilement dissout 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, mais seulement en présence d'un alcali libre, le dissout facilement (Exp. n° 55) : il est insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque, 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 en effet exister, 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

(*) *Ann. de Phys.* CX. 141

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	. . .	15,79
	<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 double 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 noire de bioxyde. — A l'abri de l'air il ne se dissout dans l'acide chlorhydrique ni à froid ni à l'ébullition : mais en laissant accès à l'air la dissolution se fait lentement. 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 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, parce que 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 (CuO, HO), 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'éthé, parce qu'il perd en grande partie son eau d'hydratation et passe à l'état de $3\text{CuO}, \text{HO}$ (*Harms* *). On sait que cette transformation se fait rapidement si on chauffe le liquide presque à l'ébullition. — Le liquide séparé par filtration du précipité noir, ne renferme plus trace de cuivre. — Si on mélange les dissolutions précédentes à l'état concentré, outre le précipité bleu, la liqueur a la même couleur, produite par de l'hydrate très-divisé qui reste en suspension. Une ébullition prolongée ne peut pas précipiter tout le cuivre d'un pareil liquide, mais on n'y parvient qu'en l'étendant préalablement d'eau. — 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 ($3\text{CuO}, \text{HO}$) 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'écartier les gaz réducteurs (Exp. n° 56). 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 (*Fabre 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, brûle 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° 57). — 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 . . .	51,70	79,85
O	8,00	20,15
	<hr/>		<hr/>
	59,70		100,00

c. Le BISULFURE DE CUIVRE, préparé par la voie humide, est un préci-

(*) *Arch. de Pharm.* CXXXV. — IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

pité 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 (*Grundriess* **). 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 sulfhydrate d'ammoniaque et facilement dans le cyanure de potassium. 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 ($\text{Cu}^2, \text{CyS}^2$), 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 $\text{Cu}^2, \text{CyS}^2$ avec du soufre, est une

(*) Il résulte des analyses que j'ai faites de l'eau de Weilbach, que 1 p. de CuS se dissout dans 95000 p. d'eau.

(**) *Journ. prakt. Chem.* JXXIII, 241.

masse noire grisâtre, qui peut être chauffée au rouge et fondue sans décomposition, pourvu qu'on empêche le contact de l'air.

COMPOSITION :

2Cu. . . .	65,40	79,85
S.	16,00	20,15
	79,40		100,00

§ 86.

6. Oxyde de bismuth.

Dans les analyses on pèse le bismuth sous forme d'*oxyde* ou de *chromate* ($\text{BiO}^5, 2\text{CrO}^5$). Outre ces deux composés, nous nous occuperons encore du *carbonate basique*, de l'*azotate basique* et du *sulfure*, parce que ce sont les combinaisons par lesquelles on passe généralement pour obtenir l'oxyde.

a. L'OXIDE 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
	252		100,000

b. CARBONATE DE BISMUTH. il'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 ($\text{BiO}^5, \text{CB}^2$), 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, 188.

c. 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, par là 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.

d. 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 . . .	252,0	69,59
2CrO^3 . .	401,5	50,41
	553,5		<hr/> 100,00

e. 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° 58). 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. Chem.*, LXXIV, 541.(**) *Journ. Prakt. Chem.*, Université Lille 1

COMPOSITION :

Bi.	208	81,25
3S.	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'OXIDE 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 rougé 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° 59). 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

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.

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 ($2\text{AuCl}^3 + 3\text{HS} + 3\text{HO} = 2\text{AuS} + 6\text{HCl} + \text{SO}^3$). — 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. 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

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 dissout en partie par les alcalis caustiques (avec séparation de platine) et complètement par les sulfures alcalins. 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'*antimoniade 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, le sulhydrate 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 l'exsiccateur à la température ordinaire ne dimi-

nue que très-peu de poids à 100° : son poids reste constant quand on le maintient longtemps à 100°, mais 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 (*II. Rose*^{*)}. (*Voir Exp. n° 60.*) 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. Les sulfures correspondants aux acides antimonieux et antimonique sont également insolubles dans l'eau, même quand elle contient de l'acide sulfhydrique. Le pentasulfure pur 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 50 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. . . .	422,0	71,77
S. . . .	48,0	28,25
	<u>170,0</u>		<u>100,00</u>

b. L'ANTIMONIATE 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 sulfhydrate d'ammoniaque il ne subit aucune altération. Sur du papier de tournesol humide il a une réaction acide.

COMPOSITION :

Sb. . . .	122,0	79,22
O. . . .	52,0	20,78
	<u>154,2</u>		<u>100,00</u>

(*) *Journ. f. Prakt. Chem.*, XIX, 551

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 antimonieux 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'ÉTAIN. 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, l'acide azotique et l'acide sulfurique : il se dissout peu dans l'acide chlorhydrique et rougit le tournesol même après un lavage complet. 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. — 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 jaune paille, 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 . . .	21,55
	<hr/>	
	75	100,00

b. Le PROTOSULFURE D'ÉTAIN 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 ou le sulfure de potassium et très-bien dans l'acide chlorhydrique concentré chaud. — Chauffé à l'abri de l'air il perd 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'ÉTAÏN HYDRATÉ est un précipité 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 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 d'oxyde n'est complète qu'autant qu'il n'y a pas trop d'acide chlorhydrique libre et que la liqueur est assez étendue. 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*, ou de *sulfure d'arsenic*, ou d'*arséniate ammoniaco-magnésien*, 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

(*) Il résulte des analyses faites par moi des eaux de Weilbach, que 1 partie d'As^S se dissout dans environ 1 million de parties d'eau (*Analyses chimiques des principales eaux minérales du Grand-duché de Nassau*, par Frésenius).

temps qu'il se dégage 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.

COMPOSITION :

As.	75	60,98
S.	48	59,02
	125	100,00

c. L'ARSÉNIATE AMMONIACO-MAGNÉSIE est un précipité blanc, un peu transparent, finement cristallisé. Il a pour formule $2MgO, AzH^4O, AsO^5 + 12Aq$. A 100°, il perd 11 équivalents d'eau et devient $2MgO, AzH^4O, AsO^5 + Aq$; au rouge, il perd son eau et son ammoniac, et se transforme en $2MgO, AsO^3$. Mais, comme le gaz ammoniac, en se dégageant, agit comme réducteur sur l'acide arsénique, il y a une perte de poids d'autant plus considérable que l'on a maintenu plus longtemps le sel au rouge. La perte peut varier de 4 à 12 pour 100 de l'arsenic contenu dans le sel (*H. Rose*). Ce composé se dissout très-difficilement dans l'eau; 1 partie du sel séché à 100° exige 2,656 parties d'eau, et 1 partie du sel anhydre en demande 2788 d'eau à 15°. Il se dissout encore plus difficilement dans l'eau ammoniacale; pour une partie de sel séché à 100°, il en faut 15058 d'un mélange d'une partie d'ammoniac en dissolution (densité, 0,96) et de 5 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 de sel ammoniac dans 7 d'eau. — La présence de l'ammoniac diminue le pouvoir dissolvant de la solution de sel ammoniac. 1 partie de sel anhydre exige 5014 parties d'un liquide formé de 60 parties d'eau, 10 parties d'ammoniac (densité, 0,96) et 1 partie de sel ammoniac (*Exp. n° 61*).

COMPOSITION :

L'arséniate ammoniac-magnésien, séché à 100° contient :

2MgO.	40	21,05
AzH ⁴ O.	26	13,68
AsO ⁵	115	60,55
H ₂ O.	9	4,74
	190	100,00

d. ARSÉNIATE DE FER. Le précipité blanc, en bouillie, que l'on obtient en précipitant du perchlorure de fer avec de l'arséniate de soude ordinaire, a pour composition $2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}^{\text{S}}, 3\text{H}_2\text{O}, 3\text{AsO}^{\text{S}} + 9\text{Aq}$; 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 : $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}^{\text{S}}, \text{AsO}^{\text{S}}$, qui se précipite avec 5Aq lorsqu'on traite l'acétate de fer par l'acide arsénique (*Kotschoubey*); $2\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}^{\text{S}}, \text{AsO}^{\text{S}}$, qu'on obtient avec 12Aq , en oxydant avec l'acide azotique le sous-arséniate de protoxyde de fer et en ajoutant de l'ammoniaque; $16\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}^{\text{S}}, \text{AsO}^{\text{S}}$, 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 réduit à l'état d'acide arsénieux (*H. Rose*).

e. ARSÉNIO-MOLYBDATE D'AMMONIAQUE. En ajoutant à un liquide contenant de l'acide arsénique beaucoup de molybdate d'ammoniaque, et assez d'acide azotique ou chlorhydrique pour redissoudre le précipité d'acide molybdique, puis en chauffant jusqu'à l'ébullition, il se dépose, si l'acide molybdique domine, 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. — *Seligsohn* (*) y a trouvé 87,666 pour 100 d'acide molybdique, 6,308 d'acide arsénique, 4,258 d'ammoniaque et 4,768 d'eau.

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXVII, 81.

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* ou de *chromate de plomb*.

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. . .	114,50 . . .	68,94
CrO ³ . . .	50,24 . . .	51,06
	<hr/>	<hr/>
	164,74	100,00

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 *phosphomolybdate 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 ($5\text{PbO}, \text{PhO}^3$). 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 ($5\text{MgO}, \text{PhO}^3$). On l'obtient avec un excès de magnésic, en mélangeant avec de la magnésic une dissolution d'un phosphate alcalin additionné 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 avec une dissolution d'acétate de fer, ou avec 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^3 pour 1 éq. Fe^2O^3 (*Ræwsky, 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 $4\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{PhO}^3$. 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 $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{PhO}^3$ 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 $3(\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{PhO}^3 + 8\text{Aq}) + (\text{Fe}^2\text{O}^3, 5\text{H}_2\text{O})$.

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 $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{PhO}^3$ + de l'eau, qui, par la calcination, devient $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{PhO}^3$. Je me suis assuré par de nouvelles expériences de toute l'exactitude de ce fait avancé par *Wittstein* (**).

COMPOSITION :

PhO^3 ..	71,00 . . .	47,02
. Fe^2O^3 ..	80,00 . . .	52,98 •
	151,00	100,00

(*) *Philos. Mag.*, xix, 181. *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXX, 380.

(**) Dans ces recherches, il m'est arrivé avec *Will* (*Annal. der Chem. und Pharm.*, L, 379) d'obtenir un précipité de la formule $2\text{Fe}^2\text{O}^3, 5\text{PhO}^3 + 5\text{H}_2\text{O} + 10\text{Aq}$. Depuis je ne suis plus parvenu à le reproduire.

En dissolvant du phosphate de peroxyde de fer dans l'acide chlorhydrique, saturant avec l'ammoniaque et chauffant, on obtient les sels plus basiques $5\text{Fe}^2\text{O}^5, 2\text{PhO}^3$ (*Rammelsberg*), $2\text{Fe}^2\text{O}^5, \text{PhO}^3$ (*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 $15\text{Fe}^2\text{O}^5, \text{PhO}^3$, avec de l'acétate basique de fer. (*Rammelsberg*) 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.

c. 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 :

$2\text{Ur}^{\text{2}}\text{O}^{\text{5}}$. . . 285,6	. . . 80,09
PhO^{5}	. . . 71,0	. . . 19,91
	<hr/>	<hr/>
	556,6	100,00

On peut donc regarder le $\frac{1}{5}$ du poids du précipité comme étant de l'acide phosphorique, dans les analyses qui n'exigent pas une rigueur absolue (*).

f. Jamais, dans les analyses, on n'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 est comme lui insoluble 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 :

5AgO	. . . 547,91	. . . 85,05
PhO^{5}	. . . 71,00	. . . 16,95
	<hr/>	<hr/>
	418,91	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, 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

(*) *Chemisches Centralblatt*, 1856. 769, 803 et 1857, 177.

(**) Dans ces calculs on a pris l'équivalent de l'urane d'*Ebelmen*, savoir 59,4. En prenant celui de *Péligot*, qui est 60, le phosphate d'urane calciné contient 80,22 $\text{Ur}^{\text{2}}\text{O}^{\text{5}}$ et 19,78 PhO^{5} . *W. Knop* 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*.

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.	5,142
Oxyde d'ammonium.	5,570
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 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. — Mais la manière dont il se comporte avec tous ces dissolvants change complètement en présence du molybdate d'ammoniaque, de telle sorte qu'il est presque insoluble dans tous les acides, même à l'ébullition. 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 FLUOBORURE DE POTASSIUM. On l'obtient en

(*) 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. prakt. Chem.*, LIII, 342) a trouvé dans le précipité séché à 120°, 2,93 à 5,12 pour 100 de PhO^5 , *Liepowitz (Ann. Pogg.*, CIX, 155) dans le précipité séché de 20 à 50°, 3,607 pour 100 de PhO^5 , — *Eggertz (Journ. f. prakt. Chem.*, LXXIX, 496.) 5,7 à 5,8.

(**) *Sillim. Journ. July, 1858. Journ. f. prakt. Chem.*, LXXVI, 191.

décomposant dans une capsule en argent ou en platine un borate alcalin, de préférence le borate 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 $KFl, BoFl^3$; 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. . . .	59,11 . . .	51,01
B. . . .	11,00 . . .	8,72
4Fl. . . .	76,00 . . .	60,27
	<hr/>	<hr/>
	126,11 . . .	100,00

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. Voir au § 73, les propriétés de ces deux 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 . . .	51,28
Fl. . . .	19 . . .	48,72
	<hr/>	<hr/>
	39 . . .	100,00

8. Acide carbonique.

Lorsqu'on veut doser directement l'acide carbonique, ce qui arrive

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. 82.

rarement, on le pèse à l'état de *carbonate de chaux*. Voir, au § 73, les propriétés de ce sel.

9. Acide silicique.

Lorsque l'acide silicique est obtenu par voie humide, quelle que soit la réaction, il est toujours hydraté. La silice hydratée est toujours gélatineuse, mais parfois aussi elle est pulvérulente. La quantité d'eau est variable suivant les circonstances dans lesquelles l'acide silicique est obtenu; c'est au moins le seul moyen que je trouve pour expliquer les grandes différences entre les résultats des analyses faites par les divers chimistes pour des hydrates desséchés de la même manière (*).

La silice hydratée gélatineuse n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau et dans les acides. Tandis que la solubilité est relativement très-grande lorsque l'hydrate, au moment de sa formation, est en contact avec une grande quantité de liquide, elle est, au contraire, très-faible si l'on met l'hydrate séparé, lavé et gélatineux, en contact avec les dissolvants; 1 partie de silice à l'état d'hydrate, tel qu'on l'obtient en faisant passer le fluorure de silicium gazeux dans de l'eau et en lavant complètement le précipité, se dissout dans 7700 parties d'eau, 11000 parties d'acide chlorhydrique froid de densité 1,115 et 5500 parties du même acide bouillant (*J. Fuchs*). — La silice hydratée, desséchée à 100°, est une poudre blanche, légère, qui ne se dissout ni dans l'eau ni dans les acides (sauf l'acide fluorhydrique), mais bien dans les dissolutions des alcalis fixes caustiques ou carbonatés, et surtout à chaud. On obtient aussi l'acide silicique à cet état en évaporant la dissolution dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique et en séchant le résidu à 100°.

Tous ces hydrates, chauffés au rouge, passent à l'état anhydre. La vapeur, en se dégageant, 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

(*) *Doveri* (*Ann. de Chim. et de Phys.* xxi, 40) a trouvé dans l'hydrate séché à l'air 16,9 à 17,8 pour 100 d'eau. — *Fuchs* (*Ann. der Chim. und Pharm.*, lxxxii, 119 et 125), 9,1 à 9,6. — *G. Lippert* (*V. Exp.* n° 62), 9,28 à 9,93. — *Doveri* a trouvé dans l'hydrate séché à 100° 8,3 à 9,4. — *J. Fuchs*, 6,65 à 6,96. — *G. Lippert*, 4,97 à 5,52. — Dans l'hydrate, provenant de la digestion de la stilbite dans l'acide chlorhydrique concentré, séché à 150°, *H. Rose* a obtenu 4,85 pour 100 d'eau (*Ann. de Pogg.*, cviii, 1. *Journ. f. prakt. Chem.*, lxxxv, 227).

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*); 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 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.

Les couleurs végétales ne sont changées ni par la silice ni par ses hydrates.

COMPOSITION:

Si. . . .	14,00	46,67
20. . . .	16,00	55,55
	50,00	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 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'hyposulfite 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. 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 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. . .	107,97	. . .	57,44
Br. . .	80,00	. . .	42,56
	187,97		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 2495 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. 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 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. . .	107,97	. . .	45,95
I. . .	127,00	. . .	54,05
	234,97		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

(*) *Chem. Gaz.*, 1859, 57. — *Jahresh. von Kopp und Vill*, 1839, 670.

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.

Pd. . .	55,00 . . .	29,44
I. . .	127,00 . . .	70,56
	180,00	100,00

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 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 petite 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. — Convaincus 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 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'erreur 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 absolument 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 de 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, 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 99,0, 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 pesées, 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 une des opérations exposées dans le premier chapitre devrait être conduite avec une attention particulière, j'y rendrai attentif en rappelant entre parenthèse 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 facile-

ment ou assez facilement. — Les sels de potasse à acides organiques seroient 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 alors éviter.

b. DOSAGE. D'après le § 68, 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*. Quant au dosage alcalimétrique de la potasse libre ou carbonatée, on le verra aux §§ 219 et 220.

On transforme plus avantageusement en

1. SULFATE DE POTASSE : les sels de potasse à acide volatil puissant; par exemple, le chlorure de potassium, le bromure, l'azotate de potasse, etc.
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 les sels de potasse à acides non volatils, solubles dans l'alcool: par exemple, le phosphate, le borate de potasse.

Dans le borate, on peut aussi doser la potasse à l'état de sulfate (§ 136); dans le phosphate, à l'état de chlorure (§ 135).

Outre les sels indiqués, on peut doser la potasse à l'état de chlorure double de platine et de potassium dans tous les sels dont les acides sont solubles dans l'alcool. Ce procédé de dosage sous cette forme est surtout important, parce qu'il permet de séparer la potasse de la soude.

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 donne-

rait 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, aussi 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 on avait eu soin de peser d'abord la capsule vide, et les retrancher du poids du contenu de la capsule: mais si 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'iodure ou le bromure de potassium, il ne faut pas faire usage de vases en platine.

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. On n'a pas à s'occu-

(*) Voir les Additions à la fin du volume.

per de l'acide libre. — 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 des 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 un excès d'une dissolution concentrée et neutre autant que possible de chlorure de platine, et l'on évapore presque jusqu'à siccité 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 l'alcool, on dessèche à 100° et on pèse (§ 50).

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'un peu de chlorure de sodium et 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 n'a que peu de chlorure double de platine et de potassium (jusqu'à environ 0^{re},03), il vaut mieux le mettre sur un tout petit filtre, 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 de potassium, que l'on n'obtiendrait qu'imparfaitement par une simple calcination. On traite le contenu 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 on pèse le platine. En général, ce lavage se fait par de simples décantations. — On voit facilement qu'un équivalent de platine correspond à un équivalent de potassium.

§ 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 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

Dans le borate de soude, on dose la soude de préférence à l'état de sulfate (voir § 134).

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., 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.

5. 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. 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 on chauffe le résidu au rouge.

Le bicarbonate de soude se change en carbonate neutre par la seule

(*) Voir les Additions à la fin du volume.

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 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 d'abord couvert et que l'on découvre ensuite; il ne faut augmenter que très-lentement la température. Quand la masse ne se boursoufle plus, on incline le creuset, on place le couvercle à côté (voir plus haut § 52, fig. 60), et on porte au rouge faible jusqu'à ce que tout le charbon soit aussi complètement brûlé que possible. On chauffe le contenu du creuset avec de l'eau, on sépare par filtration le charbon qui reste; on le lave à froid, on évapore à siccité avec addition d'un peu de carbonate d'ammoniaque le liquide filtré et les eaux de lavage, et on calcine au rouge 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 formé. La méthode bien conduite donne de bons résultats; cependant on ne peut pas éviter une légère perte de soude pendant la carbonisation.

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.

5. Oxyde d'ammonium (ammoniaque).

a. DISSOLUTION. — L'ammoniaque et tous ceux de ses sels, que nous considérerons, 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 pesé 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 chassé de la première combinaison à l'état d'ammoniaque et l'avoir de nouveau combiné à un acide). — Fréquemment aussi on dose l'ammoniaque par des liqueurs titrées, plus rarement d'après le volume d'azote qu'elle fournit (*).

(*) Voir la note à la fin du volume.

1. On peut transformer directement en CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE le gaz ammoniac et sa dissolution aqueuse, et les sels aminoniaux 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 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, et je n'indiquerai ici que les méthodes qui se fondent sur l'élimination de l'ammoniaque par la voie humide. — Quant au dosage alcalimétrique de l'ammoniaque libre, on en parlera aux §§ 219 et 220.

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. Pour plus de détails voyez 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 § 97.3).

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 acide volatil d'après α , et d'après β pour ceux à acide non volatil.

La méthode donne de bons résultats. Comme contrôle, on peut calciner au rouge le filtre avec le sel double et calculer l'ammoniaque d'après le poids du résidu de platine. Les résultats doivent concorder. La calcination doit se faire dans un creuset bien couvert et en élevant la température peu à peu. Le mieux est de chauffer assez longtemps et modérément le précipité, enveloppé dans le filtre, dans le creuset couvert, puis de brûler le charbon du filtre en élevant graduellement la température, le creuset étant ouvert et incliné (*H. Rose*). — 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 (*).

3. Dosage en chassant l'ammoniaque par la voie humide.

Cette méthode, qu'on peut employer dans tous les cas, peut être appliquée de deux manières.

a. *Élimination de l'ammoniaque par distillation avec une lessive de potasse ou de soude ou avec un lait de chaux.* — On peut l'appliquer dans tous les cas où les sels ammoniacaux ne sont pas accompagnés de substances organiques azotées pouvant dégager de l'ammoniaque par leur ébullition avec la lessive de potasse, etc.

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 un ballon contenant une quantité suffisante de lessive de potasse ou de soude assez concentrée, ou un lait de chaux : on a eu soin préalablement de faire bouillir ces réactifs assez longtemps pour chasser toute trace d'ammoniaque et on a laissé refroidir ; on pose le ballon incliné sur le support en toile métallique et on le réunit hermétiquement au moyen d'un tube recourbé à angle obtus avec le tube d'un petit appareil réfrigérant. On fait communiquer la partie inférieure de ce tube avec un récipient tubulé, assez grand, dont la tubulure porte un tube recourbé qui se rend dans un tube en U.

Si l'ammoniaque doit être dosé volumétriquement, on mesure une certaine quantité d'acide oxalique ou d'acide chlorhydrique normal

(*) 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 l'ammoniaque anhydre et parfaitement pur, calciné avec toutes les précautions.

(§ 215); on en met la plus grande partie dans le récipient et le reste dans le tube en U, en ajoutant encore un peu d'eau dans ce dernier et on colore les liquides en rouge avec 1 ou 2 centimètres cubes de teinture de tournesol. Le tube réfrigérant ne plonge pas dans le liquide du récipient, mais le tube recourbé, qui arrive dans le tube en U, doit plonger un peu dans le liquide de façon que les bulles de gaz qui arrivent par ce tube soient obligées de traverser le liquide absorbant : celui-ci, en outre, ne doit pas s'élever trop haut dans les branches du tube en U, sans quoi l'air chassé de l'appareil entraînerait facilement un peu de liquide. — La quantité de l'acide titré employée doit être plus que suffisante pour se combiner à tout l'ammoniaque dégagé.

L'appareil étant monté et toutes les parties étant réunies sans qu'il puisse y avoir de 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. On ouvre légèrement le Louchon du ballon, 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 on en déduit les proportions de cette dernière (§ 220). Résultats exacts.

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 Schölsing.* — Ce procédé repose sur ce fait qu'une dissolution aqueuse contenant de l'ammoniaque libre, exposé 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 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 tout l'ammoniaque a été chassé, 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 que tout cela prendre une cloche tubulée à la partie supérieure et dont la tubulure peut se fermer hermétiquement par un bouchon à l'émeri, parce que 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 *Schlösing*, 48 heures suffisent pour chasser 0,1 à 1,0 gramme d'ammoniaque de 25 à 30 centimètres cubes de dissolution. Toutefois je ne pourrais l'affirmer que pour des quantités d'ammoniaque moindre que 0,3, 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^{sr},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).

§ 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^5). Comme il n'y a pas de sulfate acide de lithine, on peut facilement chasser l'excès d'acide sulfurique par la simple calcination. — On peut également 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* ($3\text{LiO}, \text{PhO}^5$). 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.

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 $3\text{LiO}, \text{Pho}^5 + \text{Aq}$. Il se dissout dans 2539 parties d'eau pure et 3920 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 seulement évaporer à siccité une fois 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 (Exp. n° 65) 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.

(*) *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 (*Berselius*), ou de composition variable (*Rammelsberg*).

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).

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 fluosilicate 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 :

- α. Tous les composés de baryte solubles dans l'eau.
- ε. Les sels de baryte à acides organiques.

Le dosage par la précipitation du sulfate de baryte est de beaucoup le plus fréquemment 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.

1. Dosage à l'état de sulfate de baryte.

a. Par précipitation.

La dissolution de baryte ne renfermant pas trop d'acide libre (ce qui oblige à s'en débarrasser d'abord par évaporation ou par addition de carbonate de soude) est chauffée lentement, jusqu'à l'ébullition, dans une capsule en platine ou en porcelaine, ou dans un vase en verre; on ajoute de l'acide sulfurique étendu, tant qu'il se forme un précipité; on maintient quelque temps à une température voisine de l'ébullition; on laisse déposer quelques minutes; on verse sur un filtre le liquide surnageant presque clair; on fait bouillir une deuxième, une troisième, une quatrième fois le précipité avec de l'eau; enfin, on le jette sur le filtre et on le lave avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce que le liquide qui passe ne se trouble plus par le chlorure de baryum. On sèche alors le précipité et on achève l'opération d'après le § 53. — Si on suit bien ces indications pour le lavage, le précipité est tout à fait pur et en le faisant bouillir avec de l'acide acétique ou avec de l'acide azotique, on ne lui prend pas de trace appréciable de chlorure de baryum, si ce sel formait la dissolution primitive (*).

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 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 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° 64 a

(*) Je rapporte cela à cause d'une remarque de Siegle (*Journ. f. pract. Chim.*, LXIX, 142), suivant lequel du sulfate de baryte obtenu avec un excès d'acide sulfurique et complètement lavé avec de l'eau, céderait encore à l'acide acétique et à l'acide azotique de petites quantités de chlorure de baryum.

donné 99,79 au lieu de 100,00. — 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 on pèse. On obtient ainsi des résultats tout à fait satisfaisants. L'expérience directe (n° 65) a donné 99,61, au lieu de 100,00. 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 entraîné. 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.

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 acide volatil, autant qu'il n'y a pas en présence de substances fixes.

2. CARBONATE DE STRONTIANE :

α. Toutes les combinaisons de strontiane solubles dans l'eau.

β. 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 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, 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° 66, faites d'après la dernière manière, ont donné 98,12 et 98,02, au lieu de 100,00. 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° 67, ainsi corrigée, a donné 99,77, au lieu de 100,00.

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° 68 donne 99,82, au lieu de 100,00. — 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 la 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 dose la chaux à l'état de *sulfate* ou de *carbonate*. On peut l'avoir sous la première forme soit par précipitation, soit par évaporation : sous la seconde forme c'est en la précipitant à l'état d'oxalate, ou directement à l'état de carbonate, ou bien encore par la calcination. — Quand on n'a que de petites quantités de chaux, au lieu de les faire passer à l'état de carbonate on les amène à l'état de chaux caustique. — Si la chaux est pure ou carbonatée on peut la doser par les liqueurs titrées (alcalimétrie), voir § 223.

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 acide volatil, autant qu'il n'y a pas en outre d'autres substances fixes.

2. CARBONATE DE CHAUX.

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, celles 2. b. est la plus fréquemment em-

ployée : 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.

1. Dosage à l'état de sulfate de chaux.

a. Par précipitation.

A la dissolution de chaux, placée dans un vase à précipité, 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° 69 a donné 99,64, au lieu de 100,00.

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.

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° 70, faite de la dernière manière, a donné 99,17, au lieu de 100,00.

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. 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 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 on brûle 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 l'exsiccateur 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 brunît (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 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 de s'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° 71 a donné 99,99, au lieu de 100,00.

Si la quantité d'oxalate obtenue est très-faible, je préfère le changer en sulfate ou en chaux caustique. Pour obtenir ce dernier résultat, on calcine fortement et assez longtemps sur la lampe à gaz l'oxalate renfermé dans un petit creuset en platine; pour transformer l'oxalate en sulfate, la méthode de *Schrötter* est la plus commode, car il suffit de calciner le sel avec du sulfate d'ammoniaque pur.

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. L'expérience directe du n° 72 a donné 100,45 au lieu de 100,00.

Au lieu de peser l'oxalate de chaux tel quel ou sous forme de carbonate, etc., on peut encore y chercher la quantité de chaux d'après les méthodes volumétriques, et cela de deux manières.

- a. On le calcine pour le transformer en un mélange de chaux caustique et carbonatée, et on titre la chaux alcalimétriquement par un des procédés du § 223, ou bien
- b. Dans l'oxalate de chaux bien lavé, mais non desséché, on dose l'acide oxalique avec le permanganate de potasse (§ 137), et, pour chaque demi-équivalent d'acide oxalique bibasique, on compte un équivalent de chaux (CaO) (Hempel).

Ces deux méthodes volumétriques bien conduites donnent des résultats aussi exacts que ceux obtenus par la pesée directe (voir les preuves analytiques, n° 73). Elles sont surtout très-avantageuses lorsqu'on a une série de dosage de chaux à faire. — Suivant les circonstances, il peut être encore avantageux de précipiter la chaux avec une dissolution titrée d'acide oxalique ou de quadroxalate de potasse, de filtrer, de doser dans le liquide filtré l'excès d'acide oxalique et de calculer la chaux d'après la quantité d'acide combiné (Kraut).

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° 74, faite de cette manière, a donné 99,78 au lieu de 100,00.

c. Par calcination.

On opère exactement comme pour la baryte (§ 104, 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 h. α., ou doser alcalimétriquement (§ 223).

§ 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).

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.

On peut changer en :

1. SULFATE DE MAGNÉSIE.

α. *Directement* : Tous les sels de magnésie à acide volatil, pourvu qu'il n'y ait pas de substances fixes;

β. *Indirectement* : Tous les composés magnésiens solubles dans l'eau et ceux qui, y étant insolubles, se dissolvent dans l'acide chlorhydrique en abandonnant leur acide (au cas où il n'y a pas de sels ammoniacaux en présence).

2. PYROPHOSPHATE DE MAGNÉSIE.

Tous les composés de magnésie sans exception.

5. MAGNÉSIE PURE.

a. Les sels de magnésie à acides organiques ou à oxacides facilement volatils.

b. Le chlorure de magnésium ou les composés qu'on peut facilement transformer en ce sel.

Le dosage direct à l'état du sulfate de magnésie est préférable lorsqu'on peut l'employer. — Le dosage indirect ne sert que dans certaines séparations, et il faut l'éviter autant que possible. — 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. Directement.

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, ou chauffe avec précaution plus fortement après avoir couvert 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 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 on pèse rapidement. — Caractères du résidu, § 74. Résultats exacts.

b. Indirectement.

La solution de magnésie étant chauffée à 100° dans un ballon, on y ajoute un excès d'eau de baryte saturée et claire; on maintient quelque temps à une température voisine du point d'ébullition, on filtre, on lave parfaitement avec de l'eau bouillante, on dissout le précipité sur le filtre avec de l'acide chlorhydrique chaud et un peu étendu, on lave le filtre avec soin et on achève ensuite suivant a. Si l'addition de l'acide sulfurique formait un précipité de sulfate de baryte (ce qui indiquerait que, pendant le traitement précédent, on n'a pas assez bien garanti l'eau de baryte du contact de l'acide carbonique de l'air), on pourrait laisser déposer, filtrer et évaporer le liquide filtré, ou bien on évaporerait de suite, on pèserait, on dissoudrait dans de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique; on séparerait par filtration le sulfate de baryte non dissous, on en prendrait le poids (§ 101, 1. a.), que l'on retrancherait du premier poids obtenu. — Le résultat est un peu trop faible, parce que l'hydrate de magnésie n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau. En outre, la méthode est un peu trop compliquée pour donner des résultats tout à fait 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 on enlève les parcelles adhérentes aux parois du verre avec une petite barre de plume, qu'on lave au-dessus du filtre avec une por-

tion 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 qu'une goutte du liquide qui passe ne laisse pas de résidu après l'évaporation sur une feuille de platine. Après dessiccation complète, on met le précipité dans un creuset de platine (§ 53) que l'on couvre, et on chauffe assez longtemps d'abord à une chaleur modérée, puis à la fin au rouge vif. Le filtre, débarrassé 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.

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 faut ne 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.

Les expériences directes du n° 75 a. et b. donnent 100,45 et 100,30, au lieu de 100.

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 vapeurs; on enlève le couvercle, on le place à côté du creuset, que l'on incline, et 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 sels 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 on chauffe graduellement au rouge jusqu'à ce qu'on ait chassé par volatilisation le bichlo-

rure 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 on calcine (§ 53). Quant aux autres méthodes qui atteignent le même but, et qui sont souvent plus commodes pour les séparations, voir § 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.

b. **Dosage.** — Nous avons dit, au § 75, qu'on ne dose l'alumine que sous une seule forme, à l'état d'*alumine pure*. — On l'amène à cet état soit par précipitation à l'état d'hydrate et calcination, soit par la simple calcination. On ne la précipite à l'état d'acétate ou de formiate basique que pour opérer des séparations.

On peut transformer en :

ALUMINE PURE :

- a. *Par précipitation*, tous les composés d'alumine solubles dans l'eau, ainsi que ceux qui 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'alu-

mine 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. — 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.

A la dissolution chaude assez étendue, placée dans un vase à précipité ou dans une capsule, 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 l'ammoniaque libre soit chassée et que les vapeurs ne brunissent plus le papier de curcuma. 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. On le lave complètement avec de l'eau bouillante, on le dessèche longtemps et parfaitement; on le calcine au rouge (§ 52) et on le pèse. Dans la calcination, il faut chauffer très-doucement au début et bien fermer le creuset, sans quoi 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; à la fin, on chauffe fortement au rouge.

Si la dissolution était *sulfurique*, le précipité obtenu par le moyen indiqué retient facilement de l'acide sulfurique, et on a un résultat trop élevé. Il faut, dans ce cas, soumettre le précipité pendant environ 5 à 10 minutes au feu du chalumeau à gaz; on élimine ainsi les dernières traces d'acide sulfurique. 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'ammoniaque; 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.

Voir, au § 75, les caractères de l'hydrate d'alumine et ceux de l'alumine calcinée. En suivant les indications précédentes, les résultats sont très-exacts ; mais si 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 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 considérable. 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.

α. 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 le sel solide immédiatement, 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. Sesquioxyde de chrome.

a. DISSOLUTION. — Beaucoup de composés de chrome sont solubles dans l'eau. L'hydrate de sesquioxyde 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. La petite quantité de chrome que ce traitement transformera en acide chromique, par le contact de l'air, sera ramené 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 ; voir 2. — Voir, 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, 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 sesquioxyde de chrome et tous ses sels.

Les composés du sesquioxyde 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 étant dans un vase à précipité et chauffée à 100°, 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 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. — Voir, au § 76, les caractères du précipité et ceux du résidu. En suivant point par point la marche indiquée, la méthode donne de très-bons résultats.

b. *Par calcination.*

- α . *On a un sel de chrome à acide volatil.* Opérer comme pour un sel d'alumine dans les mêmes circonstances (§ 105).

6. 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. (Voir, 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 et de soude, on évapore à siccité et 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 (*Vohl*).
- b. On fond dans un creuset en argent de l'hydrate de potasse jusqu'à fusion tranquille, on modère un peu la chaleur et 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 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*) (*).

§ 107.

APPENDICE AU 5^e GROUPE : Acide titanique.

L'acide titanique est toujours pesé tel quel. On le sépare soit par précipitation, soit par ébullition, de ses dissolutions acides étendues.

Pour précipiter les dissolutions acides étendues 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

(*) *Comptes rendus*, XLIII, 927.

sèche et 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.

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. 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 de l'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 titanique 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.—L'acide titanique (TiO_2) contient 60,98 pour 100 de titane et 39,2 d'oxygène.

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 le sulfure de zinc, le meilleur dissolvant est l'acide azotique ou l'eau régale.

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 acide organique volatil.
- 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. — 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 (*voir 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. — Voir 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 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 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; ensuite, si on ne préfère pas de 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 filtre qui reste et on précipite d'après a. la dissolution ainsi obtenue de chlorure de zinc.

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° 76). Après avoir lavé avec de l'eau contenant de l'acide sulfhydrique, on traite le précipité 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 ouvert, d'abord au rouge faible, puis en élevant la température peu à peu autant que possible. Voir 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 obtenu en 1. b. et de précipiter la dissolution par le carbonate de soude, 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 fig. 61, p. 207.

a. renferme de l'acide sulfurique concentrée, 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 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; 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 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 prendre celui de la figure 62, qui est bien plus simple; le premier est toutefois plus commode, parce qu'il permet de régler à volonté le courant de gaz.

(*) *Pogg. Ann.* 1845. 126.

Les expériences de *Œsten*, que *H. Rose* cite à l'appui de l'exactitude de cette méthode, ont donné de très-bons résultats.

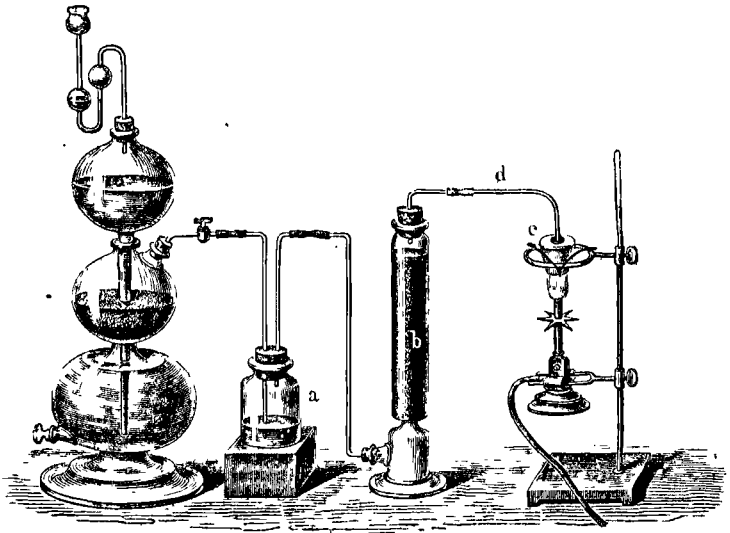


Fig. 61.

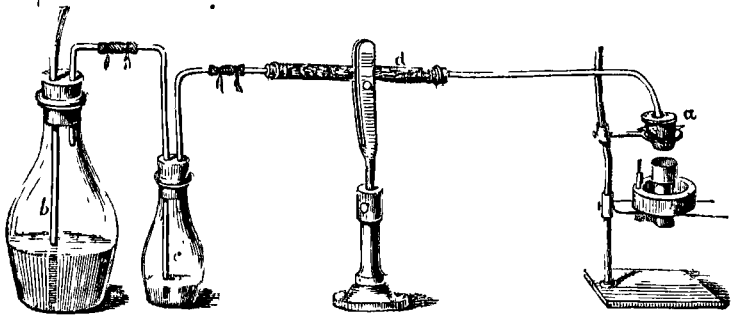


Fig. 62.

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 (*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*, ou de *sulfure*, ou de *sulfate 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 deux 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 l'autre ne convient 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, excepté les sels à acides organiques non volatils.
- 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.

5. 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.

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, et on s'en sert aussi pour séparer la manganèse des autres métaux. La méthode 1. d. peut aussi servir dans ce dernier but. Le procédé 5. est souvent commode, mais les résultats n'en sont qu'approchés. — Dans le phosphate et le borate de protoxyde manganèse, on dose celui-ci soit d'après 2. ou d'après la méthode 1. b., lorsque les sels précipités d'une dissolution acide par la potasse sont complètement décomposés par leur ébullition avec un excès de potasse. — 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. — Le dosage volumétrique par la réduction avec le ferricyanure de potassium est nouveau et fort convenable pour les recherches techniques, dans lesquelles on n'exige pas un grand degré d'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 (voir 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.), et on lave de la même manière. Si le liquide filtré ou l'eau de lavage ne paraissait pas parfaitement limpide, on l'abandonnerait pendant douze ou vingt-quatre heures dans un lieu chaud; il se dépose alors un léger précipité, qu'on rassemble sur un petit filtre. — Lorsque le précipité est sec, on le calcine ainsi qu'il est indiqué au § 53. On donne un fort coup de feu, le couvercle du creuset étant enlevé, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de variation de poids dans le résidu. — Il faut éviter que les gaz réducteurs puissent entrer dans le creuset. — Caractères du précipité et du résidu, § 78. La méthode bien conduite donne de bons résultats. Ce à quoi il faut surtout faire attention, c'est que la calcination soit prolongée assez longtemps et la chaleur poussée assez loin. — A la fin, on essaye si le résidu n'a pas une réac-

tion alcaline et (après l'avoir retiré du creuset en platine) s'il se dissout dans l'acide chlorhydrique sans laisser 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. En présence de l'acide phosphorique et de l'acide borique, on fait bouillir quelque temps avec un excès d'alcali. — Caractères du précipité, § 78. Exactitude et essai du précipité comme en a.

c. Par précipitation, à l'état de sulfure de manganèse.

A la dissolution pas trop étendue, renfermée dans un ballon relativement petit, on ajoute un peu de sel ammoniac (s'il n'y a pas déjà quelque sel ammoniacal en suffisante quantité), puis, si le liquide est acide, de l'ammoniaque jusqu'à neutralité ou réaction à peine alcaline; on verse ensuite du sulfhydrate d'ammoniaque jaune en léger excès, on remplit le ballon d'eau jusqu'au col (la quantité d'eau ne doit pas naturellement être trop considérable). On ferme le ballon, on l'abandonne vingt-quatre heures dans un lieu chaud; on lave le précipité d'abord par décantation, s'il est en quantité notable, puis sur le filtre, et on emploie pour cela de l'eau contenant toujours du sulfhydrate d'ammoniaque jaune, et, en outre, du chlorhydrate d'ammoniaque, dont on diminue peu à peu la quantité jusqu'à ce que les dernières eaux, toujours sulfureuses, ne renferment plus de sel ammoniac. — Dans la décantation, on ne verse pas le liquide sur le filtre, mais dans un autre ballon. Après trois décantations, on jette d'abord sur le filtre les liquides decantés, puis ensuite le précipité, qu'on lave sans interruption; on couvre l'entonnoir avec une lame de verre. Si l'on ne préfère pas doser le sulfure de manganèse d'après 2., on enlève le filtre de l'entonnoir avec le précipité humide, on le met dans un vase en verre avec de l'acide chlorhydrique; on chauffe jusqu'à ce que toute l'odeur de l'acide sulfhydrique ait disparu, on filtre, on lave avec soin le papier du filtre qui reste non attaqué et on précipite la dissolution d'après a. — Les résultats sont satisfaisants; voir aussi § 78. e.

d. Par la précipitation du peroxyde de manganèse.

La dissolution d'acétate de protoxyde de manganèse ou de 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. Le manganèse se dépose à l'état de peroxyde hydraté (*Schiel, Rivot, Beudant et Duguin*). 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 avec 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 le liquide filtré, additionné de nouveau d'acétate de soude. — 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. — Si l'on a des sels à acides organiques, on a soin que tout le charbon soit brûlé. Si cela 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 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.

Au lieu de dissoudre dans l'acide chlorhydrique le sulfure de manganèse précipité en 1. c., et de précipiter de nouveau avec le carbonate de soude, on peut aussi, — et cette méthode est plus courte et plus commode, — dessécher, ajouter les cendres du filtre, couvrir le tout de soufre en poudre, chauffer fortement au rouge dans un courant d'hydrogène (jusqu'à ce que le produit soit noir) et peser le sulfure de manganèse anhydre (*H. Rose*) (*). Voir la méthode analogue pour le zinc, § 108. 2. — Les résultats obtenus par *OEsten*, et cités par *H. Rose*, sont très-satisfaisants.

(*) *Ann. Pogg.* cx, 122.

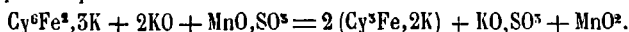
On peut de la même façon transformer en sulfure le sulfate de protoxyde de manganèse et tous les divers oxydes.

5. 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 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 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 volumétrique par la réduction du prussiate rouge de potasse, d'après E. Lensen (**).

La méthode repose sur ce fait que si on fait agir une dissolution alcaline de ferricyanure de potassium sur une dissolution d'un sel de protoxyde de manganèse contenant assez de protoxyde de fer pour qu'à 1 éq. MnO corresponde 1 éq. 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, et que tout le manganèse est 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 correspond au moins 1 éq. 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

(*) *Ann. de Pogg.*, cx, 125.

(**) *Journ. physico-chim.* LXXX, 408.
FRIS-LILLIAD - Université Lille 1

et on y dose le ferrocyanure de potassium avec le permanganate de potasse d'après le § 147, III. Si l'on filtrait chaud, on aurait des résultats trop forts, car le filtre agirait comme réducteur. — On peut abrégé 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 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 résultat un peu trop élevé. — Les nombres que *Lenzen* 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 ferrocyanure 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 — 98,21 — 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 (*voir* Exp. n° 77).

5. *Dosage volumétrique par la quantité de chlore que dégagent les oxydes de manganèse des degrés supérieurs, quand on les fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique.*

Toutes ces méthodes sont réunies dans la partie des spécialités sous le titre commun d'*Essai des manganèses*.

§ 110.

3. 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 de protoxyde de nickel cristallisé en

octaèdre, 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 protoxyde de nickel est toujours pesé à l'état pur. On lui donne ordinairement cette forme en le précipitant à l'état d'hydrate; parfois on fait précéder cette précipitation d'une autre pour avoir le sulfure de nickel : on peut aussi l'avoir par calcination.

On peut le transformer en

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 (CO^2 , AzO^5).

La méthode c. est très-bonne, mais ne peut que rarement s'appliquer. La méthode a. est celle qu'on emploie le plus souvent. En présence du sucre ou d'autres substances organiques non volatiles, elle ne peut convenir, à moins qu'on ne détruise ces matières par la calcination avant d'opérer la précipitation ; ou bien il faudra choisir le procédé b., qui est en outre presque le seul qui serve pour opérer les séparations. — Les combinaisons de l'oxydule de nickel avec les acides chromique, phosphorique, borique et silicique seront analysées à propos des acides correspondants.

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 on calcine (§ 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. — Caractère 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'oxydule 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 deux 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 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 dissout et que le soufre séparé soit d'un jaune bien pur, on étend d'eau, on filtre et 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, c.), 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 à ce 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 on traite comme en α.

On ne saurait conseiller de peser le sulfure Ni_2S obtenu en calcinant dans un courant d'hydrogène avec du soufre en poudre, parce que la composition du résidu n'est pas tout à fait constante (*H. Rose*).

c. Par calcination.

On opère comme pour le manganèse. § 109. 1. e.

§ 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 octaédres 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.

b. DOSAGE. — Le dosage exact du cobalt est assez difficile, parce que, ainsi que l'a montré *Fremy*, il n'est pas précipité par les alcalis à l'état d'hydrate de protoxyde pur, comme on le croyait. Le précipité obtenu ne contient pas seulement toujours un peu de l'acide, mais encore une quantité non négligeable de l'alcali et on ne peut pas les enlever par les lavages. — J'espérais après la réduction de l'oxyde par l'hydrogène pouvoir les éliminer par l'ébullition avec de l'eau, mais cela ne réussit pas non plus. La poudre métallique bouillie plusieurs fois avec de l'eau brunit toujours autant le curcuma au contact duquel on la laisse quelque temps. — Il faut donc à cause de cela abandonner complètement les anciennes méthodes quand on veut doser exactement le cobalt.

Les meilleures formes auxquelles il faut ramener le protoxyde de cobalt, sont le *cobalt métallique*, l'*oxyde salin*, le *sulfate de protoxyde* et l'*azotite de cobalt et de potasse*. Avant de le changer en sulfate de protoxyde on le précipite fréquemment à l'état de *sulfure*.

On peut transformer en :

1. COBALT MÉTALLIQUE, tous les sels de cobalt immédiatement réductibles par l'hydrogène (protochlorure, azotate, carbonate, etc. de protoxyde).

2. OXYDE SALIN ($\text{Co}^2\text{O}^3, \text{CoO}$), l'oxyde de cobalt et l'azotate de protoxyde.
3. SULFATE DE PROTOXYDE, tous les composés de cobalt sans exception.
4. AZOTITE DE COBALT ET DE POTASSE, toutes les combinaisons de cobalt qui sont solubles dans l'eau ou dans l'acide acétique.

1. *Dosage à l'état de cobalt métallique.*

On évapore à siccité la dissolution de chlorure de cobalt ou d'azotate de protoxyde (qui doit être exempté d'acide sulfurique et d'alcali) dans un creuset de platine 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 on chauffe le creuset d'abord doucement, puis peu à peu plus fort et enfin au rouge vil. 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 on ne juge l'essai terminé que quand les pesées dernières sont d'accord. — Les résultats sont exacts. Caractères du cobalt, § 80.

On emploiera l'appareil de la figure 61 ou de la figure 62 (p. 206).

2. *Dosage à l'état d'oxyde salin de cobalt.*

On calcine fortement au rouge l'azotate de protoxyde ou le sesquioxyle pur jusqu'à ce que le poids reste constant. — Caractères du résidu, § 80. Résultats exacts.

3. *Dosage à l'état de sulfate de protoxyde de cobalt.*

a. *Par transformation directe.*

Si la dissolution contient du sulfate de protoxyde de cobalt, on l'évapore directement; si elle contient un acide volatil, on ajoute d'abord une quantité suffisante d'acide sulfurique en léger excès seulement. L'évaporation doit se faire, sinon tout d'abord au moins à la fin de l'opération, dans une capsule ou un creuset en platine. On chauffe à la fin avec précaution à une température graduellement croissante, que l'on pousse pour terminer jusqu'au rouge faible, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs et que le poids du creuset ne change plus. Pour éviter les projections, il vaut mieux faire agir la flamme du gaz par en haut sur le couvercle du creuset.

Après la pesée, on traite le sel par de l'eau chaude. Si le résidu ne se dissout pas complètement (indice que le sel est devenu basique), on le dissout dans l'acide chlorhydrique; on dose, dans cette dissolution, l'acide sulfurique d'après le § 132 et on obtient la quantité de protoxyde de cobalt par différence. — Résultats exacts. Caractères du sulfate de protoxyde de cobalt, § 80.

b. Par une précipitation préalable à l'état de sulfure de cobalt.

La dissolution étant dans un ballon pas trop grand, on y ajoute du sel ammoniac, de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'elle domine, puis du sulfhydrate d'ammoniaque tant qu'il se forme un précipité; on remplit le ballon avec de l'eau jusqu'au col, on ferme, on laisse reposer de douze à vingt-quatre heures dans un lieu chaud. On décante, on filtre et on lave tout à fait comme il est indiqué pour le sulfure de manganèse (§ 109, 1. c.). A la fin on dessèche le précipité et on opère comme il est dit à propos du sulfure de nickel (§ 110, b. a.) pour redissoudre le cobalt. — Dans la dissolution qui ne renferme plus que du sulfate de cobalt, on dose le cobalt d'après 3. a. Il faut faire attention d'évaporer à siccité, dans une capsule en porcelaine, le liquide contenant l'eau régale avec addition d'acide sulfurique, et de ne mettre dans la capsule en platine, avec très-peu d'eau, que le résidu de la précédente évaporation. — La précipitation par le sulfhydrate d'ammoniaque n'entraîne aucune cause d'erreur. — Caractères du sulfure de cobalt, § 80.

Il n'y a pas moyen de peser le sulfure de cobalt après sa calcination dans le courant d'hydrogène, car le résidu est un mélange variable de différents degrés de sulfuration (*H. Rose*).

4. Dosage à l'état d'azotite de cobalt et de potasse (surtout employé pour les séparations).

On ajoute à la dissolution de cobalt pas trop étendue (au plus 500 parties d'eau pour 1 partie de protoxyde de cobalt) une dissolution concentrée d'azotite de potasse, puis de l'acide acétique, et de ce dernier un peu plus qu'il ne faut pour dissoudre le précipité qui a été formé d'abord par la potasse libre et par la potasse carbonatée que contient toujours l'azotite. On couvre le vase à précipité en verre avec une capsule en verre, et on abandonne de douze à vingt-quatre heures dans un lieu chaud. On jette le précipité jaune sur un filtre pesé, on le lave complètement avec une solution aqueuse d'acétate neutre de potasse (renfermant 10 pour 100 de sel); on chasse enfin la dissolution d'acétate de potasse retenue par le précipité au moyen de l'alcool à 80°, on dessèche à 100° et on pèse. — Résultats très-satisfaisants (*A. Stromeyer*) (*). Caractères du précipité, § 80.

Au lieu de rassembler le précipité sur un filtre pesé et de le peser après dessiccation, on peut aussi le calciner, incinérer le filtre, humecter le tout avec un peu d'acide sulfurique, chasser l'excès de cet acide (§ 97, 1.) et peser le résidu qui est formé de $2(\text{CoO}, \text{SO}_3) + 5(\text{K}_2\text{O}, \text{SO}_3)$. *Gibbs* et *Genth* (**) ont eu ainsi de bons résultats. 100 parties du résidu correspondent à 18,014 parties de protoxyde de cobalt.

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, xcvi, 218.(**) *Ann. der Chem. und Pharm.*, civ., 509.

§ 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 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 240° 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*) (*). — 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, 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 le 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 aux §§ 112 et 113.

(*) *Journ. prakt. Chem.*, lxxxv, 116.

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 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. — Si la liqueur ne doit pas contenir de chlore en excès, on la chauffe jusqu'à ce que l'odeur de ce métalloïde 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'acide 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 des acides nitreux (*Lenzen*) dans le sel de protoxyde de fer non encore décomposé.

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. $[10(\text{FeO},\text{SO}^5) + 8\text{SO}^5 + \text{KO},\text{Mn}^2\text{O}^7 = 5(\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{SO}^5) + \text{KO},\text{SO}^5 + 2(\text{MnO},\text{SO}^5)]$. Si donc on a une dissolution de permanganate de potasse et si l'on sait combien 100 CC. 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.

α. Fixation du titre de la solution.

Comme nous avons déjà indiqué, au § 65. 5. la préparation de la dissolution de permanganate de potasse, nous allons donner ici les moyens de fixer le titre d'une dissolution de force inconnue. On pourra prendre une des trois méthodes qui suivent ou les employer l'une et l'autre, afin de contrôler l'exactitude des résultats.

Si la dissolution est faite avec du caméléon pur, cristallisé, elle peut se conserver longtemps sans que le titre s'altère; mais si elle renferme de la potasse ou du manganate de potasse, le titre s'altère peu à peu, et, dans ce cas, il faut le fixer de nouveau lorsqu'on fait au bout de quelques jours une nouvelle série de dosages.

aa. Détermination du titre par le fer métallique.

On pèse exactement environ 0,2 gr. de fil de clavecin nuince, brillant, exempt de rouille, on le met dans un petit ballon à long col, on ajoute à peu près 20 CC. d'acide sulfurique étendu et autant d'eau, on fixe le ballon dans une position inclinée à l'aide d'un support de cornue (fig. 63), on fait passer un courant lent d'acide carbonique et on chauffe ensuite jusqu'à une légère ébullition. Lorsque tout le fer est dissous, on laisse refroidir dans le courant d'acide carbonique, on remplit le ballon d'eau distillée jusqu'aux deux tiers, on frotte le bord du col avec un peu de suif, on verse avec précaution le contenu dans un vase à précipité d'environ 400 CC. de capacité et on lave le ballon avec de l'eau distillée froide, qu'on ajoute bien entendu à la solution. Tout le liquide

doit faire environ 200 CC. On place le vase sur une feuille de papier blanc, ou mieux sur une lame de verre posée sur un papier blanc.

On a d'autre part rempli jusqu'au zéro une burette de *Gay-Lussac* ou de *Geissler* (§ 22, fig. 22 et 23), de 50 CC., donnant le $\frac{1}{10}$, avec une dissolution de caméléon, dont on doit avoir une certaine quantité en provision, en ayant soin qu'elle soit bien homogène et bien limpide.

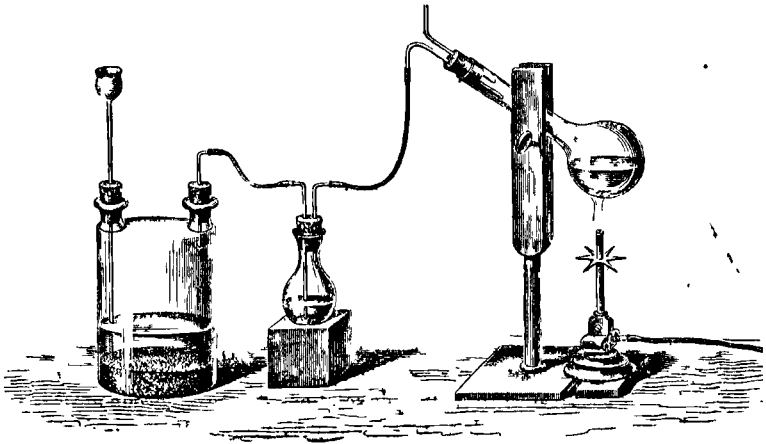


Fig. 65.

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 CC. 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 pour 0,2 gr. de fer il faut de 20 à 30 CC. de la solution de caméléon, la concentration de celle-ci est convenable pour la plupart des analyses de fer, — s'il en a fallu moins, elle est trop concentrée. Dans ce dernier cas, on ajoute à toute la provision à peu près la quan-

tité d'eau nécessaire pour la ramener au degré de concentration convenable et on recommence l'opération du titrage avec une nouvelle quantité de fer. — Si pour 0,2 gr. de fer il faut plus de 30 CC., la dissolution n'est pas hors d'usage, mais le travail est plus long, plus incommode que pour la concentration que nous regardons comme la plus convenable.

Lorsque l'essai est terminé, on calcule la quantité de fer que 100 CC. de caméléon peuvent transformer de protoxyde en peroxyde, ce qui se fait par une simple règle de trois. Supposons que pour 0,210 gr. de fer il ait fallu 25,5 CC. de caméléon, on posera :

$$25,5 \text{ CC.} : 0,210 \text{ gr.} = 100 \text{ CC.} : x \text{ gr.}$$

$$x = 0,8936 \text{ gr.}$$

Comme l'exactitude des analyses que l'on fera avec ce caméléon dépend de l'exactitude même de la fixation du titre, il ne faudra pas se contenter d'un seul essai, mais en recommencer au moins un second.

Enfin le fil de fer le plus pur n'est pas encore du fer chimiquement pur, car il renferme toujours un peu de carbone : alors dans les analyses qui exigent la plus grande rigueur, on multipliera par 0,997 le poids de fil de fer employé pour le réduire en fer pur, en se basant sur cette remarque, exacte du reste, qu'en moyenne le fil de fer contient 0,3 pour cent d'éléments étrangers.

Si dans la fixation du titre les résultats sont tels que les quantités de fer trouvées pour 100 CC. de caméléon ne diffèrent que de 1 à 3 milligrammes pour environ 1 gr. de fer, on peut les considérer comme satisfaisants. Si les différences sont plus grandes, il faut faire un troisième essai.

Au lieu d'acide sulfurique étendu, on peut prendre de l'acide chlorhydrique pour dissoudre le fer, mais alors il faut faire bien plus attention à ce que la dissolution, pour le titrage, ne soit pas trop concentrée, ni chaude, sans quoi il se dégagerait du chlore et l'expérience serait moins exacte. Il vaut donc toujours mieux employer le permanganate cristallisé que le caméléon brut qui, contenant du chlorure de potassium, apporte de l'acide chlorhydrique dans la liqueur acidulée par l'acide sulfurique. (Voir § 149, 2. d. a.) — Si la solution manque d'acide libre, le liquide prend une couleur brune, il devient trouble et il se dépose un précipité brun (peroxyde de manganèse et peroxyde de fer). La même chose peut encore arriver si l'on verse trop rapidement la dissolution de caméléon ou si l'on n'agite pas convenablement la solution de fer. Il vaut mieux recommencer les essais qui offrent ces anomalies. — Il ne faut pas non plus se préoccuper si la liqueur colorée par la dernière goutte se décolore de nouveau au bout de quelque temps ; cela arrive toujours, car une dissolution étendue de permanganate de potasse ne peut pas rester longtemps sans se décomposer.

bb. Fixation du titre avec le sulfate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque.

On pèse exactement environ 1,4 gr. du sel pur préparé d'après le § 65. 4. après avoir écrasé les cristaux et les avoir pressés entre des feuilles de papier buvard, on dissout dans environ 200 CC. d'eau distillée, on ajoute à peu près 20 CC. d'acide sulfurique étendu et pour le reste on achève comme en aa.

Comme le sulfate double de fer et d'ammoniaque renferme juste $\frac{1}{7}$ de son poids de fer, le calcul à faire pour trouver la valeur de 100 CC. de caméléon est très-simple. Supposons que pour 1,400 gr. du sel double, on ait employé 25 CC. de caméléon, on aura : $\frac{1,4}{7} = 0,2$ et

$$\begin{aligned} 25 \text{ CC.} &: 0,2 \text{ gr.} = 100 \text{ CC.} : x \\ x &= 0,8 \end{aligned}$$

Si le sel est impur, s'il renferme par exemple des bases isomorphes (protoxyde de manganèse, magnésie, etc.) avec le protoxyde de fer, s'il est en partie peroxydé, s'il est humide, le titre du caméléon est moins fort, puisqu'on calcule d'après une quantité de protoxyde de fer et par suite de fer, plus grande que celle qui se trouve réellement dans le poids de sel employé.

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 ($5C^2O^5 + 3SO^5 + KO, Mn^2O^7 = 10CO^2 + 2MnO, SO^5 + KO, SO^5$). 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 63 p. (1 éq.) d'acide oxalique cristallisé équivalent à 56 p. (2 éq.) de fer.

En dissolvant 6,5 grammes d'oxyde oxalique pur cristallisé (§ 65. 1.), ou 4,5 gr. d'acide oxalique pur séché à 100°, dans de l'eau distillée, de façon à faire 1 litre, on a une dissolution normale-décime $\left(\frac{N}{10}\right)$ d'acide oxalique très-commode pour le but que nous nous proposons. On en met dans un vase en verre 50 CC., correspondant à 0,515 gr. d'acide oxalique cristallisé ou à 0,28 gr. de fer, on étend d'environ 100 CC. d'eau, on ajoute 6 à 8 CC. d'acide sulfurique concentré et on chauffe vers 60°. On place alors le vase sur une feuille de papier blanc et 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 et sans qu'on sente la moindre odeur de chlore (*). 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. Le nombre de centimètres cubes employés correspond à 0,28 gr. de fer.

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 ($\text{AzH}^4\text{O}, \text{C}^2\text{O}^5 + \text{Aq.}$). Ce sel peut se préparer facilement, il se conserve bien et peut se peser exactement. Il ne serait pas bon cependant d'en faire une dissolution normale, parce qu'elle moisirait facilement. 71 p. de ce sel cristallisé correspondent à 56 p. de fer.

De ces trois moyens de fixer le titre du caméléon, le premier a été donné dans l'origine par *Margueritte*; 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 m'offre le plus de garantie; d'abord elle est la plus directe, ensuite elle n'offre d'incertitude que celle de savoir si la supposition que le fil contient 99,7 pour cent de fer est fondée, incertitude peu importante au fond, car on ne peut guère se tromper de plus de 1 à 2 dixièmes pour cent. L'emploi des deux autres méthodes est, il est vrai, un peu plus commode, la deuxième évite la dissolution du fer, etc., et avec la troisième on n'a pas de pesées à faire. Ces avantages avaient sans doute quelque valeur lorsqu'autrefois il fallait pour chaque opération prendre le titre nouveau des dissolutions de caméléon impur, mais maintenant c'est à peine si on doit les faire valoir, puisque l'on peut préparer des dissolutions de permanganate pur dont le titre ne varie pas.

S'il faut doser le fer dans des dissolutions très-étendues, par ex., 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 que pour 0,1 gr. de fer il en faille 100 CC. environ. On en détermine le titre avec une très-petite quantité de fer, ou de sulfate double, ou d'acide oxalique.

(*) Souvent la dissolution de permanganate de potasse renferme beaucoup de chlorure de potassium.

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 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 CC. 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 CC. de la quantité de caméléon employée dans les deux essais et on a des résultats parfaitement certains.

6. Marche de l'expérience.

Elle est naturellement indiquée par ce que nous avons dit en *a*. On dissout la combinaison de protoxyde de fer à essayer, et le mieux en employant toujours un courant d'acide carbonique (*fig. 65*), 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 0,2 gr. de fer dans la substance il y ait 200 CC.), on ajoute, s'il n'y a pas déjà assez d'acide libre, à peu près 20 CC. 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 on fait la lecture. Le titre du caméléon étant connu, un calcul simple donne la quantité de protoxyde de fer. — Supposons que 100 CC. de caméléon correspondent à 0,98 gr. de fer et que pour l'oxydation du protoxyde cherché on ait employé 25 CC. 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 de fer avec du peroxyde, nous indiquerons au § 113 comment il faudrait opérer pour connaître la quantité totale en fer; nous dirons dans le cinquième chapitre comment il faudra s'y prendre pour savoir la proportion de chaque oxyde séparé.

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 ($6\text{FeO} + 2\text{CrO}_3 = 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$).

Si on fait une dissolution d'un litre avec 0,1 équiv. de bichromate de potasse = 14^{gr},759, on pourra s'en servir pour peroxyder 0,6 équiv. = 16^{gr},8 de fer préalablement à l'état de protoxyde, et 50 CC. 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 l'exsiccateur, 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 (voir § 112, 2. a. α. aa.).

Pour opérer, on étend suffisamment la dissolution de protoxyde de fer; on y ajoute en assez notable quantité de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide chlorhydrique, 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 on essaie avec le prussiate après chaque deux gouttes ou 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 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 on n'observe qu'au bout de quelque temps de contact 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.

Si l'on dissout juste 0,84^{gr} de la substance ferrugineuse, les CC. de la dissolution 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 de 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. Mais depuis que l'on sait préparer du caméléon pur, dont la dissolution garde parfaitement sa force, la méthode par le bichromate n'est plus en usage, au moins dans les laboratoires de chimie.

§ 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 on active l'action en chauffant, souvent même pendant plusieurs heures. Il faut éviter de pousser la chaleur jusqu'à l'ébullition. — Les composés de peroxyde de fer, insolubles dans l'acide chlorhydrique, seront traités comme ceux correspondants de protoxyde.

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, de succinate, d'acétate basique ou de formiate basique, soit par calcination. — Les analyses volumétriques, de même que 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 précipitation, à l'état de succinate*, et

- d. *Par précipitation, à l'état d'acétate basique ou de formiate basique*, tous les composés en a.
 e. *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. e. 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. — Les méthodes 1. c. et 1. d. seront seulement appliquées pour les séparations. — 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.

1. Dosage à l'état de peroxyde.

- a. Par précipitation à l'état de peroxyde hydraté.

A la dissolution placée dans une capsule ou un vase à précipité, on ajoute un excès d'ammoniaque; on chauffe presque à l'ébullition, on décante plusieurs fois en versant le liquide sur un filtre, on lave avec soin à l'eau chaude, on dessèche complètement (opération pendant laquelle le précipité se contracte considérablement) et 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 dans de l'acide chlorhydrique, pour s'assurer qu'il ne contient pas un peu de silice qui resterait insoluble.

- 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 remplir 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 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, on met le précipité humide avec le filtre dans un verre 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; on chauffe le liquide avec de l'acide azotique (§ 112, 1.), pour opérer la peroxydation, et on précipite d'après a. avec de l'ammoniaque.

Si une dissolution alcaline de tartrate de peroxyde de fer contient un grand excès de carbonate alcalin, la précipitation du fer à l'état de sulfure sera plus ou moins empêchée, suivant *Blumenth.* Dans ce cas, il faudra presque complètement neutraliser la liqueur avec un acide, avant de traiter par le sulfhydrate d'ammoniaque,

c. Par précipitation à l'état de succinate de fer.

Dans le ballon contenant la dissolution de peroxyde de fer, on verse goutte à goutte de l'ammoniaque très-étendue, jusqu'à ce qu'un peu de peroxyde de fer hydraté se précipite, et l'on chauffe un peu pour voir si le léger précipité se redissout ou non. S'il se redissout, on ajoute de nouveau quelques gouttes d'ammoniaque étendue et l'on opère de la même manière; s'il ne se dissout pas et si le liquide a encore une cou-

leur rouge brune, il est dans les conditions voulues pour la précipitation ultérieure; mais si la liqueur est incolore, c'est qu'il y a trop d'ammoniaque, on ajoute de nouveau un peu d'acide chlorhydrique, puis de l'ammoniaque avec précaution, jusqu'à ce qu'on ait atteint le point convenable. On verse alors une dissolution parfaitement neutre de succinate d'ammoniaque tant qu'il se forme un précipité, on chauffe légèrement, on laisse complètement refroidir; on filtre, on lave à l'eau froide, puis à la fin avec de l'eau ammoniacale chaude, ce qui rend le précipité plus foncé parce qu'il perd la plus grande partie de son acide, on sèche enfin le filtre dans l'entonnoir et on transforme le précipité en peroxyde par la calcination (§ 53). — Le lavage du précipité avec l'ammoniaque a pour but d'enlever une partie de l'acide, sans quoi en opérant sur le sel simplement lavé à l'eau, une partie du peroxyde serait facilement réduite. Si l'on craignait que cela fût arrivé, on évaporerait un peu d'acide azotique sur le précipité et on calcinerait une seconde fois. Caractères du précipité, § 81. Les résultats sont exacts.

d. Par précipitation à l'état d'acétate basique de peroxyde de fer.

A la dissolution de peroxyde de fer suffisamment étendue et placée dans un ballon, on ajoute, si elle contient un acide libre, du carbonate de soude ou d'ammoniaque jusqu'à neutralisation presque complète; puis dans la dissolution encore claire, mais déjà colorée en rouge foncé, on verse en léger excès d'acétate neutre de soude ou d'acétate neutre d'ammoniaque et on chauffe à l'ébullition jusqu'à ce que, en interrompant l'ébullition, le précipité se dépose facilement. On le lave plusieurs fois en le faisant bouillir dans de l'eau et en décantant, puis à la fin on lave sur un filtre avec de l'eau bouillante, à laquelle il est bon d'ajouter un peu d'acétate d'ammoniaque, on sèche, on calcine (§ 53) et on pèse le peroxyde obtenu. Pour plus de garantie, on peut ajouter un peu d'acide azotique au résidu, évaporer et calciner de nouveau pour voir s'il n'y a pas changement de poids. Traité par un peu d'eau, il ne doit pas avoir de réaction alcaline. — Résultats exacts. — Très-souvent on préfère redissoudre dans l'acide chlorhydrique le précipité d'acétate basique de fer et précipiter la dissolution d'après a. — Au lieu des acétates, on peut employer avec avantage les formiates correspondants (§ 82, e. et f.).

e. 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 ob-

tenu 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 *Œsten*, cités par *H. Rose*, ainsi que ceux que j'ai obtenus dans mon laboratoire sont très-satisfaisants (Exp. n° 78).

5. Dosage par les liqueurs titrées.

- a. Après une réduction préalable du peroxyde de fer à l'état de protoxyde, que l'on dose directement.

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. S'il faut, au contraire, faire grande attention que l'agent réducteur ne domine pas, ou s'il faut l'enlever avec peine, la méthode devient incommode ou susceptible de peu 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 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) : par le col on fait arriver un courant d'acide carbonique (*fig. 63*, page 222). 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 perchlore de fer est bien plus tranchée à chaud), 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

(*) *Ann. de Pogg.* t. 126.

un vase à précipité avec précaution en laissant le peu de zinc non dissous et autant que possible les flocons de plomb qui peuvent s'être séparés du zinc, on lave à plusieurs reprises avec de l'eau qu'on ajoute au liquide précipitant et on achève l'opération d'après le § 112, 2. a. β. — Si la dissolution renfermait des métaux précipitables par le zinc, ceux-ci se déposeraient, et on serait peut-être obligé de filtrer. Dans ce cas, avant de titrer il faudrait chauffer encore le liquide filtré avec du zinc. — Si on ne pouvait 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 de zinc, et soustraire du résultat le poids de fer qu'il renferme.

Si les combinaisons de peroxyde de fer à analyser sont solides, il vaudra 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. Par réduction à l'état de protoxyde, en dosant l'excès de l'agent réducteur.

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, je n'ai rien trouvé de réellement pratique, pas plus les anciens procédés que ceux indiqués récemment (**), par Fr. Mohr (***)).

Il n'y a guère que les deux méthodes suivantes qui me semblent applicables.

α. Réduction par le protochlorure d'étain.

Il faut préparer :

a. Une dissolution de perchlorure de fer d'une force connue. On

(*) Journ. f. prakt. Chem., LXXVI, 176.

(**) Au sujet de ces derniers, je ferai les remarques suivantes : a) Le sulfocyanure de potassium bouilli avec de l'acide chlorhydrique et du perchlorure de fer, est déjà par lui-même un réducteur du peroxyde de fer, il ne peut donc pas servir d'indicateur dans une méthode où le perchlorure de fer doit être réduit par le protochlorure d'étain à l'ébullition. b) Il ne me semble ni commode ni à recommander de faire les titrages à une température de 50 à 60°. quand c'est l'iodure d'anidon qui sert d'indicateur et quand vers la fin de l'opération il faut attendre plusieurs minutes avant d'ajouter de nouvelles gouttes du liquide réducteur pour voir si la coloration bleue disparue ne reviendra pas.

(***) Ann. der Chem. u. Pharm., cxiii, 257.

l'obtient en dissolvant 10,05 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 et 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 réduire de 1,2 à 1 vol. de la solution de perchlorure de fer.

c. Une dissolution d'iode dans l'iodeure de potassium, contenant 0,005 gr. environ d'iode par CC. Il est inutile de connaître exactement la force de cette liqueur.

On opère de la manière suivante :

1. On mesure 1 ou 2 CC. de la solution de protochlorure d'étain, on ajoute un peu d'empois d'amidon, puis de la solution d'iode jusqu'à ce que le liquide prenne une couleur bleue permanente. On note la quantité employée. Pour 1 CC. de protochlorure d'étain, il faudra environ de 2 à 4 CC. de la solution d'iode (*).

2. On mesure 10 CC. 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 avec une burette de la dissolution d'iode jusqu'à coloration bleue permanente. La quantité d'iode donne d'après les rapports trouvés en 1, la quantité de protochlorure d'étain en excès (**). En retranchant cette dernière des centimètres cubes versés dans la solution de perchlorure, on sait combien il faut de CC. de so-

(*) 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 (Exp. n° 79) que dans la méthode en question, où l'on a toujours 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 excès de protochlorure d'étain et d'en déterminer alors exactement la quantité. IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

lution de perchlorure d'étain pour transformer 0,1 gr. de fer de peroxyde en protoxyde.

5. 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 15 CC. de celle-ci correspondent à 0,1 gr. de fer (c'est-à-dire, suffisent pour transformer en protoxyde 0,1 gr. de fer préalablement peroxydé) et qu'il ait fallu pour réduire la quantité inconnue de fer 12 CC. de protochlorure d'étain, cette quantité de fer est alors égale à 0,08 gr. de fer, car $15 : 0,10 = 12 : 0,08$.

La méthode donne en moyenne des résultats satisfaisants. Voir aux contrôles analytiques l'expérience n° 80. Mais comme le titre de la dissolution d'étain ne se conserve pas et doit être repris avant chaque nouvelle série d'expériences, ce procédé n'a d'avantage sur celui du n° 3. a. que dans des cas particuliers.

E. Réduction par l'hyposulfite de soude.

Cette méthode, indiquée par *Kremer et Landolt* (*), repose sur le fait antérieurement connu de l'action de l'hyposulfite de soude sur les sels de peroxyde de fer. Ce qu'il y a ici de nouveau et de caractéristique, c'est qu'on produit la réaction dans une dissolution acétique ou chlorhydrique additionnée d'acétate de soude, de façon que l'on peut titrer par la dissolution d'iode l'excès d'hyposulfite de soude. En effet, la dissolution d'hyposulfite de soude, qui est décomposée par l'acide chlorhydrique avec dépôt de soufre et formation d'acide sulfureux, ne l'est pas ou ne l'est qu'au bout d'un temps assez long, lorsqu'on ajoute de l'acide acétique. — L'équation $Fe^2Cl^6 + 2(NaO, S^2O^2) = 2FeCl + NaO, S^4O^5 + NaCl$ rend compte de la réaction de l'hyposulfite sur le sel de fer au maximum, réaction qui se produit déjà à la température ordinaire. La coloration brune qui se produit au commencement, dure plus ou moins longtemps suivant le degré de concentration du liquide et la température. Il ne faut pas dépasser 25° parce qu'alors la décomposition de l'hyposulfite de soude par l'acide libre serait favorisée et il ne faut pas non plus être au-dessous de 15°, parce que la réaction serait trop lente. — Il n'y a pas d'inconvénient à étendre la liqueur, pourvu qu'on ne dépasse pas une limite convenable : si la dissolution de fer contient moins de 0,00012

(*) *Journal für Prakt. Chem.*, Université Lille 1

grammes de sel par centimètre cube, les résultats sont notablement trop faibles. — Il faut cependant aussi éviter une trop grande concentration, plus de 0^{gr},01 en fer dans 1 CC., parce qu'alors l'acide acétique de l'acétate de soude, mis en liberté par l'acide du sel, n'est plus assez étendu pour n'avoir pas d'action sur l'hyposulfite de soude. — Un peu d'acide sulfurique ne nuit pas, mais s'il y en a beaucoup les résultats sont incertains.

On transforme le composé ferrugineux en peroxyde dissous (§ 112. 1.) dans une liqueur tout à fait exempte de chlore libre, on ajoute de l'eau pour faire un volume connu, avec une pipette on prend un volume déterminé, on y ajoute de l'acétate de soude jusqu'à ce qu'apparaisse la couleur rouge, puis de l'acide chlorhydrique étendu, juste ce qu'il faut pour faire disparaître la coloration. On étend encore d'eau, si c'est nécessaire, on verse un volume connu d'une dissolution d'hyposulfite de soude (contenant 24^{gr},8 de sel dans 1 litre), on attend que la couleur foncée qui se forme ait disparu, et on jette dans le liquide un petit grain de sulfocyanure de potassium. S'il se produit par là des stries rougeâtre, on met encore de l'hyposulfite de soude, jusqu'à réduction complète du sel de fer. Enfin, on détermine l'excès d'hyposulfite de soude avec la dissolution d'iode (§ 146. 5). A chaque centimètre cube de la dissolution d'hyposulfite décomposé par le peroxyde de fer correspond 0^{gr},0056 de fer. Les exemples cités par les auteurs sont tout à fait satisfaisants.

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 partie autrefois, partie tout récemment. Comme ils n'ont pas d'avantage 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 contenant le fer à l'état de peroxyde, exempte d'acide azotique et additionnée d'acide chlorhydrique : on détermine le fer d'après la perte de poids du cuivre ($\text{Fe}^2\text{Cl}^5 + 2\text{Cu} = 2\text{FeCl} + \text{Cu}^2\text{Cl}$). 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

(* *Journ. f. prakt. Chem.*, xvii, 160.

métaux du cinquième et du sixième groupe, et de toutes substances pouvant décomposer l'acide sulfhydrique, est additionnée 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 déposé et 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 on détermine le poids d'or réduit : $6\text{FeCl} + \text{AuCl}^3 = 3\text{Fe}^2\text{Cl}^3 + \text{Au}$. (H. Rose.)

§ 111.

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* ($\text{UrO}, \text{Ur}^2\text{O}^5$) 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 agir ainsi, on précipite d'abord la dissolution d'urane avec de l'ammoniaque (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 l'exsiccateur et on pèse (H. Rose).

Si la dissolution de 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.

Il sera bon comme contrôle de transformer le peroxyde d'urane en protoxyde (UrO). On y parvient au moyen de l'hydrogène comme cela est indiqué à propos du cobalt. Par une forte calcination au rouge on enlève au protoxyde la propriété de s'enflammer à l'air. — L'oxyde d'urane peut se séparer de l'acide phosphorique en fondant la combi-

(*) *Chem. Centralblatt*; 1858, 859.

raison 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 *Knop* et *Arendt*.

L'oxyde salin d'urane, dont l'équivalent = 210,2 contient 178,2 d'urane et 32 d'oxygène ou sur 100 parties, 84,77 d'urane et 15,25 d'oxygène, — le protoxyde pour un équivalent = 67,4 renferme 59,4 Ur et 8,0 ou en centièmes, 88,13 Ur et 11,87 O.

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 qu'ils renferment, le mieux est de les mettre dans l'eau, après les avoir fondus, avec un peu de zinc pur 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.

Pour doser l'argent à l'état de chlorure, on peut séparer celui-ci du liquide au milieu duquel on l'a précipité, soit par filtration, soit par décantation. Il faut préférer le dernier moyen lorsqu'on a beaucoup de matière et le premier quand il y en a peu. Dans les deux cas il faut autant que possible éviter l'action de la lumière diffuse sur le chlorure et le mettre absolument à l'abri des rayons directs du soleil.

α. Dosage par décantation. — On met la dissolution d'argent suffisamment étendue dans un ballon, à long col et à étroite ouverture, on ajoute un peu d'acide azotique, on chauffe à 60° environ, on verse avec précaution de l'acide chlorhydrique de façon qu'il reste encore de l'argent non précipité et que le chlorure d'argent formé se ramasse en gros flocons. Lorsque ceux-ci, par une agitation convenable du liquide, se sont formés, on ajoute avec précaution plus d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que les dernières gouttes ne forment plus de précipité (il faut éviter un grand excès d'acide chlorhydrique, qui pourrait redissoudre un peu de chlorure), on ferme le ballon avec un bon bouchon en liège bien lisse (ou mieux avec un bouchon en verre usé à l'émeri) et on agite avec force jusqu'à ce que le chlorure d'argent soit ramassé en petites pelottes et que le liquide surnageant soit parfaitement clair. On nettoie le col du ballon pour en enlever les parcelles de chlorure en y promenant le liquide clair, on fait tomber les dernières parcelles avec la fiole à jet et on abandonne le ballon pendant douze heures dans un endroit obscur et chaud. Au bout de ce temps le précipité doit être complètement déposé et le liquide être parfaitement clair et limpide. On décante celui-ci dans un vase à précipité en versant doucement et en évitant que du précipité ne soit entraîné par le courant, puis on verse le précipité dans un creuset en porcelaine pesé à parois droites et polies. Pour enlever les dernières parcelles, on verse un peu d'eau dans le ballon, on le ferme avec le

doigt et on le retourne l'ouverture en bas en lavant les parois avec le liquide. Les parcelles de chlorure d'argent se rassemblent dans le col et on peut facilement les faire passer dans le creuset, en mettant l'ouverture au-dessus de celui-ci et laissant couler le liquide. On peut aussi employer la fiole à jet (§ 46), dont on dirige le jet liquide vers le haut. — Quand le chlorure d'argent s'est complètement déposé dans le creuset, ce qu'on peut activer en chauffant au bain-marié, on décante le liquide clair au moyen d'un agitateur dans le même vase à précipité que plus haut, on verse sur le chlorure quelques gouttes d'acide azotique, puis de l'eau distillée chaude, on laisse de nouveau éclaircir, on décante encore une fois et ainsi de suite, jusqu'à ce que le liquide clair ne se trouble plus par le nitrate d'argent. On enlève autant qu'on peut de liquide avec une pipette ou en décantant avec beaucoup de précaution, on dessèche complètement le chlorure d'argent au bain-marie, on chauffe avec soin d'abord lentement, puis plus fortement à l'aide de la lampe, jusqu'à ce que sa fusion commence sur ses bords, on laisse refroidir et on pèse.

Pour retirer la masse fondue du creuset, sans altérer celui-ci, on place un petit morceau de fer ou de zinc sur ce chlorure d'argent, on y verse un peu d'acide sulfurique étendu ou d'acide chlorhydrique. La réduction terminée, on nettoie, on sèche et on pèse le creuset, si on ne l'avait pas fait au commencement.

Dans le cas où le liquide décanté ne serait pas absolument clair, on l'abandonnerait au froid jusqu'à ce que les parcelles de chlorure d'argent soient complètement déposées (ce qui n'arrive souvent qu'au bout de plusieurs heures), on transvase le liquide clair, on ajoute le précipité à la masse principale du chlorure, on lave et on opère comme plus haut : ou bien, et ce procédé conduit plus rapidement au but, on rassemble la petite quantité de précipité sur un filtre, on le traite d'après *c.* et on ajoute ce qu'on obtient à la masse principale.

6. *Dosage par filtration.* — Pour ce qui est de la précipitation et du dépôt du précipité, on fait absolument comme il est dit en *a.*; on verse d'abord sur un petit filtre le liquide qui surnage, on chasse ensuite le précipité avec de l'eau chaude additionnée d'un peu d'acide azotique, on lave avec de l'eau, d'abord légèrement acidulée puis à la fin avec de l'eau pure, on sèche avec soin, on enlève aussi complètement que possible le contenu du filtre pour le mettre dans un creuset en porcelaine, et l'on brûle le papier du filtre sur le couvercle. Comme dans cette dernière opération il y a toujours un peu de chlorure d'argent réduit, on jette la cendre argentifère dans le creuset, on humecte avec 2 ou 3 gouttes d'acide azotique étendu, on chauffe un instant, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on évapore, on sèche, on chauffe jusqu'à commencement de fusion et on pèse.

Voir au § 82 les caractères du précipité. Les deux méthodes don-

nant 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 sulfhydrique.

b. Par la voie sèche.

Cette méthode ne s'emploie guère que pour l'analyse du bromure

et de l'iodure 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 on fait passer un courant très-lent de gaz chlore pur et sec. On dispose l'appareil de la manière suivante (fig. 64) : *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'iodure 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 de ci de là. On enlève le tube

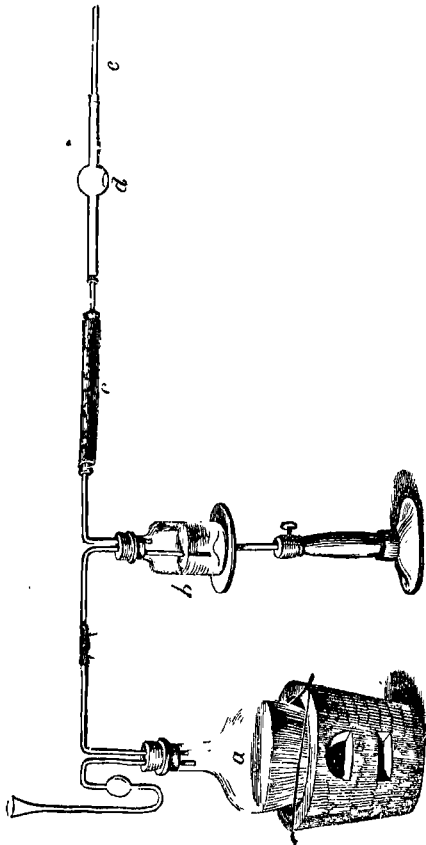


Fig. 64

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 est terminée dans 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 pose le tube vertical pour remplacer l'acide carbonique par l'air atmosphérique et 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. 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 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 sulfhydrique, ce qui augmenterait le poids du sulfure d'argent.

Il ne faut toutefois peser le sulfure d'argent que lorsqu'on s'est assuré qu'il n'est pas mélangé avec 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 sulfhydrique. Dans le cas où le précipité renfermerait du soufre, ce qu'il y a de plus simple, d'après le conseil de *H. Rose* (*), c'est de le transformer en argent métallique. Pour cela on le met dans un creuset en porcelaine pesé, on ajoute les cendres du filtre et on chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène, en faisant usage de l'appareil décrit au § 108 (fig. 61 ou 62). — 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 on pèserait (*J. Löwe* (**)) : ou bien on traite à une douce chaleur le sulfure d'argent

(*) *Ann. de Pogg.*, cx, 159.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXV, 77.

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 de l'acide azotique en léger excès et on chauffe à une douce chaleur. On rassemble sur un filtre pesé le cyanure d'argent qui se dépose, on lave, on sèche à 100° et on pèse. Caractères du précipité § 82. — Les résultats sont exacts.

4. *Dosage à l'état d'argent métallique.*

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 on chauffe plus fort jusqu'à la combustion complète du charbon. Caractères 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, l'iodeure 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 61 ou 62; dans le second on monte un appareil analogue à celui de la figure 64; on remplace le flacon à chlore par un flacon à hydrogène. Après refroidissement on enlève le tube à boule, on l'incline pour que l'air remplace l'hydrogène et on pèse. — Les résultats sont très-exacts.

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 mesures 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.

α. Dissolution normale de sel marin. — On chauffe modérément au rouge du chlorure de sodium pulvérisé, chimiquement pur, soit du sel artificiel, soit du sel gemme (il ne faut pas faire fondre ^(*)) et on dissout 5.4145 grammes dans de l'eau distillée, de façon à faire un litre à 16°. 100 CC. 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 CC. de la dissolution préparée en *α.* dans un flacon jaugé de 500 CC., on remplit d'eau distillée jusqu'au trait et on agite. Chaque CC. 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 CC. d'acide azotique pur de densité 1,2, on étend la dissolution avec de l'eau de façon à faire 500 CC. de liquide à 16°. — Chaque CC. 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 CC. 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 par la précipitation.

En cherchant si 1 équivalent de chlorure de sodium dissous dans l'eau précipite juste et complètement 1 équivalent d'argent dissous

(*) 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.

dans l'acide azotique, on trouve que cela n'arrive pas. Le liquide clair au fond duquel 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 le 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 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 et 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 grm. 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 *Guy-Lussac*, la différence peut monter à 1 milligramme.

(*) 20 gouttes de l'instrument de *Mulder* représentent 1 CC.

Pour le but que nous nous proposons, il me semble plus commode de choisir une fois pour toutes le point α , c'est-à-dire, celui où la dissolution de sel ne donne plus de précipité et de ne jamais employer la dissolution 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 5 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 on retranche de la quantité d'argent calculée d'après l'essai, celle que contiennent les centimètres cubes de solution décime d'argent ajoutés.

c. 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.

a. Fixation du titre de la solution de sel. — On pèse de 1^{re},001 à 1^{re},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 on chauffe la fiole en inclinant le col 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 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^{re},001 à 1^{re},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 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 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 CC. de solution concentrée de sel et 3 CC. de la solution décime, cela fait 100,3 centimètres cubes de la première; nous poserons la proportion :

$$1,002 \text{ argent} : 100,3 \text{ de solution salée} = 1,000 : x$$

$$x = 100,0998,$$

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 en 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 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 solution de sel concentré 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 :

$$100,1 \text{ de solution salée} : 1,000 \text{ argent} = 100,5 : x$$

$$x = 1,003996,$$

ou sans erreur sensible 1,004. — On voit de suite qu'on aurait pu arriver autrement au même résultat.

(*) 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 $\frac{718,67}{1000}$ 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.

Pour précipiter l'argent dans l'alliage, il a fallu 100,5 CC. de la dissolution de sel,

Pour 1 gramme d'argent il en faut. 100,1 CC.

La différence. 0,4 CC.

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) corresponde 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 monnaies, 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 5 à 6 CC. 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^{gr},5 d'alliage et qu'il ait fallu 25 centimètres cubes de solution de sel, on trouvera (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^{gr},5 d'alliage il y a 0^{gr},2497 d'argent, ou que 1 gr. d'alliage contient 0^{gr},4995 d'argent. On pesera donc pour faire l'essai 2^{gr},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

(*) *Ann. de chimie et de phys.*, 3^e série, XLIV.

(**) *Chem. Centralblatt*, 1957, 500

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.

II. Méthode de Pisani (*).

Cette méthode repose sur les faits suivants. Si dans une dissolution neutre d'azotate d'argent on verse une dissolution d'iodure d'amidon, il se forme de l'iodure d'argent et suivant toute probabilité de l'iodate 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 gr. d'iode avec 15 gr. d'amidon et 6 à 8 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 gr. 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 la liqueur devient vert bleuâtre. Ce point est facile à saisir et une erreur de 5 centimètres cubes a peu d'importance à cause de la faiblesse de la liqueur d'iode, cela ne correspond qu'à environ 0^{er},0004 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^{er},5 dans l'acide azotique, on étend à 100 centimètres cubes pour diminuer la colora-

(*) *Annal. des Mines*, X, 85. — *Jahresber. von Liebig und Kopp*, 1856, 749.

tion due au cuivre, on sature 5 centimètres cubes de ce liquide avec du carbonate de chaux et 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 cent) avec la dissolution de chlorure de sodium, on filtre (parce que le chlorure d'argent décolore l'iodure d'amidon) et dans le liquide filtré on tire le reste de l'argent avec l'iodure d'amidon. Quand la quantité d'argent à doser dépasse 0^{re},020 il vaut mieux suivre cette dernière marche. — Si l'on avait du plomb avec de l'argent dans l'azotate, il faudrait d'abord précipiter le plomb avec l'acide sulfhydrique, 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. — Il ne faut pas qu'il y ait de sels de mercure, car ils agissent comme les sels d'argent sur l'iodure d'amidon. 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 (*Ficld*) (*).

§ 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 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).

(*) *Chem. News*, 1871, 1111. — *ILLIAD* - Université Lille 1

Le sulfure de plomb peut se changer immédiatement en sulfate, voir § 116. 2.

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 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 de plomb, l'iodure et le bromure.

6. OXYDE DE PLOMB + PLOMB :

Beaucoup de composés organiques de plomb.

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 désignées en 1. peuvent aussi être transformées en sulfate et souvent il vaut mieux précipiter à l'état de sulfure de plomb les composés solubles; même dans le sulfate de plomb, le plomb peut se doser sans difficulté à l'état de sulfure. — Le chlorure de plomb, le bromure et l'iodure se transformeront très-bien en plomb métallique par l'action réductrice de l'hydrogène, comme il est indiqué au § 115 pour le chlorure d'argent, autant toutefois qu'on ne préférera pas les dissoudre dans l'eau ou les décom-

poser par une dissolution bouillante de carbonate de soude. Il faut seulement dans cette réduction du chlorure par l'hydrogène avoir la précaution de ne pas trop chauffer, sans quoi un peu de chlorure se volatiliserait. — Les oxydes supérieurs du plomb passent à l'état d'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 et celle de l'iodure et du bromure seront encore traitées quand nous nous occuperons des acides correspondants. — Pour doser le plomb dans l'oxyde et dans beaucoup de sels, entre autres dans le sulfate, on peut fondre ces combinaisons avec du cyanure de potassium, et peser le plomb métallique après l'avoir bien lavé. — On peut de cette façon retirer la plus grande partie, mais non la totalité du plomb du sulfure (*H. Rose*) (*).

1. Dosage du 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 et on filtre quelque temps après. On lave avec de l'eau pure, on sèche et on calcine dans un creuset de porcelaine, après avoir brûlé le filtre sur son couvercle. 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° 47). — On prendra un petit filtre en papier fin et on aura soin de séparer autant qu'on pourra le précipité du filtre, afin de n'avoir pas à craindre une perte nouvelle par suite de la réduction de l'oxyde pendant l'incinération du filtre.

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. — Nous indiquerons dans ce paragraphe au n° 6 comment on transforme en 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

(*) *Pogg. Ann.*, XCI, 104.

(**) La précipitation du plomb par l'oxalate d'ammoniaque, que l'on emploie souvent, n'est pas aussi complète que par le carbonate d'ammoniaque. — J'ai trouvé les expériences de *L. Mohr* à ce sujet parfaitement exactes (Exp. n° 48).

l'acide sulfhydrique dans les dissolutions neutres, acides ou alcalines, ou par le sulfhydrate 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 sulfhydrique.

Quand le sulfure de plomb a été séparé par filtration, lavé avec de l'eau froide et séché, 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 on pèse. Voir pour l'appareil § 108, 2. fig. 61 ou 62, 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 moins de soufre que ne l'indique la formule PbS ; si l'on chauffe trop fort, le sulfure commence à se volatiliser.

Il n'est pas prudent de sécher le précipité à 100° (§ 83, f.). Si l'on manquait d'appareil convenable pour faire la calcination dans le courant d'hydrogène, on pourrait transformer le sulfure de plomb desséché en sulfate et peser celui-ci. Pour cela on met le sulfure dans un vase à précipité avec les cendres du filtre et on ajoute goutte à goutte de l'acide azotique pur et fumant, en couvrant le vase avec une lame de verre. L'opération terminée on chauffe doucement, on met le contenu du vase à précipité dans une petite capsule en porcelaine, on lave, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique pur, on évapore avec précaution et à la fin on chauffe au rouge. L'exactitude des résultats dépend tout à fait des soins qu'on mettra à conduire l'opération. — Si pour l'oxydation on ne prend pas d'acide fumant, il se dépose du soufre qui fond lorsqu'on chauffe avec de l'acide azotique plus faible et ne s'oxyde que très-lentement.

3. 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 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.

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 on achève comme plus haut.

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 des sels ammoniacaux, de l'acide azotique, etc., 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 on évapore d'abord à une douce chaleur, à la fin au-dessus de la lampe, jusqu'à ce que tout l'excès de l'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 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 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 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 l'échelle d'un litre, on sèche à 100° et on lave

avec de l'eau, on sèche à 100° et 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° 81).

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 on n'élève pas la température jusqu'au rouge.

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 on fait agir la chaleur d'abord sur les bords de la capsule, de façon que la décomposition commençant par le 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 exempt 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 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 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 *Berzélius*. On calcine légèrement la combinaison dans un creuset de porcelaine couvert, jusqu'à complète carbonisation de la matière organique; on enlève le couvercle et 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 on pèse l'oxyde obtenu. Par ce procédé rapide, on est certain que tout le charbon est brûlé et on s'épargne une pesée. — Les résultats sont tout à fait satisfaisants.

7. 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, d'après la méthode 1. a; on dissout le précipité bien lavé dans l'acide azotique, on ajoute de l'acide sulfurique et on détermine la quantité d'acide oxalique dans la dissolution à l'aide du permanganate de potasse (§ 137) (*Hempel*). — On peut modifier cette méthode de la façon suivante: à la dissolution de plomb contenue dans un ballon jaugé de 500 centimètres cubes, on ajoute une quantité connue et un peu en excès d'acide oxalique, puis de l'ammoniaque en léger excès, on remplit jusqu'au trait, on agite, on laisse déposer, on prend 100 centimètres cubes du liquide clair, dans lesquels on dose l'acide oxalique avec le permanganate de potasse (§ 137), on multiplie le résultat trouvé par 3, on retranche le produit de la quantité primitive d'acide oxalique ajoutée d'abord, et pour chaque équivalent d'acide oxalique (supposé monobasique), on calcule un équivalent de plomb (*F. Mohr*) (*). Les résultats sont

(*) *Traité d'analyse par les liqueurs titrées* de *F. Mohr*, traduit par *C. Forthomme*.

toujours un peu trop faibles, à cause de la solubilité notable de l'oxalate de plomb dans de l'eau qui renferme des sels ammoniacaux (*Fr. Mohr*).

- b. Dans le chromate de plomb obtenu par précipitation et complètement lavé, on détermine la quantité d'acide chromique par une liqueur titrée, et pour chaque équivalent on calcule un équivalent de plomb. Le dosage se fait en mettant le chromate de plomb avec un excès mesuré de dissolution de protochlorure de fer d'un titre connu et avec de l'acide chlorhydrique. Il se forme du perchlorure de fer, du chlorure de chrome et du chlorure de plomb. On mesure le protochlorure de fer restant dans la liqueur, qu'on sépare par filtration du chlorure de plomb, et on trouve la proportion de protoxyde de fer qui a été peroxydé; 3 équivalents de ce dernier correspondent à 1 équivalent de plomb (*H. Schwartz*) (*). Cette méthode est un peu longue, elle donne toutefois de bons résultats. Je n'ai pas trouvé fondées les objections que fait *F. Mohr* (Exp. n° 81).
- 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 on obtient par la différence avec le volume primitif d'acide la proportion de ce dernier combiné à l'oxyde de plomb. 1 CC. d'acide azotique normal correspond à 0^{gr},1035 de plomb (*F. Mohr*). Les résultats sont assez bons; Mohr a obtenu des différences de 1 pour 100 (**).

§ 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

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXIV, 92.

(**) Voir la note à la fin de l'ouvrage

soin de chauffer la dissolution jusqu'à l'ébullition, 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.

A 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 on 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.

a. Dans la dissolution froide on verse de la dissolution normale décime de chlorure de sodium (§ 111. b. α.), 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 (§ 111. b. α.) 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^{re},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.

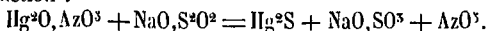
b. On précipite la dissolution de protoxyde de mercure avec le chlorure de sodium d'après 1. (nous dirons au § 118. 2. comment il

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'iodure de potassium avec de la dissolution titrée d'iode (pour 1 gramme de protochlorure de mercure environ 2,5 d'iodure de potassium et 100 centimètres cubes de solution $\frac{N}{10}$ d'iode) (§ 1-46, 2), on ferme et on agite jusqu'à ce que le précipité ait disparu

$$Hg^2Cl + 3KI + I \rightarrow 2(HgI, KI) + KCl$$

Comme l'iode domine, la liqueur a une teinte brune. On verse maintenant une dissolution d'hyposulfite de soude (24^{gr},8 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 jauge, 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 on calcule à l'aide de la différence la quantité de mercure. 1 équivalent d'iode correspondant à 1 équivalent d' Hg^2Cl . Les résultats sont satisfaisants (*Hempel*) (*).

- c. On étend suffisamment d'eau la dissolution qui contient le mercure à l'état de protoxyde, on chauffe un peu et on verse par intervalle une dissolution renfermant $\frac{1}{10}$ d'équivalent d'hyposulfite de soude (12^{gr},4) par litre : on agite fortement le liquide après chaque addition du réactif. L'opération est achevée quand une nouvelle goutte du sel de soude ne produit plus de coloration brune. Le sulfure de mercure formé se dépose facilement et promptement, de sorte qu'on peut saisir sans difficulté la fin de la réaction :



10 centimètres cubes de la solution d'hyposulfite (contenant 0^{gr},124 de $NaO, S^2O^2 + 5\lambda q$) correspondent à 0^{gr},208 de protoxyde de mercure ou 0,200 de mercure. Les résultats sont exacts (*J. J. Scherer*) (**).

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CX, 176.

(**) Voir son *Traité de chimie*, I, 511.

§ 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.

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 un avantage sur celle qui ramène le mercure à l'état métallique — Parmi les procédés volumétriques, le premier est applicable dans beaucoup de cas, tandis que le deuxième et le troisième 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 1 centimètre de diamètre. On introduit d'abord un mélange de bicarbonate de soude et de craie en poudre sur une longueur de 5 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

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, XIX, 320.

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.

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 le fourneau à combustion et 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.

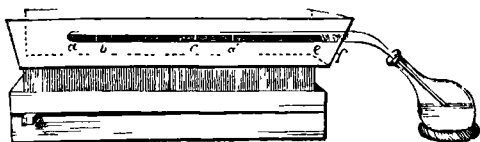


Fig. 65.

La figure 65 explique clairement la disposition : *a-b* renferme le mélange devant fournir l'acide carbonique, *b-c* l'autre mélange, *c-d* la chaux employée au lavage, *e-f* le tampon d'amiante.

On entoure le tube, comme dans les analyses organiques, avec des charbons ardents en les plaçant graduellement de *e* 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 la lave complètement avec la fiole le jet en recevant l'eau dans le ballon, on réunit par agitation les gouttelettes de mercure provenant de la distillation, on décante après un dépôt 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*) (*).

(*) *Ann. Pogg.*, CX, 516.

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 rempli de feuilles d'or, pour arrêter toute trace de vapeur de mercure. On peut, comme l'a fait *Kœnig* (*), appliquer cette méthode à l'analyse des amalgames.

b. Par voie humide.

On précipite la dissolution placée dans un ballon, additionnée d'acide chlorhydrique libre, exempte d'acide azotique, avec une dissolution limpide de protochlorure d'étain, sans acide chlorhydrique libre: on ajoute le sel d'étain en excès, on fait bouillir un instant 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 globule; 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 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. Voir Exp. n° 82.

2. Dosage à l'état de protochlorure.

a. Suivant *H. Rose* (**). A la dissolution de mercure qui peut contenir de l'acide azotique, 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

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXX, 64.

(**) *Ann. Polyt. S.*, 1829, 159.

l'eau chaude, on sèche à 100° et on pèse. Les résultats sont très-satisfaisants.

b. On ajoute à la dissolution assez étendue de bioxyde de mercure, qui peut contenir de l'acide azotique, une quantité suffisante de chlorure de sodium (autant toutefois qu'il n'y a pas déjà assez d'acide chlorhydrique), on verse une dissolution de sulfate de protoxyde de fer (pour 1 gr. d'HgO au moins 3 gr. de sulfate de fer); puis de la lessive de soude jusqu'à ce qu'elle domine; il se forme un précipité brun noir, mélange de protoxyde de mercure et d'oxyde magnétique de fer ($2\text{HgO} + 3\text{FeO} = \text{Hg}_2\text{O} + \text{Fe}_3\text{O}_4$). Lorsqu'après agitation on a laissé digérer quelques minutes, on verse de l'acide sulfurique étendu en excès et on laisse reposer en agitant de temps en temps, jusqu'à ce que le précipité de couleur foncée soit devenu parfaitement blanc, c'est-à-dire jusqu'à ce que le protoxyde de mercure soit complètement transformé en protochlorure par l'acide chlorhydrique. On recueille sur un filtre séché à 100° et pesé, on lave bien, on sèche à 100° et on pèse. Résultats bons (*Hempel*) (*).

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 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 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 renouvellerait le traitement par le sulfite de soude, on rassemblerait de nouveau sur le filtre le précipité débarrassé du soufre, on sécherait et on pèserait. Résultats très-bons (*J. Lowe*) (**).

Si la quantité de soufre mêlée au sulfure n'est pas trop considérable, on peut, après avoir bien lavé le précipité avec de l'eau, le laver sur le filtre deux fois avec de l'alcool absolu, puis plusieurs fois avec du

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CVII, 97 et CX, 177.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXVII, 75.

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.

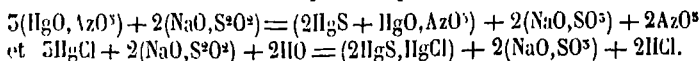
4. Dosage à l'état de bioxyde.

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. b. et on traite celui-ci lavé d'après le § 117. 2. b. Résultats bons (*Hempel*) (*).

b. Suivant *J. J. Scherer* (**), l'azotate de bioxyde de mercure ou le bichlorure de mercure peuvent se titrer directement avec l'hyposulfite de soude. Les réactions sont exprimées par les équations suivantes :



On met la dissolution d'azotate de bioxyde de mercure fortement étendue, additionnée d'un peu d'acide azotique libre dans un vase en verre profond, et on y verse goutte à goutte de la dissolution contenant $\frac{1}{10}$ d'équivalent d'hyposulfite de soude ($12^{\text{gr}}, 4$) par litre. Chaque goutte produit un trouble jaune foncé qui, par l'agitation, se résout en un précipité floconneux lourd ($2\text{HgS} + \text{HgO}, \text{AzO}^3$), se déposant rapidement. Pour saisir exactement la fin de l'opération, *Scherer* conseille de mettre à la fin le liquide dans un ballon jaugé et de prendre $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{2}$ du liquide éclairci pour achever de titrer. On ajoutera alors à la quantité de sel de soude déjà employée pour le tout, celle qui sera nécessaire pour la portion et qu'on ramènera à la totalité par le calcul. 10 centimètres cubes de la solution (contenant $0^{\text{gr}}, 124$ de $\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2 + 5\text{Aq}$) correspondent à $0^{\text{gr}}, 150$ de mercure ou $0^{\text{gr}}, 162$ de bioxyde. Le rapport ne serait pas changé si le liquide contenait un autre acide (sulfurique, phosphorique).

Si l'on opère avec le bichlorure de mercure, on ajoute à la dissolution fortement étendue un peu d'acide chlorhydrique, et l'on chauffe presque à l'ébullition avant d'ajouter l'hyposulfite de soude. Il se

(*) *Ann der Chem. und Pharm.*, CX, 176.

(**) Voir son *Traité de chimie*, I, 515.

forme d'abord un trouble blanc, puis le précipité se dépose en flocons épais. Quand la dissolution commence à devenir transparente, on ajoute le précipitant plus lentement. Pour saisir la fin de l'opération, il faut opérer sur des essais filtrés. Le précipité doit être parfaitement blanc; si l'on ajoute trop du sel de soude, il devient gris ou noirâtre et il faut recommencer l'expérience. — Suivant *Scherer* les résultats sont très-exacts. Il est inutile de dire qu'il ne faut pas qu'il y ait d'autres métaux capables de décomposer l'hyposulfite de soude.

c. Suivant *Liebig* (*). La méthode repose sur ce que le phosphate de soude précipite de la dissolution d'azotate de bioxyde de mercure, mais non pas de celles 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).

a. *Dissolution de sel marin.* On peut parfaitement faire usage de la dissolution normale décime. Chaque centimètre cube contenant 0^{gr},005846 de chlorure de sodium correspond à 0^{gr},01080 de HgO.

b. *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 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^{gr},2 de bioxyde environ dans 10 CC. — 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.

c. *Manière d'opérer.* On peut procéder de deux façons, qu'il est bon d'employer toutes deux, car l'une donnant un résultat un

*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXV, 307

peu trop fort, l'autre un résultat un peu trop faible, en les combinant les erreurs se compensent.

MÉTHODE I. On mesure 10 CC. 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 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 CC. de solution normale de sel marin, on mesure alors (**MÉTHODE II**) 20,5 CC. nouveaux de cette dissolution de sel marin, on y ajoute 3 ou 4 CC. de phosphate de soude et 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 CC. de la solution de mercure, on dira que $20,5 + 20,5 = 41$ CC. de la dissolution de sel correspondent à $10 + 10,25 = 20,25$ CC. de la dissolution de mercure. Comme 1 CC. de la solution de sel marin équivaut à 0,01080 grammes de bioxyde de mercure, les 20,25 CC. 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 grammes au lieu de 0,1870, 0,174 grammes au lieu de 0,1748, — 0,1668 grammes 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.

§ 119.

5. Oxyde de cuivre.

a. **DISSOLUTION.** — Beaucoup de combinaisons du 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 les 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 acide organique fixe.
- c. *Par précipitation à l'état de protosulfure de cuivre* : tous les composés sans exception.
- d. *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.

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 sulfhydrique, l'hyposulfite de soude ou le sulfocyanure de potassium.

De ces différentes méthodes, je préfère la seconde à toutes les autres lorsqu'on est libre dans le choix : elle est plus rapide et au moins aussi exacte que la première. La troisième servira pour séparer le cuivre des autres métaux : elle est aussi très-commode et très-exacte telle qu'on la pratique maintenant. — Les méthodes volumétriques s'appliquent surtout aux opérations industrielles, mais elles n'ont jamais la simplicité et la rigueur de la méthode 2. — Pour les usages techniques, on peut encore citer les procédés colorimétriques de *Haine*, *Hubert*, *Jacqueline*, *A. Müller*, etc. Toutes 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

(*) 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*, 1851, et à l'art de l'essayer de *Hodemann*, par *Kerl*, page 222.

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.

a. Dans une dissolution neutre ou acide. On met dans une capsule en platine ou en porcelaine la dissolution *assez étendue* de cuivre, on la chauffe jusqu'à 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 on recommence les mêmes opérations encore 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 on calcine dans un creuset de platine d'après le § 53. 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 l'exsiccateur et 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 dissout dans quelques gouttes d'acide azotique après avoir bien lavé la capsule et on évapore 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 § 85. Cette méthode bien conduite donne des résultats parfaitement exacts.

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

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.* LXXXI, 208.

(**) *Journ. f. Prakt. Chem.* LXXV, 214.

laisse le précipité calciné exposé quelque temps à l'air, etc.;— au contraire le poids est trop faible si 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 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 traite le sulfure de cuivre d'après c. et on filtre l'oxyde qu'on obtient sur celui déjà recueilli; — de même on n'oubliera pas de redissoudre après la pesée l'oxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique, afin de s'assurer s'il y a de la silice dont il faudrait tenir compte.

β. *Dans une dissolution alcaline.* — L'oxyde de cuivre peut être précipité d'une dissolution ammoniacale par la potasse ou la soude. On opère en général comme en α. Après la précipitation on chauffe jusqu'à ce que le liquide au milieu duquel est le précipité soit complètement incolore et on filtre aussi rapidement que possible. Si on laissait le liquide 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 on opère suivant a. α.

c. Par précipitation à l'état de sulfure.

Dans la dissolution, qui doit être plutôt neutre ou légèrement acide et ne pas contenir un grand excès d'acide azotique, on précipite suivant la quantité probable de cuivre soit avec une dissolution aqueuse concentrée d'acide sulfhydrique, soit par un courant de gaz acide sulfhydrique, on filtre rapidement après dépôt complet et après qu'on s'est assuré que le liquide surnageant n'est plus coloré ou précipité par la dissolution d'hydrogène sulfuré, on lave le précipité sans discontinuer avec de l'eau contenant de l'acide sulfhydrique et on le dessèche promptement sur le filtre. Ensuite on le jette dans un vase à précipité, on brûle le filtre dans une petite capsule en porcelaine, on réunit les rendres au précipité, on verse de l'acide azotique de concentration moyenne, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique et on chauffe dou-

cement jusqu'à ce que le soufre ait une belle couleur jaune. On étend d'eau, on filtre et on traite d'après a.

Au lieu d'employer l'acide sulfhydrique ou un sulfure alcalin pour précipiter le cuivre à l'état de sulfure, on peut employer de l'hyposulfite de soude. On chauffe à l'ébullition la dissolution de cuivre, qu'il faut nécessairement débarrasser par évaporation avec de l'acide sulfurique de tout acide chlorhydrique ou azotique libre et qu'on a en outre suffisamment étendue, puis on y verse une dissolution d'hyposulfite de soude tant qu'il se forme un précipité noir. Quand celui-ci s'est complètement déposé et que le liquide surnageant ne contient plus que du soufre en suspension, tout le cuivre est précipité. Le précipité est du protosulfure (Cu^*S) et se laisse facilement laver, sans s'oxyder (*Flajolot* (*)). Ensuite on le transforme en oxyde de cuivre, comme nous l'avons indiqué plus haut.

Au lieu de changer en oxyde le bisulfure ou le protosulfure, on peut aussi les transformer en protosulfure pur, exempt de soufre libre et que l'on pèse à cet état. Voir 3.

Je préfère de beaucoup cette dernière méthode aux premières.

d. Par calcination.

On chauffe le sel à décomposer dans un creuset de platine ou de porcelaine d'abord lentement, puis peu à peu on en élève la température au rouge vif et 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 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, en ayant soin d'humecter avec de l'acide azotique le résidu contenant du protoxyde, puis d'évaporer et cela plusieurs fois et enfin d'achever la calcination. Cependant on ne peut guère éviter les pertes à cause des décrépitations.

2. Dosage à l'état de cuivre métallique.

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 sulfhydrique pour reconnaître si la précipitation est achevée.

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXI, 105.

(**) 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 *Keri*, 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, 215, et du traité de l'art de l'essayeur de *Bodemann*, par *Keri*, page 220.

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 débarrassé 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 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 sulfhydrique dissous dans l'eau. On s'assure ensuite que tout le zinc est dissous, en 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° 85 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 (*).

(*) Je n'ai pas trouvé exact (Exp. n 84) que le cuivre précipité contenait de l'eau, ainsi que l'avance *Storer*. (*On the alloys of copper and zinc*, Cambridge, 1860, page 47.)

5. Dosage à l'état de protosulfure.

a. Par précipitation à l'état de sulfure.

On précipite le cuivre à l'état de sulfure d'après 1. c., on sèche le sulfure, on le place dans un creuset de porcelaine, on ajoute les cendres du filtre et un peu de soufre en poudre et l'on chauffe fortement au rouge (avec le chalumeau à gaz) dans un courant d'hydrogène (§ 108, fig. 61 et fig 62). Les résultats sont très-exacts (*H. Rose* (*)).

Cette méthode employée d'abord par *Berzelius* et plus tard par *Brunner* est devenu 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.

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 libres et ne pas être trop acide, on ajoute de l'acide sulfureux ou de l'acide hypophosphoreux, puis une dissolution de sulfocyanure de potassium. 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 du soufre en poudre, on chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène dans l'appareil cité en a. et on réitère la calcination avec le soufre jusqu'à ce que le poids soit constant. On peut aussi recueillir le sulfocyanure sur un filtre pesé, le sécher à 100° et en prendre le poids. L'expérience n° 85 faite de cette dernière façon a donné 99,66 au lieu de 100.

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.

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 *Schwartz* (***)).

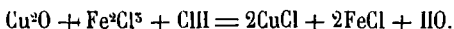
On ajoute à la dissolution de cuivre une suffisante quantité d'un tartrate alcalin, puis de la lessive de soude : il en résulte un liquide coloré en bleu foncé. Si on le chauffe et qu'on introduise du sucre de

(*) *Pogg. Ann.*, CX, 158.

(**) *Comptes rendus*, XXXVIII, 868.

(***) *Ann. d. Chem. u. d. Pharm.*, LXXXIV, 84.

raisin en proportion suffisante, tout le cuivre se précipite bientôt à l'état de protoxyde. — En chauffant ce protoxyde avec de l'acide chlorhydrique et du perchlore de fer, il se fait la double décomposition suivante :



Chaque équivalent de cuivre correspond donc à 1 équivalent de fer passant de l'état de bichlore à celui de protochlorure. On peut alors en déterminant la proportion du protochlorure, en déduire la quantité de cuivre.

On dissout un poids connu de la combinaison de cuivre dans de l'eau ou de l'acide azotique, on y ajoute dans une capsule de porcelaine assez grande une dissolution de tartrate neutre de potasse, puis un excès de lessive de soude ou de potasse ; dans la liqueur d'un beau bleu foncé on verse en quantité suffisante une dissolution aqueuse de sucre de raisin ou de sucre de lait et on chauffe au bain-marie, jusqu'à ce que le liquide offre sur ses bords une coloration brune, qui indique que le cuivre est complètement précipité et que l'alcali agit sur la matière sucrée. Quand le protoxyde de cuivre est déposé, on le sépare par filtration. Le liquide qui passe est fortement coloré en brun ; quand l'eau de lavage coule dans ce liquide, il se forme un trouble jaunâtre dans la couche de contact ; mais comme ce trouble disparaît par l'agitation, il n'est pas produit par du protoxyde qui aurait passé à travers le filtre. — On lave le précipité avec de l'eau chaude jusqu'à ce qu'elle passe tout à fait incolore et on laisse dans la capsule les parcelles de protoxyde de cuivre qui y sont adhérentes. On place le filtre avec son contenu dans la capsule, on y verse un léger excès d'une dissolution aqueuse de perchlore de fer pur (exempte d'acide azotique, de chlore et de protochlorure) avec un peu d'acide chlorhydrique et on chauffe doucement en remuant, ce qui fait que le protochlorure de cuivre qui s'était d'abord formé se dissout facilement. On filtre dans un assez grand ballon la dissolution verte obtenue, on lave les débris du premier filtre avec de l'eau chaude et on détermine — après refroidissement à 25° environ — la quantité de protochlorure de fer formé, d'après le § 112. 2. Pour 28 parties de fer à l'état de protoxyde ou de protochlorure on calcule 31,7 de cuivre. — Les résultats sont bons. Des essais directs ont donné 99,4 et 100,2 au lieu de 100.

F. Mohr (*), au lieu de traiter le protoxyde de cuivre par le perchlore de fer et l'acide chlorhydrique, le dissout directement dans l'acide chlorhydrique avec addition d'une assez grande quantité de chlorure de sodium, il étend ensuite d'eau et tire la solution de protochlorure de cuivre sans enlever le filtre. Il a obtenu de

(*) *Traité d'analyse par les liqueurs titrées*, traduction de C. Forthomme.

la sorte 98,51 et 98,68 au lieu de 100°; des essais faits dans mon laboratoire ont donné 98,08 et 99,03. Ce qui fait que cette méthode donne des résultats trop faibles, c'est que la dissolution de protochlorure de cuivre absorbe bien plus promptement l'oxygène de l'air que celle de protochlorure de fer. Aussi je ne saurais regarder la modification de *F. Mohr* comme un perfectionnement de la méthode de *Schwartz*.

b. Méthode de *Fleitmann* (*).

Si la dissolution de cuivre est acide, mais exempte d'acide azotique, on précipite le cuivre avec le zinc tout à fait comme il est dit au paragraphe 2. On fait digérer avec de l'acide sulfurique étendu jusqu'à ce que tout le zinc soit dissous et on ajoute de la dissolution de perchlorure de fer et de l'acide chlorhydrique (si la dissolution primitive renfermait du fer, il faudrait préalablement laver le cuivre avec soin). Le cuivre se dissout rapidement en donnant 2 équivalents de protochlorure de fer pour 1 équivalent de cuivre. On étend alors avec de l'eau et on titre avec le caméléon, 56 parties de fer à l'état de protoxyde correspondant à 31,7 de cuivre. Cette méthode ne peut évidemment être plus commode que la méthode 2, que si l'on avait à faire l'un après l'autre un certain nombre de dosages de cuivre. Les résultats qu'elle fournit, obtenus par un moyen détourné, ne peuvent pas avoir toute la rigueur que donne la pesée directe du cuivre; toutefois la différence n'est ordinairement que de 1 pour 100.

Si la dissolution renferme de l'acide azotique ou des métaux réductibles par le zinc (par exemple : oxyde de bismuth, oxyde de plomb), on opère la précipitation dans la solution de cuivre ammoniacale, filtrée si cela est nécessaire, en la chauffant modérément avec de la limaille ou de la grenaille de zinc jusqu'à ce que la couleur bleue ait disparu et que tout le cuivre soit précipité. On lave celui-ci complètement avec de l'eau chaude, on fait digérer avec de l'acide sulfurique étendu pour enlever l'excès de zinc, on lave de nouveau avec de l'eau et enfin on achève comme plus haut.

c. Méthode de *de Haen* (**).

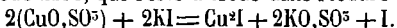
Cette méthode (**), découverte dans mon laboratoire, y est employée surtout quand il s'agit de doser rapidement de petites quantités de cuivre. Elle repose sur ce fait que si on ajoute à un sel de bioxyde de

* (*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCVIII, 141.

(**) *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCI, 257.

(***) *Brown*, en indiquant en 1857 cette méthode comme nouvelle, (*Quart. Journ. of the Chem. Socy.*, 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 *Schwartz*), au lieu de l'acide sulfureux (d'après *Bunsen*), se trouve déjà indiquée dans l'ouvrage de *F. Mohr*, (analyses volumétriques) publiées en 1855.

cuiré 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 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 CC. renferment de 1 à 2 grammes de bioxyde de cuivre. Dans un vase à précipité assez grand on met environ 10 CC. d'une dissolution d'iodure de potassium (1 d'iodure dans 10 d'eau), on ajoute 10 CC. de la dissolution de cuivre, on mélange et on détermine sans retard l'iode éliminé, soit avec l'acide sulfureux et l'iode (§ 146. 1.) soit avec 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 libre; 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 cuivre au lieu de 0,5567. — 99,89 et 100,1 de cuivre métallique au lieu de 100. Des recherches ultérieures faites dans le même but (Exp. n° 86) m'ont démontré que la méthode est bien réellement satisfaisante, mais que cependant elle ne donne pas des 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.

a. Méthode de *Charles Mohr*, modifiée par *H. Fleck* (*).

Charles Mohr (**) a fondé un procédé de dosage du cuivre sur l'action de la dissolution de cyanure de potassium sur la dissolution ammoniacale de cuivre. La couleur bleu d'azur disparaît, il se forme

(*) *Polytechnisches centralblatt.*, 1859, 1315.

(**) *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCIV, 198. — *Analyses par les liqueurs titrées de F. Mohr.*

Cu²Cy, AzH⁴Cy et KO, tandis que 1 équivalent de cyanogène mis en liberté agissant sur l'ammoniaque libre donne de l'urée, de l'oxalate d'urée, du cyanhydrate d'ammoniaque et du formiate d'ammoniaque (*Liebig* (*)). Mais la décomposition n'est pas régulière et uniforme, elle dépend plutôt de la quantité et du degré de concentration de l'ammoniaque. On peut consulter à ce sujet *Liebig* (*Loc. cit.*), puis nos propres expériences (Exp. n° 87, a.), qui montrent que la présence des sels ammoniacaux change les résultats, enfin le travail de *Fleck* (*Loc. cit.*).

Fleck a proposé la modification suivante. — Au lieu d'ammoniaque caustique on emploie une dissolution de sesquicarbonate d'ammoniaque (1 : 10) en chauffant environ à 60° et on facilite le moyen de saisir la fin de la réaction en ajoutant 2 gouttes d'une dissolution de ferrocyanure de potassium (1 : 20), ce qui ne modifie ni la couleur bleue, ni la limpidité de la dissolution. On fixe d'abord la force chimique de la dissolution de cyanure de potassium en opérant sur un poids connu de cuivre, puis on s'en sert pour la dissolution à analyser. — En versant goutte à goutte le cyanure de potassium dans la dissolution bleue chauffée à 60° on sent très-nettement l'odeur de l'acide cyanhydrique et la couleur disparaît peu à peu. Aussitôt que le double sel cupro-ammoniacal est décomposé, il se développe, sans qu'il se produise de précipité, une coloration rouge, par suite de la formation du ferrocyanure de cuivre et l'addition d'une dernière goutte de cyanure de potassium fait de nouveau disparaître cette couleur, de sorte que la liqueur est maintenant tout à fait incolore.

La méthode ainsi modifiée donne des résultats plus concordants, mais qui ne sont toujours qu'approximatifs (**). Quand cela suffira on pourra faire usage du procédé, parce qu'il est fort commode.

J'ai trouvé que dans cette méthode la présence des sels ammoniacaux n'est pas non plus sans influence (Exp. n° 87, b.), de sorte qu'elle ne pourra réellement être appliquée que lorsque l'on aura fixé le titre de la dissolution de cyanure de potassium dans les mêmes conditions que celles où l'on fera les essais.

§ 120.

6. Oxyde de bismuth.

a. DISSOLUTION. — Le bismuth métallique, l'oxyde et tous les composés de bismuth se dissolvent le mieux dans l'acide azotique plus ou moins

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCV, 118.

(**) Dans six expériences faites avec des quantités variables de carbonate d'ammoniaque, *Fleck* a employé pour 100 CC. d'une dissolution de cuivre, des quantités de cyanure de potassium, dont le minimum a été 15,2 CC., le maximum 15,75, et la moyenne 14,46 CC.

étendu. Les dissolutions chlorhydriques, lorsqu'elles sont concentrées, laissent dégager un peu de chlorure de bismuth pendant l'évaporation, circonstance qu'il ne faudra pas perdre de vue.

b Dosage. — On pèse le bismuth à l'état d'*oxyde*, de *chromate*, de *sulfure* ou de *bismuth métallique*. 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 qui se dissolvent en azotates dans l'acide azotique, et lorsqu'il n'y a pas d'autre acide 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 par précipitation au bismuth 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 on calcine. On opère en tous points comme pour la calcination du carbonate de plomb. (§ 116 1.) 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° 88.)

b. Par calcination.

α. Pour les combinaisons telles 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. d.

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 l'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 on calcine (§ 53). Résultats très-satisfaisants (*J. Love* (*)).

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

(*) *Journ. f. Prakt. Chem.* LXV, Université Lille 1

l'acide libre avec de l'ammoniaque et précipiter avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque.

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^{os} 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 laine 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 on précipite la liqueur filtrée suivant a.

2. Dosage du bismuth à l'état de chromate (Suivant J. Læwe (*)).

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 de 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 indiquerait qu'il manque du chromate de potasse. On ajouterait de ce sel et on ferait bouillir jusqu'à ce que l'on remarque l'état normal ; mais il faut toujours éviter un trop grand excès du 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 on pèse. Voir au § 86 les caractères du précipité. 100 parties du précipité renferment 69,78 d'oxyde de bismuth (et non pas 69,59, comme cela est indiqué à la page 154). 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 (voir 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 on pèse.

(*) Journ. f. prakt. Chem., LXVII, 464.

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. Voir aux expériences justificatives, celle du n° 58. Caractères et composition § 86. e.

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, voir 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 et 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 on pèse.

Lorsqu'on réduit le sulfure, si le traitement par l'eau de la masse fondue, 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'incertitude 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 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 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 — une notable proportion de chlorure de sodium, puis une assez grande quantité d'eau. Après avoir laissé déposer assez longtemps, on essaie si le liquide clair surnageant se trouble par une nouvelle addition d'eau;

(*) *Poig. Ann.*, XCI, 104 et CX, 156.

(**) *Poig. Ann.*, LX, 144. LIAD - Université Lille 1

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 $2\text{BiO}^2 + \text{BiCl}^3$, car il se décompose un peu par le lavage et quand la liqueur renferme de l'acide sulfurique, phosphorique, etc., il retient une partie de ces acides. Résultats exacts.

§ 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 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.

1. Dosage à l'état d'oxyde de cadmium.

a. Par précipitation.

On précipite avec du carbonate de potasse ou de soude et 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 précau-

tion en évitant l'action des gaz réducteurs et enfin on pèse. — voir au § 87 les caractères du précipité et ceux du résidu. Résultats bons.

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 essaie 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 sulfhydrate d'ammoniac les dissolutions alcalines de cadmium. — Si le sulfure de cadmium ne contient pas de soufre libre, on le rassemble sur un filtre pesé, on sèche à 100° et on pèse:— si, au contraire, il y avait du soufre libre, on traiterait le précipité (voir 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 on précipite la solution d'après 1. a., après avoir chassé presque tout l'excès d'acide par une évaporation préalable.

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 disso-

- lution de cyanure de mercure, on laisse digérer, on sépare par filtration le précipité blanc jaunâtre de cyanure de palladium, qui ne se forme qu'au bout d'un certain temps dans les dissolutions étendues, on le lave, on le sèche, on le calcine et on pèse le métal réduit produit par la calcination. — Si la dissolution contient de l'azotate de palladium, il faut d'abord l'évaporer à siccité avec de l'acide chlorhydrique, parce que le précipité que donnerait l'azotate fait explosion quand on le calcine (*Wollaston*).
- b. On ajoute à la dissolution de chlorure ou d'azotate du formiate de soude ou de potasse et on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique. Le palladium se précipite en lamelles brillantes (*Doberéiner*).
- c. On précipite la dissolution acide de palladium avec de l'acide sulfhydrique, on filtre, on lave avec de l'eau bouillante, on grille et on transforme en palladium métallique le sulfate basique en le chauffant au rouge avec le chalumeau à gaz, ou bien on le dissout dans l'acide chlorhydrique et 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. Cela n'occasionne pas de différence dans les pesées; 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 on traite la masse saline froide par de l'alcool de densité 0,855, dans lequel le sel double est insoluble. On rassemble sur un filtre pesé, on sèche à 100° et on pèse. Les résultats sont un peu trop faibles parce que du sel double passe dans la solution alcoolique (*Berzélius*).

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 26,701 pour 100 de palladium.

SIXIÈME GROUPE.

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 de 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.

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 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 on calcine d'après le § 52. Il 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, on reprend le résidu par de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique et 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 perchlorure 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 ε. 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 on abandonne le vase couvert avec une laine 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*).

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 on calcine dans un creuset de platine après lavage et dessiccation. Caractères du précipité § 88. — Pas de causes d'erreur.

§ 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 de 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, 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 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 on pèse. — Il faut opérer la calcination de la manière suivante : on place le précipité enveloppé de son filtre dans un creuset de porcelaine, on couvre celui-ci et on chauffe longtemps à une température modérée jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs de sel ammoniac, on enlève alors le couvercle, on incline le creuset (§ 52) et on fait brûler le filtre. — A la fin on donne pendant assez longtemps un fort coup de feu et on pèse. Quand on opère sur une grande quantité, il vaut mieux faire cette dernière calcination dans un courant d'hydrogène (§ 108, fig. 61 ou 62), ou bien en ajoutant un peu d'acide oxalique, 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 entraînés 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 partie 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 filtre pesé, on le lave avec de l'alcool à 70 pour 100, on le dessèche à 100° et on en prend le poids. On pèse ensuite un tube à boule vide, on met dans la boule une partie du précipité desséché, on nettoie avec une plume les appendices tubulaires de la boule et on en pèse le contenu. On fait communiquer le tube avec un appareil à hydrogène sec, on chauffe au rouge ce précipité dans le courant d'hydrogène, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs chlorhydriques (ce dont on s'assure en approchant une baguette en verre mouillée avec de l'ammoniaque), on laisse refroidir, on remplit le tube d'eau, on enlève avec précaution la dissolution de chlorure de potassium, on lave avec soin le platine qui reste, on dessèche le tube par la chaleur (ce qui se fait facilement avec le courant d'hydrogène), on pèse le platine obtenu et on calcule la totalité correspondante au premier précipité pesé.

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. Mais ils sont moins rigoureux quand on calcine dans un creuset et non dans un courant d'hydrogène, parce qu'alors la décomposition n'est pas tout à fait complète, surtout lorsqu'on opère sur des quantités un peu notables. — 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. Au lieu d'opérer la réduction dans un tube à boule, on peut la faire dans l'appareil du § 108 (fig. 61 ou 62) ou dans une nacelle introduite dans un tube large.

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 on calcine (§ 53) le précipité. — Caractères du précipité et du résidu § 89. — Résultats exacts.

d. Par calcination.

On opère comme pour l'or § 123. — Caractères du résidu § 189. 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 (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 *métallique*, ou sous la forme d'*antimoniate d'antimoine*. On peut aussi faire usage de liqueurs titrées.

L'oxyde d'antimoine et ses 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 métal pur, ou en antimoniate d'oxyde d'antimoine, ou enfin on emploie

les liqueurs titrées. — La méthode à l'aide de l'iode ne peut s'appliquer que lorsque l'on a de l'oxyde pur en dissolution; elle n'a donc qu'un usage fort restreint.

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 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. On recueille sans interruption le précipité 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

- a. complètement et sans trouble, c'est qu'il n'y a que SbS^3 ; mais si, au contraire,
- b. il se dépose 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 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 d'eau renfermée dans cette portion du préci-

pité et on la calcule pour le tout. Les résultats sont satisfaisants. L'essai indiqué à la fin de l'ouvrage, Exp. n° 89, 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^5) pur. Il doit se dissoudre complètement dans l'acide chlorhydrique sans résidu de soufre.

Suivant *Bunsen*, il vaut mieux pour les analyses transformer le sulfure d'antimoine en antimoniate d'oxyde d'antimoine (voir 2).

On peut aussi, dans le précipité desséché à 100°, doser directement l'antimoine métallique. Pour cela on pèse une portion du sulfure dans un tube à boule, on y fait passer un courant d'hydrogène en chauffant d'abord doucement, puis peu à peu plus fortement, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfhydrique. Il est difficile d'éviter une légère perte parce qu'il y a toujours un peu d'antimoine entraîné par le courant de gaz.

Si l'on voulait déterminer la quantité de soufre contenue dans le précipité séché à 100° (§ 148) pour en déduire ensuite le poids de l'antimoine, les résultats ne seraient pas tout à fait exacts parce que, outre le soufre et le métal, il y a encore de l'eau. S'il fallait employer ce procédé détourné, il faudrait toujours commencer par chasser toute eau.

Voir 3. b. le procédé de dosage indirect et de dosage par les liqueurs titrés, 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 oxyde 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 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,

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.* CVI, 3.

(**) 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-

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 antimoniate 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 (voir à la fin de β).

β . On mélange le sulfure d'antimoine avec de 50 à 50 fois son poids de bioxyde 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 vapeur 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'antimoniate 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 avant l'oxydation au moyen du sulfure de carbone, sans quoi il y aurait toujours une légère explosion. Le sulfure de carbone qui aura servi à ce lavage pourra être très-facilement rectifié et employé de nouveau, de sorte qu'il ne faut guère plus de 10 à 15 grammes de sulfure de carbone pour laver un précipité.

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 grains 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 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 remplacer 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.

3. Dosages par les liqueurs titrées.

Les méthodes principales reposent sur l'un ou l'autre des faits suivants :

- a. L'oxyde d'antimoine, dans une dissolution alcaline, est changé en acide antimonique par une dissolution titrée d'iode ($\text{SbO}_3 + 2\text{I} + 2\text{NaO} = \text{SbO}_5 + 2\text{NaI}$) *Fr. Mohr* (*).
- b. En faisant bouillir le sulfure d'antimoine avec de l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'acide sulfhydrique que l'on peut doser (*R. Schneider* (**)).
- c. En traitant l'oxyde d'antimoine dans une dissolution chlorhydrique par une dissolution titrée de chromate de potasse, il se change en acide antimonique et on détermine avec une solution titrée de protochlorure de fer l'excès de chromate non décomposé (*F. Kessler* (***)).
- d. On transforme l'antimoine en acide antimonique, on réduit celui-ci à l'état d'oxyde d'antimoine avec une dissolution titrée de protochlorure d'étain à la température de 40° et enfin on mesure l'excès de protochlorure d'étain après addition d'un peu d'iodure de potassium et d'empois d'amidon avec une dissolution titrée de chromate de potasse (*A. Streng* (****)).

De ces quatre méthodes, la quatrième n'est pas applicable, puisque déjà les titrages par le protochlorure d'étain et le bichromate de potasse donnent des résultats peu satisfaisants. Quant à la troisième méthode on pouvait lui reprocher que suivant le degré de concentration la quantité de l'agent oxydant nécessaire était variable (Exp. n° 90); cependant, dans un nouveau travail, *Kessler* ayant étudié les circonstances dans lesquelles l'oxyde d'antimoine peut se titrer dans les dissolutions acides, a rendu ce procédé assez exact pour qu'il donne des résultats satisfaisants.

a. Dosage au moyen de l'iode.

Ici encore on n'obtient des résultats convenables 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; au contraire, 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.

(*) *Traité d'analyse par les liqueurs titrées*, traduit par *G. Forthomme*.

(*) *Pogg. Ann.*, CX, 654.

(**) *Pogg. Ann.*, XCV, 204.

(***) *Pogg. Ann.*, XCVI, 495.

(****) *Pogg. Ann.*, XCIV, 495.

On opère comme il suit :

On dissout dans environ 10 CC. d'eau et d'acide tartrique un poids de substance renfermant à peu près $0^{\text{er}},4$ 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 CC. 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° 91). 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° 92); tandis que cela n'arrive pas avec le bicarbonate (Exp. n° 93). Voir encore § 127. 6. 1. et Exp. n° 94.

b. Dosage volumétrique par l'acide sulfhydrique que dégage le sulfure d'antimoine.

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.

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, fig. 66). La grandeur du petit ballon doit être naturellement en rapport avec la quantité de sulfure : pour des poids qui ne dépassent pas $0^{\text{er}},4$ de SbS^3 , il suffit d'un ballon de 100 CC., — pour des poids de $0^{\text{er}},4$ à 1 gramme SbS^3 , on prendra un vase de 200 CC. 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.

c. Dosage par le bichromate de potasse, ou par le permanganate de potasse.

I. Dosage par le bichromate de potasse,

1. Il faut préparer :

a. Une dissolution d'acide arsénieux de force connue. — On dissout

5 grammes 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 CC. du même acide de densité 1,12 et on étend d'eau pour faire 1000 CC. Chaque centimètre cube renferme donc 0,005 gr. d'acide arsénieux, correspondant à 0,007574 gr. d'oxyde d'antimoine.

b. *Une dissolution de bichromate de potasse.* — On en dissout environ 25 grammes dans un litre d'eau.

c. *Une dissolution de sulfate de protoxyde de fer.* — On dissout environ 1^{re},1 de fil de clavecin dans 20 CC. d'acide sulfurique étendu (1 vol. d'acide concentré et 4 d'eau), on filtre et on étend d'eau pour faire 1 litre.

d. *Une dissolution de ferricyanure de potassium (prussiate rouge).* — 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.

a. *Relation entre les dissolutions de chromate de potasse et de sulfate de fer.* — Dans un vase à précipité on verse avec la burette 10 CC. de la solution de chrome, on ajoute 5 CC. d'acide chlorhydrique et 50 CC. 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 la réaction des sels de protoxyde de fer. Ce point atteint, on verse encore 0,5 CC. 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 CC. 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.

b. *Relation entre la solution de chrome et celle d'acide arsénieux.* — Dans un vase à précipité on met 10 CC. de la solution d'acide arsénieux, 20 CC. d'acide chlorhydrique de densité 1,12 et 80 à 100 CC. d'eau (*), on ajoute de la dissolution de chrome jusqu'à ce qu'on recon-

(*) Il faut mesurer l'eau, car l'action de l'acide chromique sur l'oxyde d'antimoine n'a lieu normalement que si l'acide chlorhydrique de densité 1,12 forme au moins 1 G. du volume du liquide.

naïsse 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 CC. de solution de chrome et enfin de nouveau du sel de fer, jusqu'à la réaction finale (voir a.). 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 on calcule d'après cela combien 100 CC. de la solution de chrome peuvent transformer d'acide arsénieux et par conséquent d'oxyde d'antimoine en acide arsénique ou 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 $\frac{1}{6}$ du volume total. Nous ne conseillons pas non plus de prendre un volume d'acide chlorhydrique supérieur à la moitié du 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 et on opère ensuite comme nous l'avons indiqué.

II. Dosage par le manganate de potasse.

On ne peut l'appliquer qu'à une dissolution chlorhydrique d'oxyde d'antimoine, qui doit contenir aussi 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^{gr},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 on titre une portion mesurée de la dissolution tout à fait limpide.

§ 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. 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'ÉTAI N :

a. Par l'action de l'acide azotique : l'étain métallique et ses composés 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'oxyde 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 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 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.

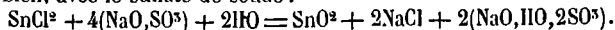
b. Par précipitation à l'état d'oxyde hydraté.

Cette méthode suppose que tout l'étain est à l'état de bichlorure ou de peroxyde. Si donc la dissolution renfermait de l'oxydure, 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) 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 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.

Ce procédé, dû à *J. Laventhal*, 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 :

$$\text{SnCl}^2 + 2(\text{AzH}^4\text{O}, \text{AzO}^3) + 2\text{H}^2\text{O} = \text{SnO}^2 + 2\text{AzH}^4\text{Cl} + 2(\text{AzO}^3, \text{H}^2\text{O}),$$
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 24 heures avant qu'elle soit complète. On laisse bien déposer avant 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 *Æsten*, 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 sel de bioxyde, le précipité est jaune : on abandonne le vase imparfaitement couvert,

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LVI, 366.

(**) *Annal. d'Chim. et de Phys.*, Université Lille 1

dans un lieu chaud jusqu'à ce que l'odeur de l'hydrogène sulfuré ait presque disparu et on filtre. Pour laver le précipité 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 dans un creuset en porcelaine le précipité et le filtre avant la dessiccation complète, on chauffe très-doucement et longtemps, jusqu'à ce qu'on ne sente plus l'acide sulfureux; on chauffe ensuite plus fort et, pour enlever des traces d'acide sulfurique, on traite plusieurs fois le résidu par du carbonate d'ammoniaque. — Si l'on chauffait trop fort au commencement, il se dégagerait du bisulfure d'étain, dont les vapeurs brûleraient en se changeant en bioxyde (*H. Rose*). — Caractères du précipité, § 91. 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 *Lenssen* (**)).

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 on y verse une solution d'iode dans l'iodure de potas-

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CVI, 15.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXVIII et *Ann. d. Chem. und Pharm.*, CXIV, 115.

(***) *Lensen* 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.

sium (§ 146) jusqu'à ce que la coloration bleue soit persistante. 1 équivalent d'iode (127) correspond à 1 équivalent d'étain (59).

Leissen a obtenu ainsi de bons résultats.

2. Dosage du protochlorure d'étain au moyen du perchlorure de fer.

Löwenthal (*) 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. Si l'on faut analyser du protochlorure d'étain ou un sel de protoxyde, on le dissout avec addition d'acide chlorhydrique dans du perchlorure de fer parfaitement exempt de protochlorure, on étend d'eau, on titre avec le caméléon : on fait une autre expérience avec de l'eau colorée également avec du perchlorure de fer, on retranche de la première quantité de 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 : $\text{SnCl} + \text{Fe}^2\text{Cl}^5 = \text{SnCl}^2 + 2\text{FeCl}$. 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. 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. Si l'on faut analyser de l'étain métallique, on le dissoudra dans de l'acide chlorhydrique (dans un courant d'acide carbonique et en favorisant la dissolution avec une lame de platine) et 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 : $\text{Sn} + 2\text{Fe}^2\text{Cl}^5 = \text{SnCl}^2 + 4\text{FeCl}$, 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

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXVI, 481.

(**) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXVII, 216.

renfermant du fer, on la dissout dans l'eau avec un peu d'acide chlorhydrique, on y 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 on achève comme en b.

d. Si l'on a du bisulfure d'étain pur, obtenu par précipitation d'une dissolution de bioxyde exempt de protoxyde, on le met avec du perchlorure de fer, on chauffe un peu, on sépare le soufre par filtration et on titre. 4 équivalents de fer correspondent à 1 équivalent d'étain, car $\text{SnS}_2 + 2\text{Fe}^2\text{Cl}^7 = \text{SnCl}_2 + 4\text{FeCl} + 2\text{S}$. Les nombres donnés par *Stromeyer* sont très-satisfaisants.

§ 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 arsénical 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 des vapeurs de chlorure d'arsenic. Cela est moins à craindre 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*, d'*arséniate d'urane*, d'*arséniate de peroxyde de fer* 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. On peut encore doser l'arsenic par un *mojen indirect* ou aussi par des liqueurs titrées.

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-MAGNÉSIEUX :

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 de substance pouvant décomposer en même temps l'acide phosphorique et l'acide molybdique.

3. ARSÉNIATE D'URANE :

L'acide arsénique dans tous ses composés solubles dans l'eau et dans l'acide acétique.

4. ARSÉNIATE DE PEROXYDE DE FER :

L'acide arsénique dans les dissolutions qui sont exemptes de substances qui se précipiteraient lorsqu'on ajoute du perchlorure de fer, puis de l'ammoniaque.

5. SULFURE D'ARSENIC :

Tous les composés arsénicaux 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 à 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 intro-

duit 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 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'ammoniac, ce qui, même au bout de quelque temps, ne doit pas produire de trouble, puis on verse du sulfate de magnésie contenant assez de sel ammoniac, pour que la magnésie ne se précipite pas. (Il est bon de préparer d'avance cette dissolution de magnésie additionnée d'ammoniac, § 62. 6). On laisse reposer pendant 12 heures et à froid le liquide qui doit répandre une forte odeur d'ammoniac, 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'ammoniac jusqu'à ce que le liquide qui passe, additionné d'acide azotique et d'azotate d'argent, ne devienne que très-peu opalin. On sèche le précipité entre 105 et 110° et on le pèse. Il a la formule : $\text{ArO}^3, 2\text{MgO}, \text{AzH}^4\text{O} + \text{Aq}$ (*). — Voir ses caractères au § 92. Ce procédé donne de bons résultats, mais toujours un peu trop faibles, à cause de la solubilité notable de l'arséniate ammoniaco-magnésien dans l'eau ammoniacale. — On peut diminuer la perte en mesurant le liquide filtré (non mélangé aux eaux de lavage) et en ajoutant à la pesée directe 1 milligramme d'arséniate pour 16 CC. de liquide. Il ne faut pas étendre la correction à l'eau de lavage qu'on ne peut pas regarder comme une dissolution saturée.

(*) 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 3 équivalents 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 silique, on verse un excès d'une solution de molybdate d'ammoniaque, à laquelle on a ajouté de l'acide azotique jusqu'à ce que l'on redissolve le précipité qui se forme d'abord : puis on achève comme pour l'acide phosphorique, § 134. b. β . On traite d'après a. l'arséniate ammoniacomagnésien que l'on précipite de la dissolution ammoniacale d'arsénio-molybdate d'ammoniaque par le sulfate de magnésie et le chlorhydrate d'ammoniaque. Résultats satisfaisants.

3. Dosage à l'état d'arséniate d'urane.

On verse dans la dissolution d'acide arsénique un excès d'ammoniaque, puis un grand excès d'acide acétique, on précipite ensuite avec une dissolution d'acétate d'urane et on achève exactement comme il est dit au § 134. c., pour le dosage de l'acide phosphorique. Le produit jaune a pour composition $2\text{Ur}^2\text{O}^5, \text{ArO}^5$: il renferme 28,74 parties d'acide arsénique sur 100. Résultats exacts : Exp. n° 95.

4. Dosage à l'état d'arséniate de peroxyde de fer (d'après Berthier et Kobell).

a. La dissolution ne renferme pas d'autres bases fixes que des alcalis.

On ajoute une quantité connue d'une dissolution de peroxyde de fer de force déterminée et on précipite par l'ammoniaque. (Le précipité doit être brun rouge, sans quoi la quantité de peroxyde de fer serait trop faible.) On laisse reposer assez longtemps à une douce chaleur, on filtre, on lave, on sèche et l'on chauffe au commencement très-peu (pour que l'ammoniaque soit chassée complètement à une température à laquelle elle n'a pas encore d'action réductrice sur l'acide arsénique) : on élève graduellement la température, que l'on porte à la fin au rouge vif, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids. Le résidu est de l'arséniate basique de fer, plus de l'oxyde de fer, ou autrement dit, de l'acide arsénique et du peroxyde de fer. Si l'on retranche du poids total le poids de ce dernier, on aura la quantité d'acide arsénique. — On prépare la dissolution convenable de peroxyde de fer en dissolvant à chaud dans de l'acide azotique du fil de fer fin, on étend d'eau, avec de l'ammoniaque on précipite 10 CC. de la solution et on dose le peroxyde de fer d'après le § 113. 1. a. De cette façon, si la dissolution de fer contient un peu d'hydrate d'acide silicique, cela n'a aucune influence fâcheuse.

b. La dissolution renferme d'autres bases fixes.

Dans ce cas on modifie ainsi, d'après *Kobell*, le procédé de *Berthier*, en supposant que les bases ne soient pas précipitées à froid par le carbonate de baryte. Au liquide additionné de la dissolution titrée de peroxyde de fer on ajoute un excès de carbonate de baryte au lieu d'ammoniaque (il sera bon de neutraliser auparavant avec du carbonate de soude l'acide libre, s'il y en avait un grand excès ; cependant il faut que le liquide soit encore limpide), on laisse reposer plusieurs heures à froid et on lave le précipité (qui renferme tout le peroxyde de fer, tout l'acide arsénique et l'excès de carbonate de baryte) par décantation avec de l'eau froide ; ensuite on le recueille sur un filtre, on le dessèche, on le chauffe au rouge faible assez longtemps et on le pèse. On dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique, on y dose la baryte avec l'acide sulfurique, on calcule le carbonate correspondant au sulfate trouvé et on retranche le poids de ce carbonate de baryte et celui du peroxyde de fer du premier poids total, ce qui donne le poids d'acide arsénique. — Cette méthode suppose l'absence d'acide sulfurique : s'il y en avait, il faudrait le précipiter d'abord avec du chlorure de baryum et filtrer avant d'ajouter le carbonate de baryte.

5. *Dosage à l'état de sulfure d'arsenic.*

a. On a une dissolution d'acide arsénieux ou d'un arsénite, exempte d'acide arsénique.

On précipite avec de l'acide sulfhydrique, dont on chasse l'excès avec de l'acide carbonique. Voir pour l'antimoine § 125. 1. On lave le précipité de sulfure, on le sèche à 100° et on pèse. Quelques parcelles du précipité s'attachent si fortement aux parois du verre qu'on ne peut 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. Résultats exacts.

Si la dissolution contenait des substances pouvant décomposer l'acide sulfhydrique (peroxyde de fer, acide chromique, etc.), de sorte que le poids du précipité mélangé de soufre ne permettrait pas de calculer exactement la quantité d'arsenic, on dissoudrait ce précipité dans une lessive concentrée de potasse et on y ferait passer un courant de chlore (148. II. 2. b.). Alors dans la dissolution limpide qui contiendrait le soufre à l'état de sulfate, l'arsenic à l'état d'arséniate, on pourrait doser celui-ci d'après 2, a. On pourrait aussi mesurer la quantité d'acide sulfurique, en déduire le poids de soufre et le retrancher du poids de 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 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 aussitôt 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 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). — 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. S'il n'y avait que peu de soufre, on l'enlèverait facilement par des lavages avec le sulfure de carbone, après avoir chassé l'eau de lavage du précipité encore humide en le traitant deux fois par l'alcool absolu : toutefois je ne recommande pas cette méthode s'il y a une quantité notable 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*). — Dans tous les cas, quelle que soit la composition du précipité, il faut toujours, après l'avoir desséché et pesé, y déterminer d'après 5. a. la quantité d'arsenic ou de soufre.

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CVI, 10.

(**) *Pogg. Ann.*, LVII, 118. AD - Université Lille 1

6. 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 arsénieux 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 arsenite alcalin, on ajoute à une quantité pesée ou mesurée en volume, contenant environ 0^{gr},1 d' ArO^3 , 20 CC. 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 on verse de la dissolution titrée d'iode (§ 146) jusqu'à ce qu'on produise la réaction de l'iodure d'amidon : 2 équivalents d'iode correspondent à 1 équivalent d'acide arsénieux. Si la dissolution d'acide arsénieux est acide, on la neutralise d'abord avec du carbonate de soude pur ; si elle est alcaline, on la traite par de l'acide chlorhydrique avant de mettre le bicarbonate de soude. 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 : on voit par les expériences rapportées au n° 94, qu'on peut remplacer le bicarbonate de soude par le carbonate neutre. Ce qui fait qu'un léger excès du bicarbonate est moins à craindre dans ces circonstances que lorsqu'on fait agir l'iode sur une dissolution purement aqueuse de sel, comme au n° 92, c'est que le sel neutre agit seul sur l'iode, tandis que celui qui renferme un peu plus d'acide carbonique est sans action. Or dans mes expériences le sel neutre prend de l'acide carbonique, d'abord parce que la solution d'acide arsénieux est légèrement acide, ensuite parce que par la transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique il y a plus de soude qui entre en combinaison et dès lors de l'acide carbonique qui est mis en liberté. Cependant il vaut toujours mieux faire usage du bicarbonate.

2. 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 équivalent d'acide chromique ($2\text{CrO}^3 + 6\text{ClH} = \text{Cr}^2\text{Cl}^3 + 3\text{Cl} + 6\text{HO}$).

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 ($\text{ArO}^3 + 2\text{Cl} + 2\text{HO} = \text{ArO}^5 + 2\text{ClH}$). Par conséquent pour 2 équi-

(*) *Méthode d'analyse par les liqueurs titrées*, traduit de l'allemand par *C. Fort-homme*.

(**) *Ann. der Chem. und Pharm.* LXXXVI, 290.

valents de chlore obtenus en moins avec l'acide chromique, il faut compter 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.

3. Suivant *Kessler*. Nous avons indiqué ce procédé à propos de l'oxyde d'antimoine (§ 125. 3. c.). Seulement, quand il s'agit d'acide arsénieux, dans le cas où l'on ne peut pas faire le dosage directement, on précipite avec l'acide sulfhydrique à 70°, on lave le précipité, on le met avec le filtre dans un petit ballon et on le fait digérer au bain-marie avec le filtre dans une dissolution presque saturée de bichlorure de mercure dans l'acide chlorhydrique de densité 1,12, et on abandonne jusqu'à ce que le précipité soit devenu blanc. Après cela, on étend avec un volume mesuré d'eau (tel que le rapport de l'acide de densité 1,12 à l'eau ne soit pas moindre de 1 à 6), on ajoute la solution de bichromate de potasse, puis celle de protoxyde de fer, et on achève comme il est dit pour fixer le titre des liqueurs d'épreuves.

Les procédés qui s'appuient sur l'oxydation de l'acide arsénieux par le permanganate de potasse ou le chlorate dans des dissolutions salines, tels qu'ils sont indiqués par *Kessler*(*), *Péan de Saint Gilles*(**), sont moins bons que celui par l'oxydation au moyen de l'iode en présence du bicarbonate de soude, parce que les résultats ne sont exacts qu'autant que la fixation du titre de la liqueur oxydante et son emploi se font dans les mêmes conditions relativement à la quantité d'acide titré et d'eau. Voir les expériences du n° 96.

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* pour l'acide phosphorique, et qui fut plus tard mise en vogue par *Neubauer* et par *Pincus*.

Bædeker(***) 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

(*) *Pogg. Ann.*, XCV, 201 et CXIII, 154.

(**) *Comptes rendus*, 1838, 624.

(***) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. 11, p. 111. Université de Lille 1

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 d'une 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 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 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 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 solution 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 arsénicale 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.

7. 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 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

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLIV, 219.

doser l'arsenic du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique titré ($3\text{ArO}^5 + 4\text{CrO}^5 = 3\text{ArO}^3 + 2\text{Cr}^2\text{O}^3$), on détermine la quantité d'acide chromique restant, d'après le procédé indiqué au § 130. c., et 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^2) par un courant d'hydrogène et à chaud l'acide molybdique (MoO^3) 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 (§ 108, fig. 61 ou 62). 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 chauffer très-lentement, très-doucement au commencement, parce qu'il se forme de l'écume.
- 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 nuis 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 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, on ajoute de l'azotate d'ammoniaque, on calcine de nouveau au rouge et on pèse. Tout le poids qui excède la quantité d'oxyde de plomb donne la quantité d'acide molybdique (*Seligsohn* *).

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXVII, 472.

c. 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 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 sulfate de molybdène dans un excès relativement grand de sulfhydrate 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 l'eau chaude, qu'on acidulera au commencement. — 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*).

**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.

PREMIÈRE SECTION. — *Acide arsénieux, acide arsénique, acide chromique* (acide sélénieux, acide sulfureux, acide hyposulfureux, acide iodique, acide azoteux, acide hypoazotique).

§ 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

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LVIII, 259.

l'état de *chromate de plomb*. 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 $2(\text{CrO}^3)$.

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.

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 le précipité rouge de chromate de protoxyde de mercure, on le lave avec une dissolution étendue d'azotate de protoxyde de mercure, on sèche, on calcine et on pèse le résidu d'oxyde de chrome (*H. Rose*).

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 on précipite avec de l'acétate de plomb neutre. Le précipité lavé est ensuite rassemblé sur un filtre pesé : on sèche au bain-mari et on pèse; ou bien on le chauffe légèrement au rouge, suivant le § 55, et on le pèse. Voir ses caractères au § 93. 2. Résultats exacts.

c. *Dosage par l'acide oxalique (Vohl).*

Si l'on met ensemble de l'acide oxalique et de l'acide chromique, le premier cède de l'oxygène au second, il se forme du sesquioxyde de chrome et il se dégage de l'acide carbonique ($2\text{CrO}^3 + 3\text{C}^2\text{O}^3 - \text{Cr}^2\text{O}^3 + 6\text{CO}^2$). 3 équivalents d'acide carbonique (66) correspondent donc à 1 équivalent (50,24) d'acide chromique. On opère absolument de la même manière que celle que nous indiquerons au § 230 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.

d. *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* (§ 112. 2. b.).

L'opération est simple. A 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 acide chromique ($6\text{FeO}, \text{SO}^5 + 2\text{CrO}^5 + 6\text{SO}^5 = 3(\text{Fe}^2\text{O}^5, 3\text{SO}^5) + \text{Cr}^2\text{O}^5, 3\text{SO}^5$), ou 1 gramme de fer correspond à 0^{gr},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 on titrerait.

β. *Suivant Bunsen (*) :*

Si l'on fait bouillir un chromate avec un excès d'acide chlorhydrique fumant, il se dégage 5 équivalents de chlore pour 2 équivalents d'acide chromique. $\text{KOl}, 2\text{CrO}^5 + 7\text{ClH} = \text{KCl} + \text{Cr}^2\text{Cl}^5 + 7\text{HO} + 3\text{Cl}$. — Si l'on fait arriver le chlore dans un excès de dissolution d'iodure 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 = 381 correspondent à 2 équivalents d'acide chromique = 100,48.

On dirige l'opération de la manière suivante : On met le chromate pesé (environ 0^{gr},3 à 0^{gr},4) dans un petit ballon *d* de 36 à 40 CC. (fig. 66) soufflé à la lampe dans un tube de verre, on le remplit aux $\frac{2}{3}$ d'acide chlorhydrique fumant (exempt de chlore 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 l'acide chlorhydrique, car le dégagement du gaz ne commence que lorsqu'on chauffe. On plonge le tube à déga-

(*) *Ann. des Chem. und Pharm.*, LXXXVI, 279.

gement dans le col d'une cornue de 160 CC., remplie aux $\frac{2}{3}$ environ 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

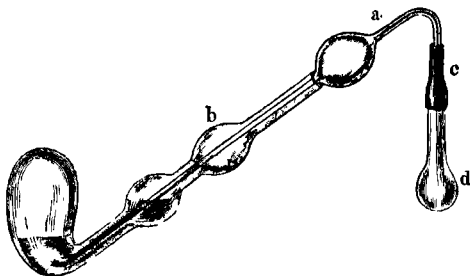


Fig. 66.

prend le tube en caoutchouc *c* de la main gauche et en maintenant toujours la lampe sous le ballon avec la 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 on plonge la cornue dans de 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 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.

On voit que ce procédé de dosage de l'acide chromique revient tout simplement à doser la quantité de chlore qui se dégage et on pourra dès lors employer, pour mesurer le chlore, au lieu de la méthode de *Bunsen*, celle de *F. Mohr* qui sera décrite au § 142.

(*) Une partie d'iodure de potassium pur (exempt d'iode) et 10 parties d'eau. Le liquide ne doit pas brunir immédiatement après qu'on y ajoute de l'acide chlorhydrique.

II. SÉPARATION DE L'ACIDE CHROMIQUE D'AVEC LES BASES.

a. *Des bases du premier groupe.*

α. On réduit l'oxyde de chrome suivant I. et on sépare l'oxyde de chrome des alcalis d'après le § 155.

β. On mélange le chromate de potasse ou de soude avec 2 parties de sel ammoniac sec en poudre et 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 transforme le chromate d'ammoniaque en oxyde de chrome en le chauffant avec précaution. On dose l'ammoniaque dans un essai particulier d'après le § 99, 3.

b. *Des bases du deuxième groupe.*

α. On fond la combinaison avec 4 parties de carbonate de potasse et de soude mélangés. 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 baryte (et certainement aussi pour ceux de strontiane et 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 facilement et complètement le sel.

β. On dissout dans l'acide chlorhydrique, on réduit l'acide chromique d'après I. a. et on sépare l'oxyde de chrome des terres alcalines d'après le § 156.

γ. Le chromate de magnésie et en général les composés solubles dans l'eau de l'acide chromique et des terres alcalines 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 dichromates de baryte, de chaux, etc. (**).

c. *Des bases du troisième groupe.*α. *De l'alumine.*

On précipite l'alumine par l'ammoniaque ou le carbonate d'ammo-

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXVI, 166.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, LX, 60.

niaque (§ 105), dans le liquide filtré on dose l'acide chromique d'après I (voir aussi § 157).

β. De l'oxyde de chrome.

aa. Dans une première portion on détermine l'acide chromique d'après I. c. ou d'après I. d. 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 la plupart des 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. 40, § 36). La perte totale de poids fait connaître la quantité d'eau et d'oxygène et l'eau est donnée en retranchant de cette perte totale l'augmentation de poids du tube à chlorure. 3 équivalents d'oxygène correspondent à 2 équivalents d'acide chromique. On connaît 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 62, au § 108.

β. On réduit l'acide chromique d'après I. a., et 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 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 détermine le chrome en précipitant le chromate de plomb en le chauffant avec un excès de carbonate de plomb en le chauffant.

fant 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 (débarrassée, si c'est nécessaire, d'acide azotique par évaporation avec de l'acide chlorhydrique), on précipite le sélénium par l'acide sulfureux gazeux, ou bien, s'il y avait un excès d'acide, par le sullite 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 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 on évaporerà jusqu'à réduction à un petit volume 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 on essayera encore avec l'acide sulfureux s'il y a du sélénium.

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 sulfate.

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. Suivant *H. Rose*, le précipité est un mélange de 1 équivalent de sélénium pour 2 équivalents de soufre. On le dessèche à 100°, ou mieux un peu au-dessous, et 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

(*) *Zeitschrift f. anal. Chem.*, 1, 73.

de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse ou bien on le traite par une lessive de potasse et 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 sélénié jusqu'à ce qu'elle ne répande plus l'odeur du chlore, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on chauffe de nouveau. Puis, lorsque de nouveau l'odeur du chlore a disparu, on précipite le sélénium par l'acide sulfureux.

c. Dans beaucoup de sélénites ou de séléniates, on peut doser le sélénium en le transformant en séléno-cyanure 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 (contenant un peu d'acide cyanhydrique en excès), 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 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 séléno-cyanure, 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 on fait de nouveau chauffer quelque temps. Tout le sélénium est déposé au bout de 12 ou 24 heures; on le sépare par filtration, on sèche à 100° et on pèse. Les résultats obtenus ainsi sont exacts (*H. Rose*). Si pendant que l'on chauffe le sélénium se rassemblait en pelotes, il pourrait emprisonner des sels: dans ce cas, et pour contrôler les résultats, on le dissout dans l'acide azotique et on le 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 sélénieux (et l'acide sélénié) de beaucoup 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 sélénié 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.

(*) *Journ. f. pract. Chem.*, LXXI, 280.

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 ajoute un peu d'empois d'amidon, puis on verse une dissolution titrée d'iode jusqu'à ce que se produise la couleur de l'iodure d'amidon. Comme la réaction est nettement exprimée par l'équation $I + H_2O + SO_2 = HI + SO_3$ (Bunsen), on voit que 1 équivalent d'iode correspond à 1 équivalent de SO_2 . Voir pour plus de détails 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 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, en chauffant aussitôt que le liquide est saturé de ce gaz ; si l'on opère par voie sèche, on chauffera le sel 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 sel soluble, on peut le doser par l'iode tout comme l'acide sulfureux. La réaction est la suivante : $2(NaO, S^2O_3) + I = NaO, S^4O_3 + NaI$. On dissout le sel dans une quantité d'eau suffisante, on ajoute de l'empois d'amidon et on titre avec la dissolution d'iode. 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. Les résultats ne varient pas avec les liquides étendus, si l'on a soin de les aciduler avant de verser la dissolution d'iode, et si l'on opère assez vite avec la liqueur titrée pour que l'acide hyposulfureux libre n'ait pas le temps de se transformer en soufre et en acide sulfureux (F. Mohr *). On pourrait, comme pour l'acide sulfureux, transformer en acide sulfurique tout le soufre de l'acide hyposulfureux.

(*) *Traité d'analyses par les liqueurs titrées.*

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. d. β), on recueille le chlore qui se dégage dans la dissolution d'iodure de potassium et 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 508 d'iode compter 167 d'acide iodique. Voici la réaction : $IO^3 + 5HCl = ICl + 5HO + 4Cl$ (Bunsen).

5. Acide azoteux et acide hypoazotique.

On peut doser avec beaucoup d'exactitude l'acide azoteux avec une dissolution de permanganate de potasse, pourvu qu'on ait soin d'étendre assez la liqueur pour que l'acide azoteux, chassé par un acide plus fort, ne se transforme pas au contact de l'eau en acide azotique et bioxyde d'azote. C'est ce qu'on obtient lorsque pour 1 partie en poids d'acide azoteux anhydre il y a au moins 5000 parties d'eau. La décomposition a lieu suivant l'équation $5AzO^3 + 2Mn^2O^7 = 5AzO^5 + 4MnO$. Si donc on fixe le titre du caméléon avec du fer dissous à l'état de protoxyde, 4 équivalents de fer correspondent à 1 équivalent de AzO^3 , puisqu'ils prennent, le dernier comme les premiers, 2 équivalents d'oxygène. — On dissout les azotites dans de l'eau très-faiblement acide, on verse la dissolution de permanganate de potasse jusqu'à ce que l'oxydation de l'acide azoteux soit presque complète, puis on acidule davantage la liqueur et on achève avec le caméléon jusqu'à coloration rose.

Pour doser l'acide hypoazotique dans l'acide azotique fumant et rouge, on en fait couler quelques centimètres cubes dans environ 500 CC. d'eau distillée, froide et pure, en ayant soin de toujours agiter : on détermine ensuite la quantité d'acide azoteux formé. 1 équivalent d'acide azoteux trouvé correspond à 2 équivalents d'acide hypoazotique, car celui-ci, au contact de l'eau, se décompose ainsi : $2AzO^4 + 2HO = AzO^3,HO + AzO^5,HO$ (Feldhaus).

DEUXIÈME SECTION DU PREMIER GROUPE DES ACIDES. — *Acide sulfurique, (acide hydrofluosilicique).*

§ 132.

1. Acide sulfurique.

I. DOSAGE.

En général on dose l'acide sulfurique en poids sous forme de sul-

fate de baryte ; toutefois il y a des méthodes volumétriques basées sur l'insolubilité du sulfate de baryte (et du sulfate de plomb).

1. Dosage par pesée.

A la dissolution suffisamment étendue on ajoute, si c'est nécessaire, un peu d'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide, on chauffe presque à l'ébullition, on verse un léger excès de chlorure de baryum et on achève d'après le § 101. 1. a. Il vaut mieux commencer les lavages par décantation. — Si la dissolution contient de l'acide azotique, il se dépose en général assez facilement avec le sulfate de baryte un peu d'azotate qu'on ne peut enlever que par un lavage prolongé avec de l'eau chaude : il faut y faire attention. Dans tous les cas, il faut continuer les lavages jusqu'à ce que l'eau qui passe ne soit plus du tout troublée par l'acide sulfurique. Voici comment je procède dans les analyses exactes. Après avoir calciné d'après le § 53 et pesé le précipité, je l'humecte avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique et j'ajoute aussitôt de l'eau chaude : je remue bien avec une baguette en verre mince (ou un fil de platine), je la lave et je chauffe quelque temps à une douce chaleur. Je jette ensuite sur un petit filtre la liqueur presque claire et je l'essaye avec l'acide sulfurique. S'il y a un trouble ou un précipité, preuve que le sulfate de baryte avait retenu quelque autre sel de baryte, on continue à laver le résidu avec de l'eau chaude, tant que l'eau de lavage se trouble par l'acide sulfurique. On dessèche le résidu qui est dans le creuset, ainsi que le petit filtre, on brûle celui-ci sur le couvercle, on calcine le tout dans le creuset et on pèse. Si l'acide sulfurique a été précipité dans une dissolution contenant beaucoup d'acide azotique ou beaucoup de sel alcalin, ce procédé de purification du sulfate n'est pas simplement une opération à conseiller par prudence, mais il est tout à fait nécessaire, car le sulfate de baryte peut, dans ce cas, retenir 1 pour 100 et même plus d'azotate de baryte ou de sel alcalin. — Les résultats ne sont pas toujours aussi exacts qu'on le pensait autrefois. Avec des dissolutions acides on a un précipité un peu trop faible, parce que un peu de sulfate reste en dissolution ; — dans les dissolutions qui renferment beaucoup de sels étrangers, le précipité est trop fort parce qu'il est difficile de l'avoir tout à fait pur.

On sait que le sulfate de baryte a une grande tendance à retenir des sels, surtout des azotates et des chlorures, que l'on peut difficilement enlever par des lavages et qui résistent même au traitement du précipité calciné par l'acide chlorhydrique et par l'eau (*). *Fr. Stolba* (**) pour purifier le sulfate de baryte impur le traite par une dissolution d'acétate de cuivre, et il cite à l'appui de l'exactitude de ce procédé un

(*) *Zeitsch. f. analyt. Chem.*, I, 80.

(**) *Zeitsch. f. analyt. Chem.* 11-590

grand nombre d'épreuves faites dans les conditions les plus défavorables, c'est-à-dire en présence de beaucoup de sels alcalins et de sels de baryte. On prépare la solution d'acétate de cuivre avec le sel du commerce cristallisé, et si elle ne contient pas d'acide sulfurique on ajoute deux gouttes de cet acide étendu. On opère la dissolution dans de l'eau chaude additionnée d'un peu d'acide acétique, on verse quelques gouttes d'une dissolution de chlorure de baryum de façon que le liquide ait une légère réaction barytique, on fait bouillir quelque temps et on filtre. Par le refroidissement il se dépose des cristaux ; on fait usage des eaux-mères saturées et froides. L'addition d'un peu de chlorure de baryum à la dissolution couleur vert-de-gris, légèrement sulfurique, a pour effet de former un liquide qui, saturé de sulfate de baryte autant que possible, ne puisse plus en prendre de nouveau.

Lorsque la précipitation de l'acide sulfurique a été faite à la façon ordinaire dans le liquide acidulé par l'acide chlorhydrique et que le précipité a été lavé par décantation et filtration, jusqu'à ce que le liquide filtré ne donne plus la réaction de la baryte ni celle du chlore, ou au moins celle de la baryte, on verse sur ce précipité, se trouvant encore dans le vase où il a été formé, 40 ou 50 CC. de la liqueur verte, puis un peu d'eau et assez d'acide acétique pour qu'il ne se précipite plus de sel basique après une digestion de 10 à 15 minutes à une température voisine de l'ébullition. Si cela n'avait pas lieu, on redissoudrait le dépôt en ajoutant de l'acide acétique (et non pas de l'acide chlorhydrique). Pendant la digestion il faut mettre le précipité en contact intime avec la solution de cuivre en agitant fortement ou en remuant constamment avec une baguette en verre. Après la filtration et le lavage à l'eau chaude il peut arriver que le papier, même en présence de l'acide acétique, reste coloré en bleu ; mais en touchant le filtre avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique et en lavant, on peut empêcher complètement cet inconvénient. Lorsque avec le prussiate jaune de potasse on a reconnu qu'il n'y a plus de cuivre dans le liquide filtré, on sèche, on chauffe au rouge et on pèse.

2. Dosage par les liqueurs titrées.

a. Suivant *Charles Mohr* (*). — On prépare une dissolution d'un sel de baryte en dissolvant 1 équivalent de chlorure de baryum cristallisé ($\text{BaCl} + 2\text{Aq}$), c'est-à-dire 121^{er},96, de façon à faire un litre. On verse dans le liquide où l'on veut doser l'acide sulfurique un volume connu de cette dissolution : 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 : si la liqueur à analyser contenait trop d'acide libre, on le neu-

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, XC, 165.

traliserait presque complètement avec du carbonate de soude pur. Après avoir laissé digérer longtemps à chaud, on précipite sans filtration préalable l'excès de chlorure de baryum avec du carbonate d'ammoniac et un peu d'ammoniac 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 du papier de tournesol rougi bien sensible, et on mesure, par les procédés alcalimétriques décrits au § 223, la quantité de carbonate de baryte. En retranchant la baryte trouvée dans le carbonate de celle correspondant au volume de la solution de chlorure de baryum employé, on calculera la quantité d'acide sulfurique équivalente. — Supposons qu'on ait ajouté un liquide

10 CC. de la solution de chlorure de baryum . . .	= 0,765 BaO
et qu'on ait à la fin trouvé	
0 ^{rs} ,500 de carbonate de baryte.	= <u>0,233 »</u>
	la différence : 0,532 BaO

donnera la quantité d'acide sulfurique par la proportion :

$$76,5 : 40 = 0,532 : x \quad x = 0,278 \text{ SO}^5.$$

Le calcul se simplifie si, comme nous le dirons au § 223, on prépare pour doser le carbonate de baryte une solution normale équivalente, c'est-à-dire telle que dans un litre il y ait juste 1 équivalent d'acide azotique ; car il en faudra pour neutraliser la baryte d'un certain volume de la solution normale de chlorure de baryum, un volume juste égal à celui-ci, s'il n'y a pas d'acide sulfurique ; mais si l'on ajoute de ce dernier, il en faudra moins, et la différence donne de suite le volume de la solution de chlorure employé pour l'acide sulfurique.

Dans l'exemple précédent il aurait fallu pour saturer le carbonate de baryte 5,04 CC. de la solution normale d'acide azotique : en les retranchant des 10 CC. de solution de chlorure, il reste 6,96 CC. On n'a donc qu'à poser $1000 : 40 = 6,96 : x$ $x = 0,278 \text{ SO}^5$.

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 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 *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

(*) *Zeitschrift f. analyt. Chem.*, 1, 325.

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 CC. corresponde à 0^{re},02 d'acide sulfurique (en dissolvant 61 grammes de chlorure de baryum pur cristallisé ($\text{BaCl} + 2\text{Aq}$) de façon à faire 1 litre);
2. Une dissolution de chromate neutre de potasse pur, dont 2 CC. précipitent 1 CC. de la solution de chlorure de baryum (on dissout 18^{re},45 de bichromate de potasse, on ajoute un peu d'ammoniaque jusqu'à ce que la couleur rouge devienne jaune pâle et on étend d'eau pour faire 1 litre).

On s'assure ensuite que le rapport des deux dissolutions est bien exact. Pour cela on mesure 10 CC. de la solution de baryte, on étend d'environ 50 CC. d'eau, on chauffe à l'ébullition et on ajoute 20,4 CC. 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 CC., de sorte qu'en tout 10,2 CC. de chlorure de baryum correspondent à 20,4 CC. de la dissolution de chromate.

Pour doser l'acide sulfurique, on met la substance à analyser dissoute dans environ 50 CC. d'eau, dans un ballon de 200 CC., on chauffe à l'ébullition et 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 CC. 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 CC. L'opération est terminée, on retranche la moitié des CC. de la dissolution de chromate de la totalité des CC. de la dissolution de baryte employée, et 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.

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,

(*) *Zeitschrift für analyt. Chem.* 1, 152

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 67. A est un flacon en verre blanc de 900 à 950 CC. 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 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 245), c'est-à-dire au 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 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.

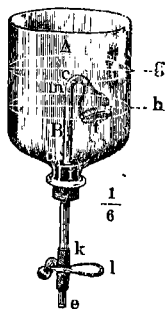


Fig. 67.

On fera la dissolution de baryte comme en b., de telle sorte que 1 CC. corresponde à 0^{sr},02 d'acide sulfurique.

On opère comme il suit :

Après avoir préparé la dissolution du sulfate à essayer (dont on prendra de 5 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 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 décaute l'eau chaude, on la remplace par environ 400 CC. 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 CC. 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 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

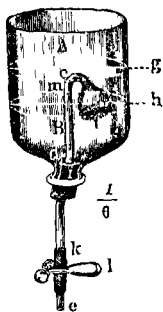


Fig. 68.

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 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 2 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 que 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 un centimètre cube d'une dissolution d'acide sulfurique équivalente à la dissolution de baryte, on chercherait de nouveau la fin de la réaction et on retrancherait 1 CC. 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 aussi d'excellents résultats.

d. La précipitation de l'acide sulfurique avec une dissolution titrée de plomb ne peut s'employer que dans des cas fort restreints, parce que la présence des chlorures métalliques ou de l'acide chlorhydrique 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.*

On précipite l'acide sulfurique d'après I. ; 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.

b. *Des bases avec lesquelles il forme des composés insolubles ou très-peu solubles dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique.*

α. *De la baryte, de la strontiane et de la chaux.* — Dans un creuset de platine on fond la combinaison réduite en poudre fine avec 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 sur le filtre avec de l'eau contenant un peu d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque et 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 liquide et 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 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

(*) *Journ. prakt. Chem.*, LXIV, 582 et LXV, 516.

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.

APPENDICE A LA DEUXIÈME SECTION.

§ 133.

Acide hydrofluosilicique.

Si l'acide hydrofluosilicique est en dissolution, on y ajoute une dissolution de chlorure de potassium ou de chlorure de sodium, puis un volume d'alcool concentré égal au volume total du mélange; on recueille sur un filtre pesé le précipité de fluosiliciure de potassium ou de sodium et on 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 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 a pour formule KF, SiF_2 : le fluosiliciure de sodium a une composition analogue. Tous deux sont anhydres à 100°. Ils se dissolvent difficilement dans l'eau et pas du tout dans l'eau alcoolisée. — 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 sulfate 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 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 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 condensées: le résultat ne sera exact qu'autant que l'eau n'aura pas de réaction acide (*voir* page 60).

TROISIÈME SECTION DU PREMIER GROUPE DES ACIDES. — *Acide phosphorique, acide borique, acide oxalique, acide fluorhydrique.*

§ 134.

1. Acide phosphorique.

I. DOSAGE.

L'acide phosphorique tribasique peut se doser de diverses manières. Nous avons indiqué au § 93 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 ammoniacomolybdique, 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 de 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, 137). 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° 36).

Je dirai encore, avant de commencer la description des procédés d'opération, que *Bunce* s'est trompé quand il a dit (*Sillim. Journ.*,

mai, 1851, 405) 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 travail sur cette question dans les *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXVI, 216). 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° : mais 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., 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 un mélange clair et limpide, de préférence préparé à l'avance, de sulfate de magnésie, de sel ammoniac et d'ammoniaque (§ 62.6.), tant qu'il se forme encore un précipité : on ajoute encore de l'ammoniaque si la liqueur ne répand pas une forte odeur alcaline, on laisse reposer sans chauffer pendant 12 à 24 heures dans un vase bien couvert, on filtre, on lave le précipité cristallin avec un mélange de 3 parties d'eau et 1 partie d'ammoniaque en dissolution, jusqu'à ce que l'eau de lavage additionnée d'acide azotique ne soit plus troublée par la dissolution d'argent et l'on achève d'après le § 104. 2. — Les résultats sont très-exacts (Exp. n° 97). La perte qui provient de la faible solubilité du phosphate ammoniacomagnésien est tout à fait insignifiante (Exp. n° 32). On peut toutefois la corriger en mesurant le liquide filtré et l'eau de lavage et en comptant 0^{sr},001 de pyrophosphate de magnésie pour 54 CC. Toutefois, si l'on voulait faire cette correction, il faudrait laver avec précaution et avec le moins possible d'eau ammoniacale de façon à être en droit d'admettre que le liquide est saturé de sel. — Caractères du précipité et du résidu, § 74. — Si la dissolution renferme de l'acide pyrophosphorique, le précipité est floconneux et se dissout dans l'eau ammoniacale (*Weber*).

β. *Indirectement*, après une précipitation préalable à l'état de phosphate ammoniacomolybdique, d'après *Sonnenschein* (*) (applicable dans

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, **LIII**, 345.
 PARIS - LILLIAD, Université Lille 1

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). Pour faire la précipitation on emploie la dissolution de molybdate d'ammoniaque dans l'acide azotique préparée d'avance, comme il est indiqué dans l'analyse qualitative. Il faut que le liquide à analyser soit concentré : il peut contenir de l'acide chlorhydrique et de l'acide azotique libre. 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 : 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 on abandonne assez longtemps à la température de 40°. S'il ne se forme pas un nouveau 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 on renouvelle l'essai. La précipitation étant complète, on rassemble le précipité sur un petit filtre, on y fait tomber à l'aide du liquide qui coule les parcelles qui pourraient rester adhérentes aux parois du vase, on lave avec un mélange de 1 partie d'eau et 1 partie de liquide molybdique, qu'on verse par petites portions. On dissout ensuite le précipité sur le filtre avec une dissolution d'ammoniaque, on lave parfaitement le filtre, on neutralise dans le liquide filtré une partie de l'ammoniaque avec de l'acide chlorhydrique (la solution doit rester encore fortement ammoniacale et bien limpide) et l'on précipite par le mélange magnésien (voir α). Résultats exacts.

Comme cette méthode exige l'emploi d'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},1. S'il y avait de l'acide arsénique 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, car on peut l'appliquer à de très-petites

(*) L'acide silicique peut être aussi précipité en jaune par une dissolution d'acide de molybdate d'ammoniaque, surtout en présence de beaucoup de sel ammoniac (W. Knop, 1857). Grundmann, qui a répété les expériences de Knop dans son laboratoire, les a trouvées parfaitement exactes. Le précipité se dissout dans l'ammoniaque. Si après addition 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 magnésium; toutefois il vaut mieux éliminer d'abord l'acide silicique.

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 encoré 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 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 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 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 on achève suivant α.

δ. *Indirectement*, après une précipitation préalable à l'état de *phosphate d'étain*.

aa. D'après *W. Reissig* (*). — On dissout la substance dans l'acide azotique concentré, on ajoute un poids d'étain en feuille 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

(*) *Pogg., Ann.*, LXXVI, 218.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCVIII, 359. 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 les expériences.

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 gr., pesé d'avance, et après avoir étendu d'eau la liqueur de façon à faire environ 900 grammes, 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 replace le ballon sur la balance, on ajoute de l'eau de façon que le contenu pèse 1000 grammes (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 poids total 1000 grammes, 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 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 par un peu d'eau régale le précipité obtenu en aa., bien lavé d'abord par décantation, puis ensuite sur le filtre : ce précipité contient du métastannate et du phosphate d'étain et un peu de phosphate de fer et d'alumine. Sans se préoccuper de la petite quantité de précipité qui ne se dissoudrait pas, on ajoute de l'ammoniaque à saturation, puis un excès de sulfhydrate d'ammoniaque. 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 avec de l'eau contenant du sulfhydrate d'ammoniaque, on le dissout dans l'acide azotique et on réunit la dissolution au liquide séparé des sels 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 le phosphate d'ammoniaque, on précipite directement l'acide phosphorique par la magnésie. — *Girard* regarde 4 à 5 parties

(*) *Compt. rend.*, LII, 468.

d'étain comme suffisantes pour précipiter 1 partie d'acide phosphorique. Les résultats qu'il donne comme exemples sont très-satisfaisants.

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 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 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, aussitôt après la précipitation et quand le liquide est un peu refroidi, on ajoute 2 à 3 gouttes de chloroforme et on agite fortement ou on fait un peu bouillir. — 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, § 93. 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° 98).

d. Dosage à l'état de phosphate basique de fer.

a. On opère absolument comme pour le dosage de l'acide arsénique (§ 127, 4. b.), c'est-à-dire qu'on emploie le procédé de *Berthier*, modifié par *Kobell*.

β. On ajoute au liquide acide contenant l'acide phosphorique un excès d'une dissolution titrée de perchlorure de fer, puis assez d'alcali pour neutraliser la plus grande partie de l'acide libre, enfin de l'acétate de soude en excès et l'on fait bouillir. Si la quantité de perchlorure de fer

(*) C'est *Leconte* qui a le premier indiqué (1855) 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. RIS - LILLIAD - Université Lille 1

est suffisante, le précipité doit être rouge brun. Il est formé de phosphate basique et d'acétate basique de fer, et renferme tout le peroxyde de fer. On filtre bouillant, on lave avec de l'eau bouillante additionnée d'un peu d'acétate d'ammoniaque, on sèche avec soin et on chauffe au rouge, au contact de l'air, dans un creuset de platine (§ 53). Après la calcination on humecte le résidu avec de l'acide azotique concentré, on évapore à une douce chaleur et on chauffe de nouveau au rouge. S'il fallait maintenant prendre le poids du résidu, ce qui n'est généralement pas le cas, il faudrait renouveler cette dernière opération jusqu'à ce que le poids ne change plus. En retranchant de ce poids la quantité de peroxyde de fer contenue dans la solution de perchlorure employée, la différence donnerait l'acide phosphorique. [La méthode est de *Schulze*, mais la modification consistant à employer une dissolution titrée de perchlorure de fer est de *A. Müller (Journ. f. Prakt. Chem., XLVII, 541)* : elle épargne la peine de déterminer la quantité de peroxyde de fer dans le résidu, ce qu'il faudrait faire sans cela d'après le § 113. *3. Way* et *Ogston* ont suivi la même méthode dans leurs analyses de cendres (*Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England, VIII, part. 1.*)].

γ. 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, 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 de façon à enlever tous les azotates alcalins et alcalino-terreux (s'il y avait de la magnésie, il faudrait chauffer avec une solution d'azotate d'ammoniaque), on rassemble le précipité jaune ocreux sur un filtre, on le sèche, on le chauffe au rouge (§ 53), on le pèse et on retranche de son poids celui du peroxyde de fer ajouté.

e. *Dosage à l'état de phosphate basique de magnésie* ($3\text{MgO}, \text{PhO}_3$) 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 on enlève la magnésie qui reste à l'état de chlorure avec l'oxyde de mercure (§ 104. 3. b.). 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.

(*) *Journ. f. prakt. Chem., LXVII, 8.*

(**) *Journ. f. prakt. Chem., LXIII, 440.*

f. Dosage de l'acide phosphorique par les liqueurs titrées.

α. 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 déjà appliquée en 1853 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 *Bædeker*.

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'ammoniaque 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 ferrocyanide 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, $10^{\text{gr}},085$ de phosphate de soude pur, non effleuri, cristallisé, broyé et séché entre deux feuilles de papier à filtre. 50 CC. contiennent $0^{\text{gr}},1$ de PhO^3 .

b. Une dissolution acide d'acétate de soude, préparée en dissolvant 100 grammes d'acétate de soude dans 900 grammes d'eau et ajoutant de l'acide acétique concentré pour faire 1 litre.

c. Une dissolution aqueuse d'acétate d'urane (§ 63. 3.). Elle est faite d'après la solution d'acide phosphorique étendue de façon que 1 CC. précipite $0^{\text{gr}},005$ de PhO^3 . 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 $32^{\text{gr}},5$ de $\text{Ur}^2\text{O}^3, \text{A} + 2\text{Aq.}$ ou à 54 grammes $\text{Ur}^2\text{O}^3, \text{A} + 3\text{Aq.}$; on en établira bien exactement le titre et on étendra d'eau en conséquence.

Pour établir le titre on met 50 CC. de la solution de phosphate de soude (a.) dans un vase à précipité, on ajoute 5 CC. de la solution d'acétate de soude (b.) et 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 CC. 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 brune rougeâtre que l'on peut parfaitement recon-

(*) Analyse de *Pincus* et de *Leconte Neubauer*, Université Lille 1

naître, 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 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 CC. Si l'on n'en avait employé que 18 CC., il faudrait ajouter à la dissolution 2 CC. d'eau pour 18 CC.

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 celui qui a déterminé lui-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 et des 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 CC. de la dissolution d'acétate de soude (b.), on amène le volume à être 50 CC. 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^{sr},005 d'acide phosphorique. — Les résultats sont satisfaisants.

β. Suivant *H. Schwartz* (*), on fait une dissolution aqueuse des phosphates alcalins, ou on dissout les phosphates alcalino-terreux à l'aide d'un peu d'acide azotique, on ajoute un volume connu d'une solution d'azotate de plomb (33^{sr},100 = $\frac{1}{10}$ d'équivalent par litre) de façon qu'il soit en léger excès, on sépare par filtration à travers du papier pas trop poreux le précipité floconneux de phosphate basique de plomb (3PbO, PbO³), on le lave et on dose dans le liquide filtré le reste du plomb par la méthode de *Schwartz*, indiquée en note à la fin de l'ouvrage. Pour chaque centimètre cube de la dissolution de plomb on calcule 0^{sr},004733 d'acide phosphorique (les $\frac{2}{3}$ de 0,0071. — Comme la filtration et le lavage seraient longs, on peut rendre le précipité plus compact en chauffant, donner au mélange un volume déterminé et dans une portion du liquide clair ou filtré, puisée avec une pipette, mesurer

(*) *Zeitschrift f. anal. Chem.*, II, 592.

la quantité de plomb, que l'on calculera sur la totalité. Les analyses citées par l'auteur et celles faites par *F. Mohr* donnent de bons résultats. Si dans la dissolution azotique il y a du peroxyde de fer ou de l'alumine, on en précipite d'abord les phosphates par l'acétate de soude, on en détermine la quantité et au besoin aussi on établit la composition du précipité d'après une des méthodes données au § 135 et enfin dans le liquide filtré on dose le reste de l'acide phosphorique d'après le procédé précédent. — En présence de peu de chlorure il suffit d'étendre fortement la liqueur; — s'il y avait de l'acide sulfurique ou beaucoup de chlorure, l'auteur propose un traitement préalable que je ne saurais recommander.

§ 135.

II. SÉPARATION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE D'AVEC LES BASES.

a. *Alcalis* (voir aussi d. k. et l.).

α. A la dissolution additionnée d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, on ajoute de l'acétate de plomb, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, on sépare par filtration 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 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., ou à l'état de phosphate basique de magnésie, d'après le § 134. e. Les alcalis sont dans la liqueur filtrée à l'état d'azotate ou de chlorure,

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 on précipite 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. α., 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 on opère d'après le § 134. d. — Université Lille 1

c. *De la magnésie* (voir aussi d. h. k. l.).

On précipite l'acide phosphorique d'après le § 134. d. α., et dans le liquide filtré on sépare la magnésie de la baryte d'après le § 154.

d. *De toutes les terres alcalines et des alcalis fixes* (voir aussi § 135. h. k. et l.).

α. On dissout dans le moins possible d'acide azotique, on ajoute un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, on précipite par l'acétate basique de plomb, 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.

β. 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 $5AgO, PhO^3$. 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. α.

Le liquide séparé du phosphate d'argent est débarrassé de l'excès d'argent par l'acide chlorhydrique et on y dose les bases d'après les méthodes connues (*Chancel* (*)). Cette méthode est bonne et commode. (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.)

γ. 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.

δ. On précipite l'acide phosphorique d'après le § 134. d. β. ou γ. 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* (voir surtout aussi le § 135. h. et l.).

α. (Suivant *Otto* et mes propres recherches. La méthode peut s'appliquer encore en présence du peroxyde de fer.) — On dissout dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide azotique, on étend convenablement, on ajoute de l'acide tartrique en quantité notable, puis de l'ammoniaque. S'il y a assez d'acide tartrique, le liquide doit rester limpide. On verse un léger excès d'une dissolution de sulfate de magnésie, additionnée de

(*) *Compt. rend.* XLIX, 997
 PARIS - LELIAD - Université Lille 1

sel ammoniac et d'ammoniaque, on laisse reposer 24 heures sans chauffer dans le vase bien fermé, on filtre, on lave avec de l'ammoniaque étendue, on redissout le précipité dans l'acide chlorhydrique (pour le débarrasser complètement de l'alumine, du peroxyde de fer et du tartrate basique de magnésic), on ajoute très-peu d'acide tartrique et on précipite de nouveau avec l'ammoniaque. On traite ensuite le précipité d'après le § 134. b. α. Pour obtenir l'alumine qui est dans le liquide filtré, on y ajoute assez de carbonate de soude pour décomposer le sel ammoniac qui se trouve dans la liqueur (car en chauffant au rouge de l'alumine dans du sel ammoniac, il y a une perte produite par la volatilisation du chlorure d'aluminium. *II. Rose*), ou bien on ajoute un peu d'azotate de potasse, on évapore à siccité, puis on chauffe le résidu au rouge. On dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique en chauffant et on sépare l'alumine de la magnésie d'après le § 156. Cette méthode ne peut s'appliquer que si les quantités d'alumine, de peroxyde de fer et d'acide libre ne sont pas trop grandes, car autrement il se ferait trop de sel ammoniacal, ce qui nuirait à la précipitation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniacomagnésien. — Elle est, par exemple, très-propre pour l'analyse de la wavelite, mais ne conviendrait guère pour doser l'acide phosphorique dans les terres arables.

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 on maintient pendant une demi-heure au rouge vif. On détrempe la masse calcinée avec de l'eau, on y ajoute du bicarbonate d'ammoniaque 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'ammoniaque. (Si l'on avait filtré avant d'avoir ajouté le bicarbonate d'ammoniaque, un peu d'alumine serait passée dans la dissolution.) Dans le liquide on dose l'acide phosphorique d'après le § 134. b. α., et dans le résidu insoluble on sépare et on dose l'alumine d'après le § 140. Les résultats sont justes.

γ. (Suivant *Fuchs*). — On dissout dans une lessive de potasse et on ajoute une dissolution de silicate de potasse. On étend d'eau la masse gélatineuse qui se forme et on fait bouillir. On sépare par filtration le précipité de silicate d'alumine et de potasse. Tout l'acide phosphorique est dans le liquide filtré. On l'acidule avec de l'acide chlorhydrique et on sépare l'acide silicique de l'acide phosphorique d'après le § 166.

δ. (Suivant *Wackenroder* et mes propres recherches). — On précipite la dissolution pas trop acide avec de l'ammoniaque (en évitant d'en mettre un grand excès) et on y verse du chlorure de baryum, tant qu'il se forme un précipité. On filtre après une longue digestion. Le

précipité, qui renferme toute l'alumine et tout l'acide phosphorique (celui-ci combiné partie à l'alumine, partie à la baryte), est séparé par filtration, un peu lavé et dissous dans le moins possible d'acide chlorhydrique. On sature la solution à chaud avec du carbonate de baryte, on ajoute de l'hydrate de potasse pur en excès, on chauffe, on précipite par le carbonate de soude le peu de baryte qui se trouverait dans le liquide et on filtre. On a alors toute l'alumine en dissolution et tout l'acide phosphorique dans le précipité. — On acidule la dissolution avec de l'acide chlorhydrique, on fait bouillir avec un peu de chlorate de potasse et on précipite d'après le § 105. — On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique, on précipite la baryte avec l'acide sulfurique étendu, on filtre et dans la liqueur on dose l'acide phosphorique en le précipitant avec la solution magnésienne, d'après le § 134. b. α. (*Hermann* a employé une méthode toute semblable dans ses analyses de la gibbsite.)

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 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. On maintient en fusion avec le carbonate de potasse et de soude et on fait bouillir la masse fondue avec de l'eau. Dans le liquide filtré, qui renferme l'acide phosphorique combiné à de la soude, on dose l'acide d'après le § 134. b. α.; le résidu, qui ne peut être complètement débarrassé des alcalis par des lavages, est dissous dans un acide et on y détermine le métal d'après les méthodes connues. — S'il faut appliquer ce procédé à un sel de manganèse, on remplace le carbonate double par le carbonate de soude. On élimine, à l'aide de l'acide sulfhydrique en dissolution, la petite quantité d'acide manganique qui aurait pu passer dans le liquide.

β. On dissout dans l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'acide tartrique, du sel ammoniac, puis de l'ammoniaque et enfin du sulfhydrate d'ammoniaque : on opère dans un ballon qu'on puisse fermer et on abandonne dans un lieu chaud jusqu'à ce que le liquide paraisse d'un jaune bien pur, sans aucune teinte verdâtre; on filtre alors et 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'ammoniaque. On redissout le précipité après lavage et on précipite de nouveau suivant e. α. — Ce procédé est peu convenable pour le sel de nickel.

γ. (Méthode particulière pour la séparation d'avec les oxydes du fer.)

Suivant *R. Arendt* et *W. Knop* (*). — On dissout dans l'acide chlorhydrique de façon toutefois à avoir le moins de volume possible de liquide, on ajoute à la dissolution limpide du protochlorure d'urane (**), jusqu'à ce que le liquide offre une teinte verdâtre nette et qu'une goutte de sulfoyanure de potassium ne produise pas de coloration rouge. On verse de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, puis de l'acétate de peroxyde d'urane et de l'acide acétique libre avec quelques gouttes d'une dissolution d'acétate de protoxyde d'urane (***) . On chauffe à l'ébullition. Tout doit paraître d'un vert bien net et non pas avoir une teinte sale. On laisse *complètement* déposer, on décante à travers un filtre. On fait bouillir le précipité avec de l'eau et du sel ammoniac et on décante de nouveau. Après avoir répété cette opération, on traite le précipité comme il est indiqué au § 134. c. Dans le liquide filtré on sépare le fer de l'urane d'après le § 160 et le § 161, appendice. Les résultats sont bons. L'addition du protochlorure d'urane a pour but de transformer le perchlorure de fer en protochlorure.

δ. (Procédé spécial pour la séparation d'avec les oxydes du fer). On peut, d'après mes propres recherches, séparer l'acide phosphorique des oxydes du fer de la façon suivante. On réduit, si c'est nécessaire, la dissolution avec du sulfite de soude, on ajoute de l'hydrate de potasse pur en excès, on fait bouillir jusqu'à ce que le précipité devienne noir et grenu, on filtre et on lave avec de l'eau bouillante. Le contenu du filtre est de l'oxyde magnétique de fer complètement privé d'acide phosphorique ; dans le liquide filtré on dose l'acide phosphorique d'après le § 134. b. α.

h. Des métaux de 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 sui-

(*) *Chem. Centralbl.*, 1857, 182.

(**) *Préparation du protochlorure d'urane*. On dissout le carbonate double d'urane et d'ammoniaque dans la quantité d'acide chlorhydrique juste nécessaire ; on ajoute quelques gouttes de chlorure de platine et de la tournure fine de cuivre en excès. On chauffe et on laisse bouillir 10 à 15 minutes. Le liquide prend promptement une couleur verte et le perchlorure est réduit à l'état de protochlorure. Pour séparer le protochlorure de cuivre formé, on laisse bouillir jusqu'à ce qu'un essai précipite abondamment par l'eau. On étend alors toute la dissolution, on laisse refroidir, on filtre pour séparer du protochlorure de cuivre, on fait passer un courant d'acide sulhydrique en excès, on sépare le sulfure de cuivre par filtration, on additionne le liquide de sel ammoniac et on le fait bouillir jusqu'à ce que tout l'acide sulhydrique soit éliminé (*R. Arendt* et *W. Knopp*, 1857).

(***) *Préparation de l'acétate de protoxyde d'urane*. On précipite par l'ammoniaque le protochlorure d'urane et on dissout, le mieux à chaud, le précipité dans de l'acide acétique.

vant 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 on opère pour le reste tout à fait comme il est dit au § 135. e. 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 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 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. g. S'il 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. S'il contenait de l'alumine, on peut séparer le fer à l'état d'oxyde magnétique, suivant le § 135. g. δ., et dans le liquide filtré obtenir l'acide phosphorique et l'alumine, d'après le § 135. e. α.; ou bien on peut d'abord employer le dernier procédé pour avoir l'acide phosphorique et chercher ensuite le peroxyde de fer et l'alumine.

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. α. 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 § 135. b.

k. De toutes les bases excepté l'alumine et 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, le liquide séparé du phosphate de protoxyde de mercure par filtration renferme toutes les bases à l'état d'azotate 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 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 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 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 pen-

dant 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, 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 on précipite par l'ammoniaque. (L'alumine n'étant pas décomposée comme le peroxyde de fer par la fusion avec les carbonates alcalins, bien que cependant l'azotate d'alumine, tout comme celui de fer, soit décomposé par la simple évaporation, on ne pourrait pas employer cette méthode en présence de l'alumine.)

1. De toutes les bases sans exception.

On applique le procédé de *Sonnenschein* (§ 134. b. β.) et 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'ammoniaque en suffisant excès et on laisse digérer. Quand la dissolution paraît jaune rougeâtre (et non plus verdâtre), on filtre le liquide qui contient du 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 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. c. 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 ara-

bles, 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. Du reste si le phosphate molybdo-ammoniacal renferme un peu de silicate, cela n'empêcherait pas le dosage exact de l'acide phosphorique (voir § 134. b. β.).

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 on conclurait l'alumine par différence.

§ 136.

2. Acide borique.

I. DOSAGE.

L'acide borique se dose soit *indirectement*, soit sous forme de *fluorure 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, de une à deux fois le poids de la quantité supposée d'acide borique, de carbonate de soude pur préférablement fondu. — 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 on en conclut par différence l'acide borique (*II. Rose*).

b. Si dans la méthode 1. a. on n'emploie pas moins de 1 équivalent et pas 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, outre l'acide borique, il y avait des alcalis, on procéderait de la manière suivante indiquée par *C. Marignac*. — On neutralise la dissolution avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute du chlorure de magnésium et du chlorhydrate d'ammoniaque 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 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 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 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 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 ammoniaco-magnésien. 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 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 (licu exempt d'acide silicique) et on évapore à siccité au bain-marie

(*) *Pogg. Ann.* CVII. 427.

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 $KFl, BoFl^5$ 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 fluoborure 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. 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 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 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.

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

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, C, 82.
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

on ajoute encore quelques gouttes d'acide chlorhydrique et 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 I. 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 traiterait le résidu par de l'alcool et un peu d'acide chlorhydrique, on ajouterait de la lessive de potasse jusqu'à forte réaction alcaline, on distillerait pour enlever l'alcool et on achèverait d'opérer comme il est dit en I. 1. c. ou 2. (*A. Stromeyer*).

b. De presque toutes les autres bases.

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 I. 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 I. 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 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.

c. Des oxydes métalliques du quatrième, cinquième et sixième groupe.

On les précipite par l'acide sulfhydrique, ou par le sulfhydrate d'ammoniaque 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 on y dose l'acide borique d'après I. 1. c. 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 I. 1. a. ou b., après qu'on aura préalablement chassé tout l'acide sulfhydrique par un courant d'acide carbonique.

d. 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 : 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 sulfate. 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 on dose celui-ci sous forme de *carbonate 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 1 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 des 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.

b. Dosage à l'aide de la dissolution de caméléon.

D'après le § 112. 2. a. cc. (page 224) on fixe le titre du caméléon avec l'acide oxalique, on dissout dans 400 ou 500 parties d'eau, ou au besoin d'eau acidulée, la combinaison dans laquelle on veut doser l'acide oxalique et qui ne doit contenir aucune autre substance pouvant agir sur le caméléon : s'il le faut, on ajoute une notable quantité d'acide sulfurique, on chauffe à 60° et on verse goutte à goutte en remuant sans cesse la solution de caméléon jusqu'à ce que la coloration rouge apparaisse (page 225). Comme on a déterminé exactement à combien d'acide oxalique correspondent 100 CC. de caméléon, un calcul simple fera connaître combien d'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

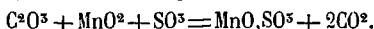
oxalique ou de l'oxalate on ajoute une dissolution de chlorure double d'or et de sodium ou d'or et d'ammonium et on laisse digérer assez longtemps à une température voisine du point d'ébullition, en évitant l'action directe des rayons solaires. On ramasse l'or précipité sur un filtre, on le lave, on sèche, on calcine et on pèse. 1 équivalent d'or (196) correspond à 3 équivalents d'acide oxalique C^2O^3 ($3.36 = 108$).

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 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 § 175 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 § 130. c.).

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).

S'il fallait, dans la même portion de matière, doser à la fois l'acide et les bases, on pourrait opérer d'après 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 une ébullition avec un excès de carbonate de potasse ou de carbonate de soude.

d. On peut décomposer par l'acide sulfhydrique ou le sulfhydrate d'ammoniaque tous les sels du quatrième, cinquième et sixième groupe.

§ 138.

4. Acide fluorhydrique.

I. DOSAGE.

Lorsque l'acide fluorhydrique est libre et en dissolution aqueuse, le mieux est de le doser à l'état de *fluorure de calcium*. On verse du carbonate de soude en suffisant excès, puis du chlorure de calcium 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 le lave, on le sèche, on le calcine d'après le § 53 et on le pèse. — 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.

a. Dans les fluorures solubles.

Si la dissolution a une réaction acide, on y ajoute un excès de carbonate de soude. Si cela 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 mesurer, 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 on cherche le fluor d'après I dans le liquide filtré, et les bases dans le résidu. Dans ce cas il faut en outre, pour toute sécurité, s'assurer 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 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, on calcine et 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 b.

b. Dans les fluorures insolubles.

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 pour chasser tout l'acide sulfurique libre. 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.

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. b. α.

bb. *Un essai donne de la vapeur d'eau à réaction acide.* — En traitant d'abord par l'acide sulfurique, d'après II. b. 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 (exemple

maintenant d'acide fluorhydrique) et 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.

Dans le cinquième chapitre nous reviendrons sur le dosage du fluor en traitant de la séparation du fluor et de l'acide silicique.

QUATRIÈME SECTION DU PREMIER GROUPE DES ACIDES. — *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, on mesure exactement leur volume dans un tube gradué sur le mercure, on introduit dans le tube une boule de potasse hydratée humide fixée à un fil de platine, 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 on continue ainsi 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).

Si la quantité d'acide carbonique est faible, ce procédé ne donne pas de résultats suffisamment exacts. On emploiera, dans ce cas, un des procédés que nous indiquerons à propos de l'analyse de l'air atmosphérique.

b. *Dans une dissolution aqueuse.*

a. *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 CC. de cette dissolution dans un ballon d'environ 300 CC. et pouvant fermer hermétiquement. On prépare ainsi plusieurs ballons. — Il faut maintenant

(*) Le premier est préférable si l'on opère ensuite d'après aa., le dernier si on suit la marche bb.

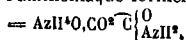
introduire dans ces vases un volume connu de la dissolution d'acide carbonique et cela sans perte de gaz.

Si l'eau est dans un cruchon ou si elle coule par un tuyau, on pèse d'abord le ballon contenant la dissolution ammoniacale avec son obturateur en caoutchouc, on y fait couler avec précaution l'eau à analyser, jusqu'à ce que le vase soit presque rempli (si l'eau est dans un cruchon on fait usage d'un siphon, après avoir refroidi à environ 4°) (*), on ferme aussitôt, on pèse de nouveau et on connaît ainsi la quantité d'eau que renferme chaque ballon. On peut encore mesurer exactement les 50 à 80 CC. de la liqueur ammoniacale, les verser dans le ballon, le remplir d'eau, marquer le niveau du liquide avec un diamant ou une bande de papier, mesurer plus tard le contenu du ballon jusqu'à la marque et en retrancher le volume du réactif ammoniacal : cela donnera le volume de l'eau gazeuse.

Si l'on peut faire arriver l'eau dans une grande pipette, en plongeant celle-ci dans la source de façon que le liquide monte par la partie inférieure, il est plus commode de mesurer le volume par ce moyen. On ne remplit pas la pipette tout à fait jusqu'en haut, mais un peu au-dessus d'un trait marqué à la partie supérieure, on la retire de la source, on en essuie rapidement l'extérieur, on laisse couler de façon que le niveau affleure le trait supérieur et on la vide dans le liquide ammoniacal, puis on ferme aussitôt le vase. On remplit de même plusieurs autres ballons préparés. Si l'on ne connaissait pas d'avance le volume de la pipette jusqu'au trait supérieur, on la jaugerait en laissant couler de l'eau dans un vase gradué. Quand l'eau gazeuse coule dans la liqueur ammoniacale, celle-ci se trouble en général presque aussitôt, mais ce n'est qu'après avoir chauffé pendant 1 1/2 à 2 heures à 100° que tout l'acide carbonique se dépose sous forme de carbonate de chaux ou de baryte (**). (on place les ballons dans un vase rempli d'eau que l'on chauffe à l'ébullition). Cela fait, on laisse le précipité se déposer en empêchant l'accès de l'air, puis on opère suivant l'une des deux méthodes suivantes. — Il faut bien se garder de faire bouillir tumultueusement le contenu des ballons, car le chlorhydrate d'ammoniaque décompose les carbonates alcalino-terreux, il se dégage du carbonate d'ammoniaque et l'analyse est inexacte. — D'autre part il ne suffit pas toujours d'une exposition pendant 1 1/2 à 2 heures dans le bain-marie (qui n'élève la température du liquide qu'à environ 87°) pour décomposer complètement le carbamate d'ammoniaque.

(*) Si l'on versait directement du cruchon dans le ballon, il pourrait arriver facilement dans ce dernier du gaz acide carbonique, outre l'eau contenant le gaz en dissolution.

(**) On explique ce phénomène en admettant que l'acide carbonique et l'ammoniaque forment tout d'abord du carbamate d'ammoniaque $2(\text{AzH}^3, \text{CO}^2)$



aa. *Dosage par analyse en poids.* — On verse rapidement le liquide qui surnage le précipité sur un filtre, le plus possible à l'abri de l'air, on remplit de nouveau le ballon d'eau chaude, 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, on le sèche, on le calcine légèrement et on le pèse (101. 2. a.). Du 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 les cendres à ce dernier. 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 carbonate de soude et 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 jusqu'à ce que le liquide ne trouble plus le sel d'argent. On pose l'entonnoir sur le ballon dans lequel s'est formé le précipité, on perce la pointe du filtre et 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 facilement 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, 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 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 CC. 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 α . 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, tout 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'eau 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.

β . Avec l'hydrate de chaux.

Dans un ballon d'environ 300 CC. on met 2 à 5 grammes de chaux hydratée, bien exempte de carbonate de chaux (*), on ferme avec un

(*) Pour la préparer, on éteint de la chaux récemment calcinée avec de l'eau de façon que l'hydrate semble encore sec et soit pulvérulent. Si en l'essayant par l'acide chlorhydrique on y trouvait encore de l'acide carbonique, on le chaufferait au rouge dans un tube en verre difficilement fusible, en y faisant passer un courant d'air débarrassé d'acide carbonique. On chauffera dans un fourneau à analyses organiques.

bon bouchon en caoutchouc, on tarc ou on pèse exactement, on fait couler l'eau gazeuse, on ferme rapidement et on pèse de nouveau. — Si on peut mesurer l'eau avec une pipette, on se dispensera naturellement de faire les pesées. — On chauffe le contenu du ballon au bain-marie, en soulevant de temps en temps le bouchon, pour faciliter la transformation du carbonate de chaux amorphe en carbonate de chaux cristallisé et on filtre le liquide clair sur un filtre à plis, en ayant soin de ne pas remuer le dépôt et en laissant pour cela ce qu'il faut de liquide. Ensuite, sans plus 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 II. e. — Ce procédé, que je n'emploie que depuis peu de temps, me paraît l'emporter de beaucoup sur celui décrit en α , par sa simplicité, la rapidité d'exécution et l'exactitude des résultats; je crois qu'on devrait lui donner la préférence. — Si l'eau contenait, outre l'acide carbonique, des bicarbonates alcalins, il serait bon d'ajouter avec l'hydrate de chaux une quantité de chlorure de calcium suffisante pour décomposer les carbonates alcalins.

γ . Suivant *Pettenkofer* (*):

Ce procédé simple et rapide consiste à verser dans l'eau à analyser un volume connu d'eau de chaux (ou de baryte, suivant les circonstances), tel que la chaux domine. Après le dépôt complet du carbonate de chaux, on titre avec de l'acide oxalique la quantité de chaux qui reste dans une partie aliquote du liquide, on calcule sur le tout, on a ainsi la différence qui représente la chaux 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 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.

Mais si l'eau contient un carbonate alcalin ou tout autre sel alcalin dont l'acide précipiterait la chaux, il faut d'abord ajouter une dissolution neutre de chlorure de calcium. 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 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,

(*) *Repert. de Recherch. X, 6*
IRIS - LILLIAD - Université Lille, 1

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 mis en liberté.

Il faut, bien entendu, commencer par établir exactement le titre de l'acide oxalique par rapport à l'eau de chaux (*Pettenkofer* dissout, pour faire un litre, 2,8656 gr. d'acide oxalique pur cristallisé ni effleuri, ni humide : la force de ce liquide est donc telle que 1 CC. correspond à 1 milligramme d'acide carbonique). Dans 45 CC. d'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 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 du 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 CC. dans un ballon en verre, on y verse 3 CC. d'une dissolution neutre presque concentrée de chlorure de calcium et 2 CC. d'une solution saturée de sel ammoniac, on ajoute 45 CC. de la solution de chaux 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 CC. On prend avec une pipette deux fois 50 CC. du liquide clair et dans les premiers 50 CC. on dose approximativement la chaux 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 on retranche le résultat du nombre de centimètres cubes nécessaires pour neutraliser 45 CC. d'eau de chaux. La différence est équivalente à la chaux 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. Si la solution gazeuse était concentrée, il vaudrait mieux remplacer l'eau de chaux par l'eau de baryte. Voir le dosage de l'acide carbonique dans l'air atmosphérique.

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 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 l'exsiccateur, on pèse, on place la substance bien desséchée dans le creuset et on pèse de nouveau. On a de cette façon le poids du carbonate et celui du sel de borax. On a soin qu'ils soient 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 chalumeau 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.

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 69 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. 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 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 de 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

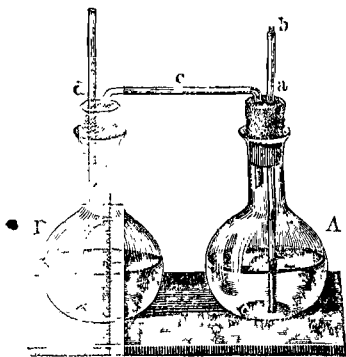


Fig. 69.

d, et on continue 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 des bulles, on débouche l'ouverture *b* et 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 (*). Trois heures après on reporte l'appareil sur la balance et 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 365.

Si les carbonates étaient mélangés de sulfites ou de sulfures, dont l'acide sulfureux ou sullhydrique 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 70.

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

(*) Dans les analyses exactes il est bon, pendant qu'on aspire en *b*, de joindre à *a* un tube à **RISURQUE** de **ADCIU** université Lille 1

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

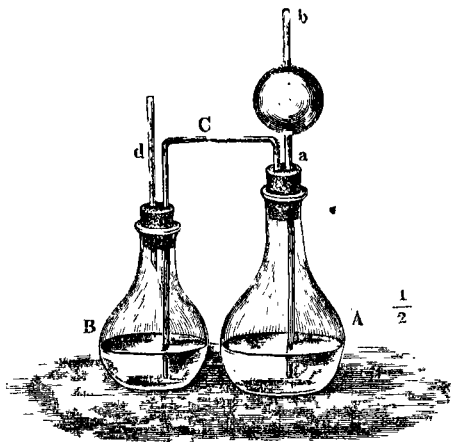


Fig. 70.

verre. Au commencement, la pointe du 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 *aa.*, et après le refroidissement on mesure la perte de poids.

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

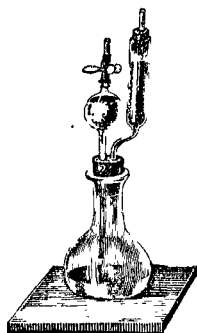


Fig. 71.

— 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 71 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 72. Il est formé de deux parties AB et C; la partie C s'adapte au col *a*, par une partie

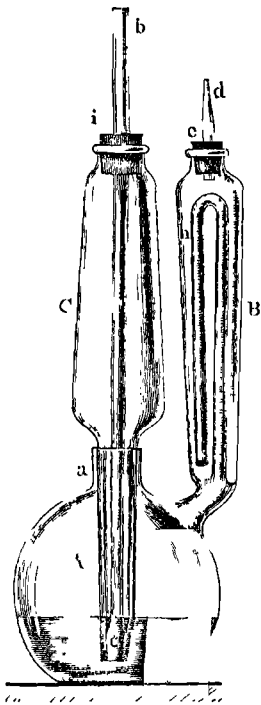


Fig. 72.

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 *i* qui le maintient dans la position convenable. Le dessin suffit pour faire comprendre le reste de la disposition. Le bouchon *e* et le tube *d* doivent fermer hermétiquement. La substance pesée est mise en A, on y ajoute de l'eau et on opère la dissolution 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 on ferme *b* en haut avec une boule de cire ou un bout de tube en caoutchouc avec 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 tra-

versant 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 *c* et on aspire par le tube *d* pour enlever tout l'acide carbonique, puis on pèse.

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 (*).

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 nouvellement 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 75 suffit pour donner une idée de l'appareil tel que je le dispose.

a est un ballon d'environ 300 CC., fermé par un bouchon en caoutchouc percé de deux trous; *bb* est un tube deux fois recourbé, portant en *c* une petite boule et qu'on peut relier, à l'aide d'un tube en caoutchouc, tantôt avec un petit entonnoir en verre *d*, tantôt avec un tube rempli de chaux sodée ou d'hydrate de potasse. Le tube en *f* a sa branche munie d'une boule remplie de chlorure de calcium fondu, tandis que l'autre branche contient de la pierre ponce pénétrée de sulfate de cuivre anhydre (voir page 362). Le petit tube *g* est rempli de fragments de verre, avec 6 à 10 gouttes d'acide sulfurique concentré et le haut de chaque branche contient de petits bouchons d'amiante; le tube *h* est rempli aux 7/8 avec de la chaux sodée en fragments et le dernier huitième de l'extrémité antérieure renferme du chlorure de calcium en petits morceaux; enfin *k* contient dans la branche antérieure de la chaux sodée et dans la branche postérieure, du chlorure de calcium; — *f* sert à retenir la vapeur d'eau et l'acide chlorhydrique, *g* permet d'observer le dégagement du gaz, *h* absorbe complètement l'acide carbonique dans la chaux sodée et empêche, par le chlorure de calcium, le dégagement d'un peu de vapeur d'eau (car la chaux sodée s'échauffe un peu en absorbant l'acide carbonique); *k* est destiné à arrêter la vapeur d'eau extérieure, etc. Les bouchons de *g*, *h* et *k* sont recouverts de cire à cacheter. On voit que c'est l'appareil à absorption indiqué

(*) 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. Prack. Chem.*, LXI, 99), *J. D. Schmidt* (1853), *A. Mayer* (*Journ. f. Prack. Chem.*, LXVII, 65), *Th. Simmler* (*Journ. f. Prack. 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) et d'autres encore.

par *Mulder* et qui est très-convenable ici parce que l'acide carbonique est mélangé avec beaucoup d'air et se dégage quelquefois très-rapidement.

La substance une fois pesée est mise en *a* avec un peu d'eau, on pèse *h* et *g* ensemble, on réunit les parties de l'appareil : on adapte *d* en haut du tube *b* et on verse en *d* quelques gouttes de mercure, destinées

à former en *i* une fermeture. On verse alors dans l'entonnoir de l'acide azotique ou chlorhydrique ordinaire étendu de son volume d'eau et en aspirant légèrement par le tube *l* on fait arriver un peu d'acide dans le ballon *a*. Aussitôt le dégagement d'acide carbonique commence, on juge de sa force par les bulles qui traversent l'acide sulfurique en *g* et, s'il le faut, on peut favoriser la réaction en chauffant légèrement le ballon *a*, qui est posé sur un trépied et une toile métallique. Si le dégagement se ralentit, on le fait recommencer en amenant une nouvelle quantité d'acide dans le ballon. Aussitôt que le sel est tout à fait décomposé, on

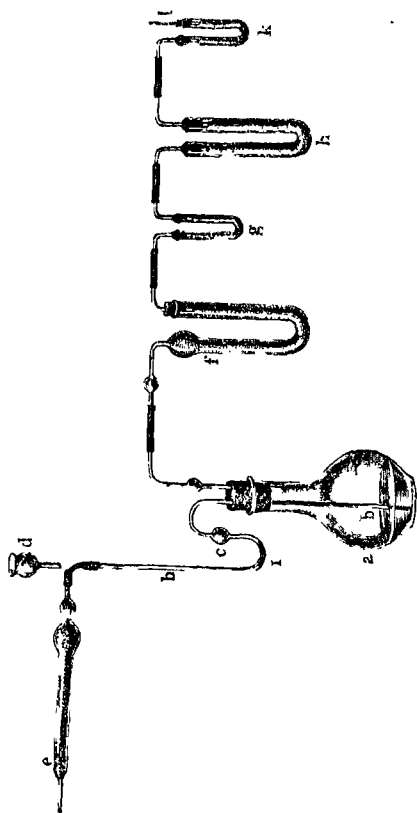


Fig. 75.

remplit plusieurs fois l'entonnoir *d* avec de l'eau chaude que l'on fait arriver dans *a*, pour entraîner dans le ballon la petite quantité d'acide chlorhydrique qui est en *c* et qui aurait pu absorber de l'acide carbonique. Cela fait on substitue à l'entonnoir *d* le petit tube *e*, on porte *a* à une légère ébullition, que l'on maintient jusqu'à ce que le

tube *f* commence à s'échauffer, et en aspirant par *l* on fait arriver de l'air, dont le volume soit environ six fois le volume total de l'appareil. Le mieux, et le plus commode, est de produire le courant d'air à l'aide d'un aspirateur qu'on peut monter facilement avec un flacon et un siphon. Aussitôt après on sépare *a* de *f*, on laisse refroidir *h* complètement, on démonte l'appareil et on pèse *g* avec *h*. L'augmentation de poids donne exactement le poids d'acide carbonique du carbonate. — L'accord et la rigueur des résultats ne laissent rien à désirer. Quant aux bases, elles sont en dissolution à l'état de chlorures ou d'azotates, sans que l'opération ait ajouté la moindre matière étrangère.

Après qu'on s'est servi de l'appareil on ferme le petit tube *g* aux deux bouts et il peut se conserver longtemps sans être hors d'usage. On peut aussi employer le tube *h* pour une nouvelle analyse sans avoir à le remplir de nouveau. Quand on s'en servira pour une seconde fois, on fera bien par précaution de le relier à un tube semblable pesé. Rarement ce dernier augmentera de poids et on pourra alors prendre le premier une troisième fois. Si dans la troisième opération le poids du second tube a augmenté, on laissera le premier de côté dans une quatrième analyse, on ne prendra plus que le second et ainsi de suite.

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 carbonique 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, exempt d'acide carbonique; on opère comme il est dit au § 139. I. *b. z.* et on achève suivant le § 139. *b. z. 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 carbonique, 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 *Pettenkofer* (§ 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.

g. Dosage de l'acide carbonique par les mesures volumétriques (suivant C. Scheibler).

Ce procédé peut s'appliquer à tous les sels décomposables par l'acide chlorhydrique, sans qu'il soit nécessaire de chauffer. Il se recommande par la rapidité avec laquelle l'opération se fait et par la rigueur des ré-

sulfats, mais il exige un appareil spécial. — On en fait un fréquent usage pour doser le carbonate de chaux dans le noir animal; nous y reviendrons dans le chapitre des spécialités.

§ 1-10.

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 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.

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.

Le composé, réduit en poudre aussi fine que possible et séché à 100° (et non pas à une température plus élevée), 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 résolus qu'après une longue digestion.

Quand la décomposition est complète, on évapore le tout à siccité au bain-marie et 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 vapeur acide. — 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 du fil métallique 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 bien 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 de l'eau chaude, 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 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. — 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.

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 porte à l'ébullition dans une capsule en argent ou en platine, et même aussi en bonne porcelaine, une dissolution assez concentrée de carbonate de soude pur, puis on y met un essai de la silice. Si celle-ci est pure, elle donne une dissolution parfaitement limpide.

S'il y a un résidu, on pèse le reste de la silice pour traiter le mélange 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 on chauffe au rouge : les bases mélangées à la silice restent dans la capsule à l'état de sulfates avec l'acide titanique, s'il y en a (*Berzélius*).

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 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 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 pertes 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. 16*, page 25. *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 son poids d'eau, puis peu à peu de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique, suivant les circonstances ; on couvre le vase avec une lame 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 pour 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 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 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 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 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 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 assez fortement pulvérisée et qu'elle est exempte de baryte, de strontiane (et de plomb). — Dans la liqueur (ou plus généralement dans les dissolutions réunies), 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^e chapitre.

Cette méthode qui est la plus convenable est due à *Berzelius*. 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.

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 CC. d'eau additionnés de 7 CC. d'acide chlorhydrique à 25 pour 100, et 5 1/2 CC. d'acide fluorhydrique. On ajoute alors 4 CC. d'acide sulfurique et on sépare par filtration du sulfate

de baryte, 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 elles-mêmes sont attaqués fortement par l'acide.

Comme on ne dose l'acide silicique que par la perte du 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 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 d'un 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 lute les jointures avec un lut gypseux et 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 on chauffera 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 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.

(*) *Journ. f. Pract. Chem.*, LXXXI, 408.

(**) *Ann. Pogg.*, XLV, 134.

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 *Sefstræm*, 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, et 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 on prend de 4 à 6 gr. 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 *Sefstræm*, dans un autre creuset d'argile réfractaire en remplissant l'intervalle de magnésie. Il faut laisser le creuset au moins un quart d'heure au feu.

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 creuset 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.

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 ajoute de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique, et 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 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 (3. bb).

Dans ces derniers temps, M. *Deville* a fait la remarque que la proportion de carbonate de baryte qu'on emploie (4 à 6 parties) est bien plus grande qu'il ne faut. Suivant lui, 1 partie d'orthoclase avec 0,8 de carbonate de baryte fond universellement en une masse vitreuse, transpa-

rente, décomposable par les acides. Quand on prend trop de carbonate de baryte, il se volatilise une quantité notable de potasse, chassée par la baryte caustique qui se forme. — *Schmidt* recommande de prendre pour 1 partie de silicate, 3 à 4 parties de carbonate de baryte et 2 parties de chlorure de baryum.

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* recommande de fondre 1 partie de silicate en poudre avec 0,5 à 0,8 parties de carbonate de chaux (ce qui ne m'a pas réussi avec beaucoup de silicates), de même que *L. Schmidt* conseille de chauffer au rouge vif pendant 30 à 40 minutes 1 partie de silicate en poudre avec 5 ou 6 parties de carbonate de chaux et 0,5 à 0,75 parties de sel ammoniac. Suivant ce dernier, lorsqu'il n'y a pas d'acide borique les alcalis passent complètement dans la dissolution aqueuse : on fait bouillir la masse fondue 2 ou 3 heures avec de l'eau, en remplaçant celle qui s'en va par évaporation, puis on fond une seconde fois le résidu avec son demi-poids de sel ammoniac, et on fait de nouveau bouillir. — Cela a été confirmé par *J. Tipp*.

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 on chauffe dans le tube en fer forgé 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 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.

(*) *Journ. f. Pract. Chem*, LXXVI, 108, et LXXXIII, 455.

DEUXIÈME GROUPE.

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 on calcine le chlorure d'argent. Voir au § 115. 1. a. α . 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 le chlore. — Ordinairement lorsqu'il n'y a que peu de chlorure d'argent, on ramasse le précipité sur un filtre, voir § 115. 1. a. β . — On peut aussi réunir les deux méthodes: on lave la plus grande partie du précipité par décantation, on sèche dans un creuset en porcelaine et on calcine: d'autre part on reçoit sur un filtre le liquide décanté pour être certain qu'on ne perd pas de parcelles de chlorure d'argent. — Après la dessiccation on brûle le filtre sur le couvercle renversé du creuset, on traite les cendres par quelques gouttes d'acide azotique, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, on évapore, on calcine légèrement, on pose le couvercle sur le creuset dans lequel on a chauffé le chlorure presque au commencement de la fusion, on chauffe encore un peu, on laisse refroidir sous l'exsiccateur et on pèse.

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

(*) Voir § 211, 5. et § 212, 1. et 2. pour le dosage volumétrique de l'acide chlorhydrique libre.

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.

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 CC. d'eau distillée, on filtre la dissolution si c'est nécessaire, et on la mélange bien par agitation.

On pèse successivement quatre essais de $0^{\text{r}},10$ à $0^{\text{r}},18$ 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 CC. d'eau et 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 on calcule combien il aurait fallu de solution d'argent pour $1/10$ d'équivalent de chlorure de sodium ou pour $5^{\text{r}},846$. Soit, par exemple, que pour $0^{\text{r}},110$ de chlorure de sodium il ait fallu 18,7 CC. de solution d'argent, on posera la proportion $0,110 : 18,7 = 5,846 : x$ d'où $x = 993,8$ CC.

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 5,846 NaCl, 995,0 et 993,0 CC.; on prend la moyenne 993,9 des trois nombres et on sait que c'est à cette quantité de la solution d'argent qu'il faut ajouter 6,1 CC. d'eau pour compléter le titre normal, c'est-à-dire tel que 1000 CC. correspondent à 1/10 équivalent de chlorure de sodium. Au lieu de 993,9 CC., si l'on en prend 1000, il faudrait ajouter 6,14 CC. 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 6,14 CC. d'eau et on agite après avoir fermé avec un bouchon en caoutchouc.

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 on fait agir le sel d'argent sur la quatrième portion de sel pesée. Alors les centimètres cubes d'argent employés, multipliés par 0,005846 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 CC. de la solution d'argent correspondent à 5^{es},646 HCl, — 5,546 chlore, — 5,846 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 CC. d'une solution de chlorure de sodium équivalente à celle d'argent, qui par conséquent devrait renfermer 5^{es},846 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 CC. 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 à la quantité de 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 CC. 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 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.

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.

(*) *Ann. des Mines*, X, 85.

(**) *Ann. d. Chim. Phys.* LXXXV, 297.

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 CC. — 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 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 CC. d'eau à 20 CC. 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 CC. de la dissolution de chlorure de sodium que l'on verse dans un petit vase à précipité et on y ajoute 3 CC. d'une solution de 4 grammes d'urée dans 100 CC. d'eau.

On verse goutte à goutte dans ces 10 CC., 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 CC. de la dissolution de sel marin = 0^{gr},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 CC. représente 0,010 de chlorure de sodium.

ee. Si la liqueur d'essai doit servir pour des dissolutions contenant beaucoup de sels étrangers ou de l'urée en excès, non-seulement on ajoute 3 CC. de solution d'urée aux 10 CC. de la dissolution de chlorure de sodium, avant de verser l'azotate de mercure, mais encore 5 CC. d'une solution de sel de Glauber saturée à froid (**). Résultats exacts.

(*) 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.

(**) Le motif de cette addition est que l'azotate de bioxyde de mercure et

Si l'on avait une dissolution de sel marin contenant $\frac{1}{10}$ d'équivalent = $5^{\text{re}},846$ par litre, on pourrait bien entendu s'en servir pour fixer le titre de l'azotate de mercure.

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 245).

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.

Toutefois ce procédé doit subir des modifications avec le bichlorure d'étain et celui de mercure, avec les chlorures d'antimoine et avec le chlorure vert de chrome.

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 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. *Læventhal*, 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 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.

l'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.

(*) Journ. *FRSCKA CHEM. LXXIV*, Université Lille 1

b. *Dans les chlorures insolubles.*

α. *Dans les chlorures solubles dans l'acide azotique.* — On les dissout à froid dans cet acide et 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 (§ 132. 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 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 de chlorure.

d. Dans beaucoup de chlorures métalliques (par exemple ceux du premier et du deuxième groupe) on peut doser le chlore indirectement en transformant la base en sulfate par éaporation 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'iodeure de potassium (suivant Bunsen). — On introduit le chlore, soit gazeux, soit en dissolution aqueuse, dans un excès d'une

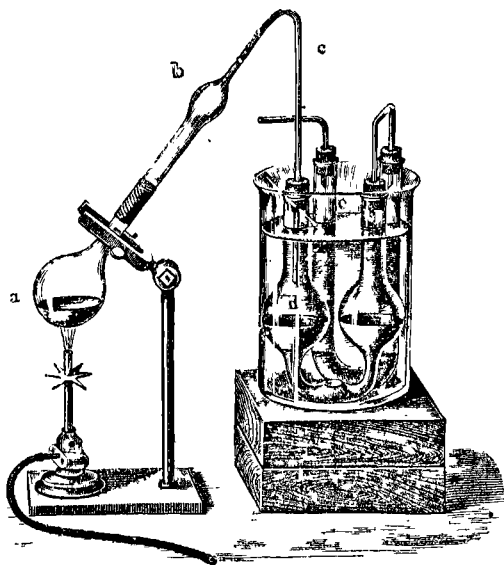


Fig. 71.

dissolution d'iodeure de potassium dans de l'eau. Chaque équivalent de chlore met 1 équivalent d'iode en liberté. En dosant donc ce dernier, soit avec l'hyposulfite de soude, soit par un des procédés décrits dans

(* Voir aussi dans le chapitre des spécialités la chlorométrie, §§ 224 à 228.

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'iodure de potassium (1 d'iodure sur 10 d'eau). On reconnaît qu'il y a assez d'iodure à ce que la liqueur brune doit rester limpide. — Si le chlore se dégage à l'état gazeux, on pourra faire usage de l'appareil décrit au § 130. d. β., ou du suivant (*fig. 74*, p. 585), qui est surtout fort commode si le chloré n'est pas pur, mais mélangé à d'autres gaz.

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 on titre avec l'hyposulfite de soude (§ 146. 5.).

2. Méthode 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 finé 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 acidule avec de l'acide azotique, et on pré-

(*) *Ann. d. Chim. et Phys.* XXXIX, p. 119.

cipite 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.

§ 143.

2. Acide bromhydrique.

I. DOSAGE.

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 on opère en tout comme pour l'acide chlorhydrique, § 141. Caractères du bromure d'argent, § 94. 2. — Résultats tout à fait exacts.

Les méthodes suivantes servent à doser de petites quantités de brome et sont aussi applicables en présence des chlorures métalliques.

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

(*) Si l'on verse directement du nitrate d'argent dans de l'eau de chlore, on n'obtient que les $\frac{5}{6}$ du chlore à l'état de chlorure d'argent : $6Cl + 6AgO = 5AgCl + AgOClO^e$ (*H. Rose, Wellzien, Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCI, 45). 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 (*Schönbein, Journ. f. Pract. Chem.*, LXXXIV, 386).

(**) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXV, 140.

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 employer environ 100 CC. 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 vaporise 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 on fait le dosage.

c. *Avec de l'eau de chlore à chaud, suivant Figuier (*)*. — 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 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 reverse 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 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.

(*) *Ann. de physique et de chimie*, XXXIII, 505. Cette méthode se recommande pour l'analyse des eaux-mères.

d. *Méthode colorimétrique de Heine* (*). — On met le brome en liberté au moyen du chlore, on le reprend par l'éther et 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^{er},02 de brome dans 60 gram., il préparait 10 liqueurs d'essai contenant de 0^{er},002 à 0^{er},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 trois liqueurs d'essai pour chaque proportion et choisissait celle qui paraissait la plus foncée.) — On prend maintenant 60 CC. 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. — Il me semble qu'on pourrait remplacer avec avantage l'éther par le chloroforme ou le sulfure de carbone.

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.

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. 3). Voir au § 142. 1. la façon la plus convenable de faire agir le brome sur l'iodure de potassium. — Cette méthode est simple et exacte; cela rend inutile la méthode de *William* qui repose sur ce que 1 équiva-

(*) *Journ. f. Pract. Chem.*, XXXVI, 184. A recommander pour le dosage du brome dans les eaux-mères.

(**) *Journ. f. pract. Chem.*, VI.V, 269.

lent d'essence de térébenthine absorbe 1 équivalent de brome qu'elle décolore.

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 la fin du § 142.)

§ 145.

5. Acide iodhydrique.

I. DOSAGE.

a. *A l'état d'iodure d'argent, analyse en poids.* — Si l'on a de l'acide iodhydrique dans une dissolution exempte d'acide chlorhydrique ou d'acide bromhydrique, on précipite par l'azotate d'argent et on opère exactement comme pour l'acide chlorhydrique (§ 141.). Caractères de l'iodure d'argent, § 94. 5. Résultats parfaitement exacts.

b. *A l'état d'iodure de palladium, analyse en poids.* — Cette méthode, due à *Lassaigne*, est fort commode et surtout fort convenable pour séparer l'acide iodhydrique des acides chlorhydrique et bromhydrique. Dans la liqueur acidulée avec de l'acide chlorhydrique on verse du chlorure de palladium tant qu'il se forme un précipité, on laisse reposer de 24 à 48 heures dans un lieu chaud, on recueille sur un filtre pesé le précipité noir brun, on le lave à l'eau chaude et on le sèche à une température comprise entre 70 et 80° jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de changement de poids. On peut hâter la dessiccation en déplaçant l'eau dans le précipité avec de l'alcool, puis celui-ci avec de l'éther. — Caractères du précipité, § 94. 5. Lorsqu'on dessèche avec précaution, les résultats sont satisfaisants : mais si l'on chauffe presque à 100°, le précipité répand l'odeur de l'iode et on a une légère perte.

Au lieu de sécher l'iodure de palladium et de le peser tel quel, on peut le calciner dans un creuset de porcelaine ou de platine (celui-ci n'est pas attaqué pendant l'opération) et calculer la quantité d'iode d'après le poids du résidu de palladium métallique (*H. Rose*).

c. *Avec le chlorure de palladium, volumétriquement.* — *Kersting* (*) a fondé un procédé volumétrique de dosage de l'iode sur la précipitation de ce métalloïde par le chlorure de palladium. Il faut pour cela :

α. *Une dissolution pure d'iodure de potassium* renfermant exactement 1/1000 d'iode. Pour l'obtenir on dissout dans de l'eau 1^{re},308 d'iodure de potassium calciné, de façon à faire 1 litre.

β. *Une dissolution acide de chlorure de palladium* contenant 1/2570 de palladium. On dissout à chaud 1 partie de palladium dans de l'eau régale, on évapore à siccité à 100°, on ajoute 50 parties d'acide chlor-

(*) *Ann. d. Chim. et de Phys.* - LXXXVII, 23

hydrique concentré et 2000 parties d'eau et on laisse déposer. On détermine ensuite le titre exact avec la dissolution d'iodure de potassium, comme nous allons le dire plus bas.

γ. *La dissolution d'iodure à essayer.* — Si c'est possible, on dissout l'iodure dans de l'eau, on dose à peu près l'iode comme nous l'indiquerons, on étend le reste du liquide de façon qu'il renferme environ 1 000 d'iode, puis on titre exactement (Voir plus bas).

Si la combinaison d'iode est insoluble dans l'eau ou si, à cause de certaines matières étrangères, on n'en peut pas opérer directement la dissolution, on distille avec de l'acide sulfurique concentré dans une cornue en verre à col relevé, jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des vapeurs d'acide sulfurique. Pour 20 à 100 CC. de liquide on emploiera 20 CC. d'acide sulfurique anglais (exempt d'iode). Si le produit de la distillation contenait de l'iode libre avec de l'acide iodhydrique, on ajouterait 1 ou 2 gouttes d'empois clair d'amidon (*), puis de la dissolution aqueuse d'acide sulfureux juste ce qu'il en faut pour faire disparaître la couleur bleue. S'il y avait dans le liquide distillé de l'acide sulfureux (comme cela arrive quand on distille avec de l'acide sulfurique de l'urine iodurée), on ajouterait 1 ou 2 gouttes d'amidon, puis avec précaution une dissolution de chlorure de chaux, jusqu'à ce que la couleur bleue apparaisse et on ferait de nouveau disparaître celle-ci avec 1 ou 2 gouttes d'acide sulfureux en dissolution aqueuse faible. — Si la liqueur contenait trop d'acide libre, on le saturerait en partie avec de la lessive de soude.

Manière d'opérer. — On met 10 CC. de la dissolution de palladium dans une fiole à médecine en verre blanc de 100 à 200 CC. de capacité, on étend un peu d'eau, on ferme à demi avec un bouchon et on place la fiole dans un vase plein d'eau de 60 à 100°. — Avec la burette on verse de la dissolution d'iodure, on agite et on chauffe quelques secondes. On prend dans deux tubes à essai un peu du liquide devenu clair, de façon à remplir environ 4 centimètres. En versant dans l'un goutte à goutte un peu de la solution d'iodure de potassium, on peut facilement, par comparaison avec l'autre, voir si la liqueur brunit. On ajoute dans ce cas de nouveau de l'iodure de potassium dans la fiole à médecine, on y verse les essais, on opère comme plus haut, après avoir agité et laissé déposer et on continue jusqu'à ce qu'une nouvelle addition d'iodure de potassium ne produise plus de coloration. A la fin on filtre une portion de la liqueur qui ne doit se colorer en brun ni par l'iodure de potassium, ni par le chlorure de palladium : l'opération alors est terminée. — On voit facilement que si l'on avait trop versé d'iodure de potassium on n'aurait qu'à ajouter 1 CC. de la solution de palladium.

Pour déterminer tout d'abord la proportion exacte de palladium dans

(*) *Kersting* le prépare en faisant bouillir 1 partie d'amidon, 1/10 partie d'acide sulfurique anglais et 24 parties d'eau.

la dissolution, on opère exactement de la même manière. — Pour 100 CC. de la dissolution d'iodure de potassium (contenant 0,100 d'iode) il faut compter 0^{sr},0417 de palladium.

Suivant les expériences de *Kersting*, les corps suivants sont sans influence sur les résultats : acide chlorhydrique étendu, acide sulfurique, acide phosphorique, acide azotique, acide acétique, les sels neutres formés par ces acides avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, le chlorure de calcium, le chlorure de zinc, l'acétate de plomb, le sucre, l'acide urique, le produit de la distillation de l'urine avec l'acide sulfurique, l'alcool, l'éther, l'empois d'amidon, l'essence de citron et le bromure de sodium en présence de l'acide acétique libre. — Les substances qui au contraire empêchent la réaction sont : le bromure de sodium en présence des acides minéraux libres, surtout à chaud, les alcalis libres, le chlore libre, le brome, l'iode, le cyanogène, beaucoup d'acide azotique à chaud, l'acide sulfureux. Ces corps dissolvent l'iodure de palladium et par conséquent empêchent la précipitation.

Cette méthode a été essayée dans mon laboratoire et a fourni de bons résultats (*).

d. *Avec l'eau de chlore et le chloroforme*, suivant *A. et F. Dupré*. — Le principe de la méthode est le même que celui appliqué déjà par *Golfier-Besseyre*, savoir : si on ajoute à un iodure métallique de l'eau de chlore (ou une solution d'hypochlorite de soude), le premier équivalent de chlore met l'iode en liberté, puis ensuite avec cinq nouveaux équivalents de chlore l'iode se change en pentachlorure. Seulement, tandis que *Golfier-Besseyre* emploie l'amidon pour reconnaître la fin de l'opération, *A. et F. Dupré* se servent avec plus d'avantage du chloroforme ou du sulfure de carbone, qui sont colorés fortement en violet par l'iode libre ou par toutes les combinaisons de chlore et d'iode qui renferment moins de 5 équivalents de chlore. — Pour arriver au résultat on peut suivre deux voies différentes.

α. A quelques litres d'eau on ajoute un peu d'eau de chlore et on détermine dans le liquide la quantité de chlore d'après le § 142.

On verse le liquide à essayer dans un flacon à l'émeri (en quantité telle qu'il n'y ait pas plus de 10 milligrammes d'iode), on y ajoute quelques grammes de chloroforme pur ou de sulfure de carbone (bien exempt de soufre et d'acide sulfhydrique), on laisse couler goutte à goutte en agitant chaque fois fortement de la dissolution de chlore titrée, jusqu'à ce que la coloration violette du chloroforme ou du sulfure de carbone disparaisse, ce qu'on peut facilement saisir 6 équivalents de chlore correspondent à 1 équivalent d'iode. — La méthode est encore plus simple si l'on fait agir d'abord l'eau de chlore sur une quantité connue d'iodure de potassium (10 CC. d'une dissolution contenant 0^{sr},001 d'iode

(*) *Schwartz*, *Repts. Lab. Acad. Chim. France*, t. 1853, p. 114.

par centimètre cube), puis ensuite sur le liquide dans lequel on veut doser l'iodure métallique. Les deux quantités connues d'eau de chlore sont entre elles comme les deux quantités d'iode, dont une est connue.

Si la proportion d'iode était suffisante pour colorer le liquide lui-même, il vaudrait mieux n'ajouter le chloroforme ou le sulfure de carbone que lorsque, par une nouvelle addition de chlore, on aurait déjà fait pre-que disparaître la couleur.

On comprend qu'on ne pourra employer ce procédé qu'autant qu'il n'y aura pas d'autres substances que l'iode capables d'agir sur le chlore ou sur l'iode libre : il ne faut pas non plus qu'il y ait de matières organiques. S'il y avait de ces substances, comme cela est fréquent dans les eaux mères, on ferait plutôt usage du procédé β .

β . On verse dans le liquide où l'on veut doser l'iode de l'eau de chlore étendue, d'une force quelconque, jusqu'à ce que se produise la décoloration du chloroforme ou du sulfure de carbone qu'on aura dû mettre préalablement. A ce moment tout l'iode est à l'état de ICl^3 . On ajoute alors un léger excès d'iodure de potassium et pour chaque équivalent de ICl^3 , on a 6 équivalents d'iode mis en liberté et qui restent en dissolution dans l'iodure de potassium. On dose cet iode au moyen de l'hyposulfite de soude ou de l'acide sulfureux d'après le § 146, on divise le résultat par 6 et on a la quantité cherchée d'iode.

Voir au § 169 la modification à faire subir à la méthode de Dupré, dans le cas où il y aurait des bromures métalliques.

Ce procédé est surtout fort convenable pour doser de très-petites quantités d'iode. Les résultats des analyses de contrôle de A. et F. Dupré sont on ne peut pas plus satisfaisants.

c. *Par distillation avec du perchlorure de fer*, d'après Duflos. — Si l'on chauffe de l'acide iodhydrique ou un iodure 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 ($\text{Fe}^2\text{Cl}^7 + \text{I} = 2\text{FeCl} + \text{HCl} + \text{I}$). On reçoit l'iode dans une dissolution d'iodure de potassium (fig. 75) 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.

f. *Par décomposition au moyen de l'acide hypoazotique*. — Voir la séparation de l'iode et du chlore, § 169.

H. SÉPARATION DE L'IODE D'AVEC LES MÉTAUX.

Les iodures métalliques sont analysés 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 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.

Quant aux sels insolubles dans l'eau, nous dirons ici qu'il vaut mieux les décomposer par ébullition avec la lessive de potasse ou de soude que par l'acide azotique, parce que dans ce dernier cas on mettrait de l'iode en liberté. Cela s'applique surtout aux iodures de cuivre et de palladium. — Dans les iodures solubles, on peut précipiter l'iode à l'état d'iodure de palladium. Enfin dans presque tous les cas on pourra, dans une portion de la substance, doser les bases en la chauffant avec de l'acide sulfurique concentré et, dans une seconde portion, déterminer l'iode en employant le méthode I. e. — L'iodure de mercure se décomposera très-bien par distillation avec 8 à 10 parties d'un mélange de 1 partie de cyanure de potassium et 2 parties de chaux anhydre. Appareil, *fig.* 65; *ab.* sera rempli avec de la magnésite (*H. Rose* (*)).

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 procédés proposés pour doser l'iode libre, nous indiquerons ci-dessous les trois plus importants. Je donne, avec *F. Mohr*, la préférence au dernier, qui n'est qu'une combinaison des deux premiers, non pas parce qu'il est plus rigoureux que celui de *Bunsen*, mais parce que, à égalité d'exactitude, il est plus rapide et plus commode.

1. Procédé de *Bunsen* (**).

a. Principe.

α. En présence de l'eau, l'iode et l'acide sulfureux se transforment naturellement en acide sulfurique et acide iodhydrique ($I + H_2O + SO_2 = HI + H_2SO_4$); d'autre part l'acide sulfurique et l'acide iodhydrique se transforment aussi en iode, acide sulfureux et eau. C'est le degré de

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 1.

(**) *Ann. d. Chem. u. Phys.*, LXXXV, 265. Lille 1

concentration qui fait que l'une ou l'autre de ces deux réactions prend le dessus. Par des expériences exactes, *Bunsen* a établi d'une façon certaine que c'est toujours la première réaction qui se produit quand l'iode est en contact avec une dissolution aqueuse d'acide sulfureux qui ne renferme pas plus de 0,04, à 0,05 pour 100 en poids d'acide libre : dans ce cas 1 équivalent d'iode oxyde juste 1 équivalent d'acide sulfureux.

β. D'après cela, si à une quantité inconnue d'iode dissous dans de l'iodure de potassium on ajoute un excès d'une dissolution convenablement étendue d'acide sulfureux d'une force connue, et si on mesure la quantité d'acide non oxydé, la différence fera connaître ce que l'iode a transformé en acide sulfurique et on saura par suite le poids d'iode.

γ. On mesure la quantité d'acide sulfureux que renferme la dissolution, en en faisant agir une portion sur un poids connu d'iode.

b. Réactifs nécessaires.

Il faut les liquides suivants :

α. *Une dissolution d'iode* d'un titre connu. — Pour la préparer, on pèse 5 grammes d'iode le plus pur possible, desséché sous l'exsiccateur avec de l'acide sulfurique ou du chlorure de calcium : on les dissout dans un flacon jaugé d'un litre au moyen d'une dissolution concentrée d'iodure de potassium pur (celle-ci doit être parfaitement incolore et ne doit pas offrir la moindre teinte brune par addition d'acide chlorhydrique exempt de fer, ou d'acide sulfurique étendu), on étend d'eau jusqu'à la marque de jaugeage et on agite pour bien mélanger le tout. — Chaque centimètre cube de cette liqueur renferme, d'après cela, 0^{re},005 d'iode. — Toutefois, comme l'iode renferme presque toujours des traces de chlore et que celui-ci, tout en agissant chimiquement comme l'iode, a cependant un autre équivalent, il faut encore essayer la dissolution pour savoir au juste à combien d'iode pur par centimètre cube équivaut son action chimique. Nous reviendrons sur cette question en c. β.

β. *Une dissolution d'acide sulfureux*. — On sature complètement d'acide sulfureux de l'eau distillée à la température ordinaire, on en remplit un flacon que l'on ferme et que l'on renverse dans de l'eau. On ajoute 55 à 40 CC. de cette dissolution à 5000 CC. d'eau.

γ. *Une dissolution d'iodure de potassium*. — On dissout 1 partie en poids d'iodure de potassium pur (exempt d'acide iodique) dans environ 10 parties d'eau. La solution ne doit pas se colorer en brun immédiatement après addition d'acide sulfurique étendu ou d'acide chlorhydrique.

δ. *De l'empois d'amidon*. — On le fait avec de l'amidon bien pur ; il faut qu'il soit étendu (1 partie d'amidon pour 100 d'eau) et parfaitement clair.

c. Dosages préliminaires.

a. Fixation du rapport entre la dissolution d'iode et celle d'acide sulfureux.

Avec la pipette, on prend 50 CC. de la dissolution étendue d'acide sulfureux, on les verse dans un ballon, on y ajoute 3 ou 4 CC. d'empois et avec la burette on y fait couler de la dissolution d'iode jusqu'à ce qu'une goutte produise une coloration bleue permanente.

S'il a fallu 12,5 CC. d'iode pour ces 50 CC. d'acide sulfureux, le rapport 12,5 : 50 indique d'une façon approchée, il est vrai, mais pas tout à fait exacte la relation entre l'iode et l'acide sulfureux. On fait un second essai, en versant d'abord environ 24 CC. de la solution d'iode dans un ballon, on y ajoute 100 CC. d'acide sulfureux, ce qui fait disparaître la coloration jaune, puis 3 à 4 CC. d'empois et enfin on verse avec précaution la dissolution d'iode goutte à goutte jusqu'à coloration bleue permanente, en ayant soin d'imprimer au liquide un mouvement giratoire. En prenant la somme des deux quantités d'iode, on connaît la force relative des deux dissolutions avec une grande exactitude. — Ce qui fait que cette seconde manière d'opérer est plus exacte que la première c'est qu'en mettant immédiatement la dissolution d'acide sulfureux en contact avec l'iode, on évite toute perte par évaporation et toute erreur provenant de l'action de l'air.

Nous supposerons que 100 CC. d'acide sulfureux correspondent à 26 CC. d'iode.

Cette opération doit précéder chaque série d'analyses, car le titre de la dissolution d'acide sulfureux change par suite de l'action oxydante de l'air (*).

β. Détermination exacte de la quantité d'iode en dissolution (ou plus exactement : fixation de la richesse des dissolutions exprimée en poids d'iode).

La détermination exacte du poids d'iode contenu dans la solution est le fondement de la méthode et de celle exposée au § 146. 3.; il faut donc faire cette opération avec le plus de soin possible. Parmi les différents moyens qu'on peut employer, les plus directs sont ceux dans lesquels on compare la dissolution d'iode de force inconnue avec une dissolution d'acide sulfureux que l'on a fait agir sur une dissolution d'une quantité connue d'iode dans de l'iodure de potassium. — Pour préparer une dissolution d'iode d'une force connue, on peut opérer

(*) Pour conserver la dissolution aqueuse d'acide sulfureux, ce qu'il y a de mieux est de la mettre dans un flacon disposé de façon que lorsqu'on soutire le liquide au moyen d'un siphon, l'air qui rentre soit forcé de traverser deux tubes en U; l'un contient de l'asbeste mélangé de fragments de phosphore, l'autre des morceaux de pierre ponce imbibée d'une dissolution d'acide pyrogallique dans de la lessive caustique.

de bien des façons : on peut dissoudre un poids exactement pris d'iode pur, ou faire passer une quantité déterminée de chlore dans une dissolution d'iodure de potas-ium. *Bunsen* a employé le dernier moyen, mais je donne la préférence au premier parce qu'il est facile et certain, il donne des résultats exacts et très-concordants et il est à l'abri des incertitudes où l'on pourrait être sur la valeur des poids équivalents des autres éléments. Je vais décrire ici la première méthode, je donnerai la seconde au § 146. 5.

Pour connaître la quantité de chlore qu'il fait passer dans la dissolution d'iodure de potassium, *Bunsen* fait bouillir un poids connu de bichromate de potasse avec de l'acide chlorhydrique.

On pèse 0^{gr},35 de bichromate de potasse très-pur, préalablement fondu à une douce chaleur et complètement déshydraté et on traite par l'acide chlorhydrique pur et fumant, comme il est indiqué au § 130. d. β. Je préfère l'appareil de la figure 74, parce qu'on évite avec lui l'échauffement de la dissolution d'iode et l'absorption du liquide dans la cornue et qu'en outre il ne s'échappe pas trace de chlore.

Il faut prendre une quantité d'iodure de potassium suffisante pour pouvoir dissoudre tout l'iode qui sera mis en liberté. Après refroidissement complet on verse dans un verre à précipité le liquide brun et clair, qui renferme une quantité bien connue d'iode libre, car 1 équivalent KIO_3 (17,59) correspond à 3 équivalents d'iode (581). Si nous avons pesé 0^{gr},3874 de bichromate nous aurons en dissolution 0^{gr},400 d'iode. On verse dans cette liqueur successivement 50 CC. de la solution d'acide sulfureux jusqu'à ce que les derniers 50 CC. d' SO_2 aient complètement décoloré l'iode. Supposons qu'on ait pris pour cela 2 pipettes de 50 CC., par conséquent 100 CC. de la solution d'acide sulfureux. On ajoute 5 à 4 CC. d'empois d'amidon, puis, avec la burette, de la dissolution d'iode (de force inconnue, mais dont on a déterminé le rapport avec l'acide sulfureux) jusqu'à coloration bleue permanente. Supposons qu'il ait fallu 6 CC. de cette solution d'iode.

Le calcul est maintenant simple. 100 CC. de la solution d'acide sulfureux équivalent 26 CC. de celle d'iode. Retranchons de ces 26 CC. les 6 CC. qu'il a fallu pour achever de décomposer les 100 CC. d'acide sulfureux de l'essai, les 20 CC. qui restent équivalent donc la quantité d'iode qu'il y avait dans la liqueur préparée (avec le bichromate et l'acide chlorhydrique), c'est-à-dire 0^{gr},100. Donc si 20 CC. renferment 0^{gr},100 d'iode, 1 CC. correspond à 0^{gr},005. La méthode bien conduite réussit parfaitement : elle n'a que l'inconvénient de donner des résultats numériques qui dépendent de l'équivalent du chrome, sur lequel tous les chimistes ne sont pas d'accord.

d. Marche de l'opération d'un dosage d'iode.

On pèse l'iode, le mieux dans un petit ballon, on le dissout dans la

solution d'iodure de potassium préparée suivant b. γ. (pour 0^{sr},1 d'iode il faut environ 5 CC. de solution d'iodure), on ajoute successivement une, deux, etc., pipettes de la solution étendue d'acide sulfureux, jusqu'à ce que le liquide soit décoloré, puis de l'empois d'amidon et enfin de la dissolution titrée d'iode jusqu'à la réaction finale.

On calcule le nombre de centimètres cubes de la solution d'iode correspondant à l'acide sulfureux employé, on en retranche ceux qu'il a fallu ajouter pour achever l'oxydation de l'acide sulfureux. La différence donne le volume de la dissolution titrée d'iode, qui renferme juste autant de ce métalloïde qu'il y en avait à doser. On n'a qu'à multiplier le nombre des centimètres cubes par la quantité connue d'iode qu'il y a dans 1 CC.

2. Méthode de Schwartz (*).

Elle repose sur cette réaction : $2(\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}_2) + \text{I} = \text{NaI} + \text{NaO}, \text{S}^4\text{O}_6$. Pour l'appliquer on dissout de façon à faire un litre 24^{sr},8 d'hyposulfite de soude pur cristallisé. 1000 CC. de cette solution correspondent à 12,7 ou 1/10 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 5 à 4 CC. d'empois d'amidon léger et limpide, ce qui produit une coloration bleue et 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.

5. Méthode combinée.

Dans ce qu'elle a d'essentiel, elle est la même que celle de *Bunsen*; seulement, au lieu de la dissolution aqueuse d'acide sulfureux, dont la force change rapidement, on emploie une dissolution d'hyposulfite de soude qui ne s'altère pas, ou du moins s'altère bien plus lentement.

a. Réactifs nécessaires.

Il faut pour appliquer ce procédé :

α. Une dissolution d'iode d'une richesse connue. — On dissout de 6^{sr},2 à 6^{sr},5 d'iode au moyen d'environ 9 grammes d'iodure de potassium exempt d'acide iodique et de façon à faire 1200 CC.

β. Une dissolution d'hyposulfite de soude. — On dissout dans de l'eau de 12^{sr},2 à 12^{sr},5 d'hyposulfite de soude pur et sec, et on étend de manière à avoir 1200 CC.

(*) *Traité d'analyse chimique*, par M. A. Drieglès, Université Lille 1

γ. Une dissolution aqueuse d'iodure de potassium. — On dissout 1 partie en poids d'iode 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.

δ. De l'empois d'amidon. — On délaie de l'amidon bien pur avec 100 parties d'eau et on porte à l'ébullition en agitant constamment. On laisse refroidir et 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.

α. Fixation des rapports entre la solution d'iode et celle d'hyposulfite de soude.

Avec la burette à pince on fait couler 20 CC. d'hyposulfite dans un vase à précipité, on ajoute un peu d'eau et 3 à 4 CC. 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 reverserait 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 CC. de $\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^3$ il ait fallu 20,2 CC. de solution d'iode.

β. Détermination exacte de la quantité d'iode renfermée dans la dissolution.

On y parvient d'après les principes développés au § 146. 1. c. β . Suivant mes expériences, la meilleure manière d'opérer est la suivante.

On choisit trois verres de montre, *a*, *b* et *c*, pouvant se recouvrir l'un l'autre; *b* et *c* ont été exactement pesés ensemble. On met dans *a* environ 0^{gr},5 d'iode pur et sec, préparé d'après le § 65. 5.: on le pose sur une petite plaque en tôle et on chauffe légèrement jusqu'à ce qu'il se dégage d'épaisses vapeurs d'iode. Alors on couvre *a* avec *b* et on règle la chaleur de façon que tout ou presque tout l'iode se sublime dans *b*. On enlève *b* quand il est encore un peu chaud, on l'agite dans l'air pour écarter les dernières traces de vapeur d'iode et de vapeur d'eau, on couvre *b* avec *c*, on laisse refroidir sous l'exsiccateur, on pèse et on fait glisser les deux verres de montre avec l'iode dans un vase à précipité contenant assez d'une dissolution d'iodure de potassium pour dissoudre tout l'iode. On y laisse couler d'une burette la solution d'hyposulfite de soude jusqu'à décoloration complète, on ajoute 3 ou 4 CC. d'empois d'amidon et on amène la coloration bleue avec la solution d'iode. Après la lecture des divisions des deux burettes, il ne reste

plus qu'à faire un simple calcul pour avoir la quantité d'iode dans la dissolution.

Supposons qu'on ait pesé $0^{\text{r}},150$ d'iode et qu'on ait employé $29,5$ CC. d'hyposulfite avec $0,5$ CC. d'iode.

Suivant $\alpha.$, 20 CC. d'hyposulfite équivalent $20,2$ CC. d'iode : donc $29,5$ CC. de la première solution valent $29,8$ CC. 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 $0,3$ CC. de la solution d'iode, l'iode pesé ne représente que $29,8 - 0,3$ ou $29,5$ CC. de la solution d'iode. Donc ceux-ci contiennent $0^{\text{r}},150$ d'iode; par conséquent 1000 CC. de la solution d'iode renferment $5^{\text{r}},0847$ d'iode ou 1 CC. correspond à $0^{\text{r}},0050847$ d'iode.

On recommencera une seconde opération et on prendra la moyenne des deux résultats, s'ils ne sont pas trop différents.

γ. Dilution des liquides titrés pour les amener à un litre 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 CC. Il vaut mieux, pour que les résultats soient rapidement obtenus, étendre la dissolution d'iode de façon qu'un centimètre cube renferme juste $0^{\text{r}},005$ d'iode. Pour cela on remplit jusqu'au trait avec la solution d'iode le ballon jaugé de 1 litre et on y ajoute la quantité d'eau nécessaire : au cas particulier de l'essai supposé, il en faudrait $16,94$ CC., 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 l'autre cas on verse l'eau dans le flacon sec qui servira à garder la liqueur titrée, on ajoute la solution d'iode, on mélange, on transvase une partie du liquide dans le flacon jaugé pour le laver, on reverse dans le flacon, on agite et 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 $27,11$ CC. d'eau à 1000 CC. de la liqueur d'hyposulfite, d'après les considérations suivantes :

$20,2$ CC. d'iode correspondent à 20 CC. d'hyposulfite, par conséquent 1000 CC. d'iode (qui par addition d'eau seront portés à $1016,94$) correspondent à $990,1$ CC. d'hyposulfite. — De ces $990,1$ CC. faisons $1016,94$ CC. en ajoutant $26,84$ CC. d'eau et les deux dissolutions seront équivalentes. Mais si à $990,1$ CC. il faut ajouter $26,84$ CC. d'eau, pour 1000 il en faudra $27,11$.

Quand il faut étendre les liqueurs, je préfère toujours mesurer 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 CC. des liqueurs, afin qu'il en reste toujours un peu plus de 1000 CC. après les essais.

c. Opérations pour un dosage d'iode.

On pèse et on dissout l'iode à doser comme il est dit au § 146. 1. d., on y ajoute avec la burette de la solution d'hyposulfite de soude jusqu'à décoloration, on met 3 ou 4 CC. 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 CC. correspond à 0,005 d'iode, le calcul est très-simple. Supposons qu'on ait trouvé 21 CC. de $\text{NaO}, \text{S}^2\text{O}^2$ et 1 CC. d'iode, la quantité d'iode cherchée est $0^{\text{sr}},100$, car $21 - 1 = 20$ et $20 \times 0,005 = 0,100$.

d. Conservation des dissolutions.

Il faut conserver les deux liqueurs dans des flacons à l'énerji, placés dans des endroits obscurs et frais. De cette façon la liqueur d'iode ne s'altère pas et l'autre conserve également sa force ou tout au plus ne la perd que très-lentement. Dans tous les cas, il vaudra mieux avant chaque nouvelle série d'analyses vérifier le rapport entre la solution d'hyposulfite de soude et celle d'iode. La richesse connue de cette dernière est et reste toujours la base de l'essai.

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 1, 2 ou 3 ; 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.), 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. c.

§ 147.

4. Acide cyanhydrique (*).

I. DOSAGE.

a. Si l'on a de l'acide prussique libre en dissolution, on étend celle-ci si c'est nécessaire, on y verse de l'azotate d'argent en excès, puis un

(*) Herapath a indiqué un procédé colorimétrique fondé sur l'intensité de la coloration d'une solution de sulfocyanure ferrique. (Voir *Journ. f. pract. Chem.*, LX, 212.)

peu d'acide azotique, on laisse déposer sans chauffer et on dose le cyanure d'argent précipité soit en le rassemblant sur un filtre pesé, le séchant 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*). S'il fallait doser l'acide prussique dans de l'eau de laurier-cerise ou d'amandes amères, après avoir versé l'excès d'azotate d'argent, on ajoutera de l'ammoniaque jusqu'à ce que le liquide redevienne limpide, puis aussitôt de l'acide azotique jusqu'à réaction acide. Une fois le précipité déposé on filtre. Ce n'est qu'en opérant ainsi que tout l'acide se précipite à l'état de cyanure d'argent. — 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 on a ajouté à la liqueur quelques gouttes d'une solution de sel marin, ce qui est préférable), 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 ($2\text{KCy} + \text{AgO}, \text{AzO}^5 = \text{AgCy}, \text{KCy} + \text{KO}, \text{AzO}^5$). — Pour les essais on prend la solution normale décime contenant dans 1 litre 10^{gr}, 797 d'argent; 1 CC. correspond donc à 0^{gr}, 0054 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^{gr}, 4 ou 54 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, on ajouterait de l'alcool jusqu'à ce que tout soit limpide.

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. — 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 on en emploierait

(*) *Ann. der Pharm. u. Med. Univers. Halle* 1

un volume déterminé renfermant 0^{gr},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 Wöhler* : $\text{KCy} + 2\text{I} = \text{KI} + \text{ICy}$. Par conséquent 2 équivalents d'iode (254) correspondent à 1 équivalent de cyanogène (26) ou à 1 équivalent d'acide cyanhydrique (27), ou enfin à 1 équivalent de cyanure de potassium (65,11). 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 on en emploie un volume renfermant environ 0^{gr},05 de cyanure. Il faut ici ajouter aussi de l'eau chargée d'acide carbonique. S'il y avait de l'acide sulfhydrique, le procédé donnerait de faux résultats. — Dans les autres circonstances, la méthode est bonne.

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 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 facilement décomposables par l'acide azotique et solubles dans cet acide.*

On fait digérer quelque temps, en agitant fréquemment, avec de l'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 de l'acide azotique en léger excès et on fait digérer à une douce chaleur jusqu'à ce que le cyanure métallique étranger soit complètement dissous et que le cyanure d'argent soit devenu bien pur et bien blanc. — Par précaution on essayera 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.

c. *Dans le cyanure de mercure.*

On précipite la dissolution aqueuse avec de l'acide sulfhydrique et on dose d'après le § 118. 3. le sulfure de mercure qui se laisse très-facilement séparer 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 on dose d'après le § 147. I. a. On peut ensuite dissoudre dans de l'eau régale les sulfures formés et précipiter le mercure à l'état de protochlorure d'après le § 118. 2. a. — 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 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.

(*) *Zeitschrift für analytische Chemie*, Université Lille 1

II. 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 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.

c. 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 1 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.

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 turbit mineral). 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 à deux ou trois fois son poids de sel ammoniac et on calcine au rouge dans un courant d'hydrogène (appareil de la figure 61). L'eau enlève le résidu de chlorure d'ammonium 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 on y dose les alcalis (*Reindel* (*)).

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 ou d'acide chlorhydrique (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 contient environ 0^{gr},2 de prussiate jaune dans 200 à 300 CC., 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 CC. 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 CC. de la dissolution de prussiate (contenant 0^{gr},200 de sel), on les étend avec environ 250 CC. d'eau, on acidule avec de l'acide chlorhydrique, on pose le vase sur une feuille de papier blanc et 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

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXV, 452.

(**) Pour s'assurer au laboratoire de l'Université de Lille on ne croit pas pouvoir s'en rap-

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.

S'il faut faire l'essai d'un prussiate du commerce, on en dissout 5 grammes dans 250 CC. et on opère comme plus haut sur 10 CC. de la dissolution. Si en prenant le titre du caméléon on a trouvé qu'il en fallait 20 CC. pour 10 CC. de prussiate pur, et si maintenant on n'a employé que 19 CC., la proportion $20 : 0,200 = 19 : x$ nous donnera la quantité de prussiate pur contenu dans 0^{er},200 du prussiate essayé. — On peut encore s'épargner ce petit calcul en étendant la dissolution de caméléon de façon que 50 CC. correspondent juste à 0^{er},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 = 422,44, 2 équivalents de fer = 56 dissous à l'état de protoxyde, 1 équivalent d'acide oxalique calculé avec son eau d'hydratation et de cristallisation = 63, sont tous trois équivalents 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 on opère comme plus haut. Pour faire la réduction on ajoute à un poids déterminé de ferricyanure un excès de lessive de potasse ou de soude, on fait bouillir et 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 CC., on mélange, on filtre et on fait les essais sur 50 ou 100 CC. du liquide. L'erreur provenant du volume occupé par le précipité est si faible, qu'on peut la négliger.

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 (127) pour chaque

porter 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.

équivalent de prussiate rouge (529,5) : $II^5Cy^6Fe^2 + III = 2(II^2Cy^5Fe) + I$. 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, *Lensen* 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 de ferricyanure de l'iode 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 neutralise l'acide libre avec du bicarbonate de soude en léger excès et on dose l'iode éliminé d'après le § 146. 5.

γ. 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 CC. de la dernière solution, qui renferment par conséquent 0^{gr},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'imbibé 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 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 et on titre.

§ 148.

5. Acide sulfhydrique.

I. DOSAGE.

Lorsque l'acide sulfhydrique est libre on le dose volumétriquement au moyen de l'iode avec la plus grande facilité et la plus grande rigueur. On pourrait aussi faire passer son soufre dans un sulfure métallique ou à l'état de sulfate de baryte et on déterminerait le poids de ces composés.

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 $2\text{HI} + \text{I}_2 = \text{S} + \text{I}_2$. 1 équivalent d'iode (127) 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 et qu'on aura laissé 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 CC. d'eau sulfureuse nous ayons employé 12,0 CC. d'une solution d'iode, qui contenait 0^{sr},000913 d'iode dans 1 CC. (*). On met alors dans un ballon la quantité de dissolution d'iode qui sera 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 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.

(*) Ces nombres sont ceux que j'ai obtenus dans l'analyse de l'eau de Weilbach.

(**) Voir Exp. n° 90.

plus haut et recommencée, il fallut 16,26 CC. de solution d'iode pour 256 CC. d'eau, ce qui pour 220 CC. d'eau ferait 15,9 CC. d'iode, c'est-à-dire 1,9 CC. de plus qu'en ne prenant pas de précaution. — Malgré cela encore, on ne peut 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 CC. des 16,26 CC. trouvés d'abord. En opérant comme nous venons de l'indiquer, les résultats sont parfaitement d'accord et exacts (Exp. n° 99).

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. 6. a.), et on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la réaction soit franchement acide. On étend d'eau pour faire 500 CC., 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 CC., après avoir ajouté du bicarbonate de soude en poudre, on dose le reste de l'acide arsénieux. On multiplie par 5 (puisqu'on n'a opéré que sur 100 CC. 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 5 équivalents de HS, car d'une part 1 équivalent ArO^3 décompose 5HS pour faire ArS^3 et 3HIO, 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

(*) *Ann. d. Chem. u. 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 0,005 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.

de la dissolution d'arsénite de soude, on ajoute de l'acide chlorhydrique, on laisse déposer et on dose le sulfure d'arsenic d'après le § 127. Avec des eaux assez sulfureuses, les résultats sont exacts; 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 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 H₂S pour 1000. — Au lieu d'acide arsénieux on peut précipiter avec le bichlorure de cuivre ou la dissolution d'argent et doser le soufre à l'état de sulfate de baryte dans le sulfure de cuivre séparé par filtration, ou bien doser l'argent à l'état de chlorure dans le sulfure d'argent. Avec le chlorure de cuivre les résultats obtenus avec des liquides très-étendus sont aussi 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 l'hyposulfite de soude, additionné de quelques gouttes d'ammoniaque.

Pour les eaux minérales la méthode a. est toujours préférable, parce que 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. 74) renferment une dissolution d'arsénite de soude, puis, au sortir du dernier tube en U, on fait passer encore ce gaz dans un dernier tube rempli de pierre ponce imbibée d'une solution de soude, on mélange à la fin tous les liquides et 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 jaugeant 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.

(*) *Compt. rend.*, XLIII, 763.

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* (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 et dans le liquide qui contient tout le soufre à l'état de sulfate alcalin, on dose l'acide sulfurique suivant le § 132. 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.

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 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 : 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.

(*) Ann. d. CHIMIE u. PHARM. d. Université Lille 1

Mohr). — Il faut donc employer le chlorate de potasse avec beaucoup de circonspection.

c. *Oxydation par le chlore gazeux* (suivant *Berzélius* et *H. Rose*,

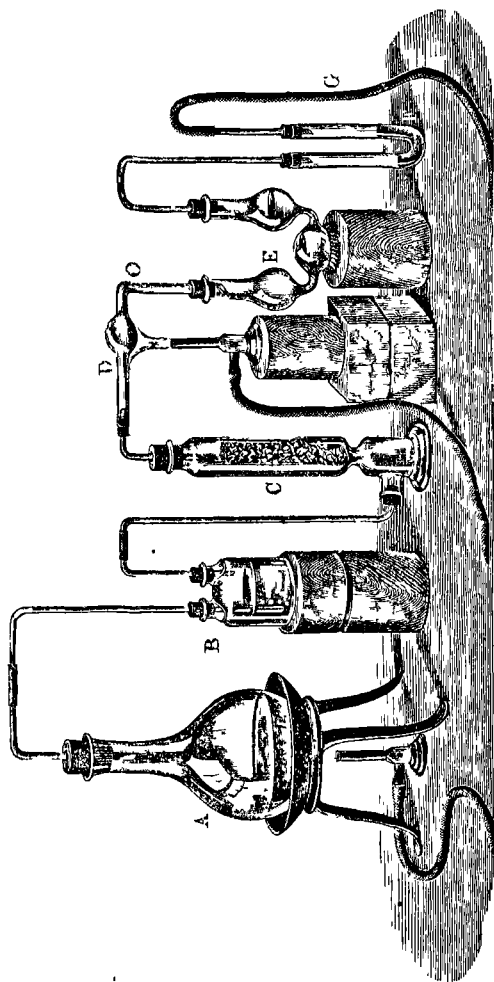


Fig. 75.

méthode convenable surtout pour les sulfures à composition complexe). — On fait usage de l'appareil ci-dessus (fig. 75) ou de tout autre analogue.

A est l'appareil à dégagement de chlore (*), B contient de l'acide sulfurique concentré, C du chlorure de calcium. Le tube à boule D 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 on introduit cette substance dans la boule D, en prenant la précaution de ne pas salir les tubes latéraux de la boule (*fig. 76*). 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 quelque chlorure volatil.—Le sulfure est complètement décomposé par le chlore, les métaux se transforment en chlorures qui restent

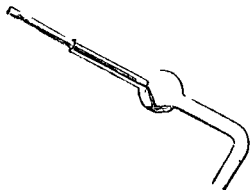


Fig. 76.

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 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. 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 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

(*) 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 ramène au commencement en chauffant.

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 une 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 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 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.

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. a. 4), est surtout bonne pour doser le soufre dans les sulfures volatils et dans ceux qui laissent dégager du soufre quand on les chauffe.

2. Méthodes par la voie humide.

a. *Oxydation du soufre à l'aide des acides qui cèdent de l'oxygène* (*).

α. On pèse le sulfure réduit en poudre fine dans un petit tube en verre fermé par un bout et 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 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 on chauffe légèrement le flacon.

(*) 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.

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. (On ne négligera pas de laver complètement le précipité avec de l'eau chaude et d'essayer, après la pesée, si l'acide chlorhydrique ne lui enlève rien.) On séparera dans le liquide filtré la baryte des autres bases d'après les méthodes du cinquième chapitre. Si l'on avait mis trop d'acide azotique, on en chasserait l'excès après avoir ajouté un peu d'azotate de potasse, avant de précipiter l'acide sulfurique.

bb. Il flotte encore du soufre non dissous dans le liquide. On ajoute par petites portions du chlorate de potasse ou 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 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.

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. Quand tout le chlorate est décomposé, on chauffe légèrement sur le bain-marie, jusqu'à ce que toute odeur de chlore ait disparu. Alors, suivant que tout le soufre est ou non dissous, on achève l'opération suivant α. aa. ou α. bb. — On peut aussi opérer l'oxydation du soufre avec l'acide azotique ordinaire et le chlorate de potasse.

(*) 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.

γ. Au lieu des agents d'oxydation indiqués en α. et en β., on peut prendre de l'eau régale concentrée; mais par ce moyen on arrive rarement à transformer complètement le soufre en acide sulfurique.

b. *Oxydation du soufre par le chlore au milieu d'un liquide alcalin, suivant Rivot, Beudant et Daguin (*)*.

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 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 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 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.

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-terreux solubles dans l'eau, ne renfermant pas d'excès de soufre, le mieux est d'opérer suivant le § 148. I. b. ou c. — 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 pour doser ce corps l'oxyder au moyen du chlore dans une solution alcaline, ou bien opérer sui-

(*) *Comptes rendus* 1851, 865. — Université Lille 1

vant 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 de zinc ou d'une solution ammoniacale d'argent d'un titre connu. Dans la dissolution du sulfure alcalin on verse de la solution titrée, jusqu'à ce qu'en déposant sur une feuille de papier à filtrer blanc, d'une part une goutte d'une solution alcaline de plomb (*), d'autre part une goutte du liquide essayé, il ne se forme plus de tache noire au point de contact des deux gouttes (*Fr. Mohr*); ou bien jusqu'à ce qu'une portion de ce liquide filtré ne se trouble plus par une nouvelle addition de sel d'argent. Ces méthodes répondent surtout aux besoins de l'industrie; par exemple, pour doser le sulfure de sodium dans la lessive de soude, etc.

c. Si en chauffant les sulfures métalliques avec l'acide chlorhydrique tout le soufre est chassé à l'état d'acide sulfhydrique, 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 sulfhydrique soit expulsé, puis on dose ce dernier avec la solution d'arsénite de soude d'après le § 148. I. d. — Si la substance est liquide, on pourra faire usage de l'appareil de la page 366, employé pour doser l'acide carbonique. — Avec les polysulfures, il faudra recueillir et peser le soufre qui se déposera dans le ballon à dégagement.

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 on secoue. On maintient quelque temps la burette renversée, puis on la redresse, on laisse couler dans une petite capsule

(*) On prépare cette solution en chauffant dans de la lessive de soude de l'acétate de plomb et de l'arsénite de soude.

pesée presque toute la dissolution de 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 on recommence encore une fois cette opération. Après l'évaporation du sulfure de carbone on pèse le soufre qui reste.

TROISIÈME GROUPE.

ACIDE AZOTIQUE, ACIDE CHLORIQUE.

§ 149.

I. 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 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 lentement à l'air presque à siccité, on étend d'eau, on filtre la dissolution qui n'est plus alcaline, on lave le carbonate de baryte formé pendant les opérations par l'acide carbonique de l'air et l'excès d'eau de baryte, 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^3) desséché entre 110° et 120° (*Schaffgotsch* (*)).

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.

(*) Voir la note à la fin du volume.

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 borax (*Schaffgotsch* (*)) dans la proportion de 1 de nitrate pour 3 de verre de borax; — le bichromate de potasse (*Persoz* (**)), dans la proportion de 1 de nitrate et environ 2 de bichromates; — 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 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 on pèse après refroidissement. On ajoute 0^m,5 du salpêtre réduit en poudre, comme nous l'avons indiqué, on mélange intimement et 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.

(*) *Pogg. Ann.*, LVII, 260.

(**) *Répertoire de chimie appliquée*, 1861, 255.

(***) *Zeitschrift f. analyt. Chem.*, I, 86.

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 déjà 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 CC. d'acide sulfurique et 10 CC. d'eau. On fera la distillation dans un bain de sable ou de paraffine entre les températures de 160° à 170° (pour 1 à 2 grammes de salpêtre, la durée de la distillation est de 5 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 récipient 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 CC. de capacité on verse la quantité convenable de potasse ou de soude titrée, étendue de façon à faire environ 50 CC. On réunit hermétiquement au moyen d'un tube en caoutchouc la cornue avec le ballon, de façon que l'extrémité du col du ballon étirée 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 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 récipient, 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

(*) *Zeitschrift für analytische Chemie*, Université Lille 1

au contenu de la cornue une quantité de sulfate d'argent dissous suffisante pour les décomposer, ou bien s'il y avait beaucoup de chlorure, on prendrait de l'oxyde d'argent humide. - On obtient ainsi de l'acide azotique tout à fait exempt de chlore.

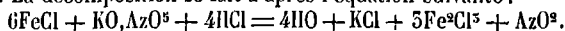
c. *Méthodes qui reposent sur la décomposition des azotates par les alcalis et les terres alcalines.*

α. Les azotates dont les bases sont complètement éliminées par les alcalis caustiques ou carbonatés, 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*). *Hayes* 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 (**).

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 sulfure de baryum), on peut 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.

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 (**),

() *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXVII, 250.

(**) *H. Rose. Zeitschrift f. analyt. Chem.*, I, 506.

(***) On dissout à chaud 2 gr. de fil de clavecin avec 80 à 100 CC. d'acide chlorhydrique concentré et pur, dans un ballon de 150. CC. environ et fermé par un bou-

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, ce 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 protochlorure 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 du 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 CC., 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 50 à 40 CC. 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 on chauffe légèrement jusqu'à dissolution complète du fer. On laisse refroidir dans le courant d'hydrogène ou d'acide carbonique et 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,

le tube traversé par un tube de verre; on introduit 1,2 gram. 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 on achève suivant le § 112, 2, a.

(*) *Traité d'analyse par les liqueurs titrées*, traduction de C. Fothergill.

(**) *Quart. Journ. of the Chem. Soc.*, IX, 97.

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 au caméléon ce qui reste de protoxyde de fer. — 54 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 l'azotate pur m'ont donné : 100,1 — 100,05 — 100,05 — 100,05 au lieu de 100.

Pour titrer avec le caméléon une dissolution de protoxyde de fer contenant de l'acide chlorhydrique on n'obtient des résultats exacts que lorsque, pour fixer la valeur chimique du caméléon et en faire ensuite usage, on se trouve dans les mêmes conditions de concentration des liquides et de température, et qu'il y a dans les dissolutions à peu près la même proportion d'acide chlorhydrique. Cela tient à ce que à côté de la réaction ordinaire ($10\text{FeO} + \text{Mn}^2\text{O}^7 = 5\text{Fe}^2\text{O}^3 + 2\text{MnO}$), il se produit une réaction secondaire ($7\text{HCl} + \text{Mn}^2\text{O}^7 = 5\text{Cl} + 2\text{MnCl} + 7\text{HO}$) entre l'acide chlorhydrique et l'acide permanganique, de laquelle résulte un dégagement de chlore. Quand les liquides sont très-étendus, le chlore n'a pas d'action oxydante immédiate sur le protoxyde de fer, mais il s'établit une sorte d'équilibre chimique dans le liquide qui renferme le protoxyde de fer, le chlore et l'acide chlorhydrique, équilibre qui change par l'addition de l'une de ces substances et qui, par conséquent, aura une influence différente suivant la quantité primitive d'acide chlorhydrique (*Læwenthal* et *Lenssen* (*)). — Comme il est difficile de remplir ces conditions d'un bon résultat, on procédera comme il suit pour titrer les dissolutions qui renferment de l'acide chlorhydrique (Il n'y a rien à changer à la méthode ordinaire (§ 112. 2.) quand il n'y a pas d'acide chlorhydrique, mais bien de l'acide sulfurique).

On fixe le titre du caméléon avec du fer dissous dans de l'acide sulfurique étendu : au liquide à essayer renfermant le fer à l'état de protoxyde on ajoute de l'eau de façon à avoir $\frac{1}{4}$ de litre ; dans une assez grande quantité d'eau acidulée avec de l'acide sulfurique on verse 50 CC. de cette solution de protoxyde de fer, on titre avec le caméléon : on verse de nouveau 50 CC. de la solution de fer, on titre de nouveau, puis on ajoute encore 50 CC., etc., et on ne prend que les nombres donnés par

(*) *Zeitschrift für analyt. Chem.*, Université Lille 1

le troisième et le quatrième essai, qui sont constants¹. En calculant pour le tout d'après la partie, on aura exactement la quantité de caméléon correspondante à la quantité totale de protoxyde de fer.

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 d'étain (**), il faut une dissolution acide de protoxyde de fer, que l'on prépare en dissolvant 100 grammes de sulfate de fer, autant que possible bien exempt de peroxyde, dans de l'acide chlorhydrique de 1,10 à 1,12 de densité et en faisant 500 CC. Comme il n'est pas possible d'avoir cette dissolution tout à fait pure, on détermine dans 50 CC. avec le protochlorure d'étain la petite portion de peroxyde de fer qu'il pourrait y avoir.

On met l'azotate pesé avec 50 CC. (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 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 qu'un morceau de papier fraîchement imbibé d'empois et d'iode de potassium ne bleuisse plus sous l'action du gaz qui sort du ballon. 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 254. 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 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 CC. de solution de protoxyde de fer employés. Le reste fera connaître le fer contenu dans le peroxyde formé, et en multipliant par 0,32143 on aura l'acide azotique : car 6 équivalents de fer (168) correspondant à 1 équivalent d'acide azotique (54), on aura $168 : 54 = \text{le fer à l'état de peroxyde} : x$.

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXI, 421.

(**) La dissolution de protochlorure d'étain conserve son titre si on la garde dans un flacon disposé comme il est dit dans la note de la page 394 à propos de l'acide sulfurique.

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 perchlore qui sert à fixer le titre du perchlore d'étain, et inscrire sur l'étiquette du flacon le produit, comme représentant la quantité d'acide azotique qui correspond à 10 CC. de la dissolution de perchlore de fer. — Résultats satisfaisants.

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 fig. 77.

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 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, jusqu'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 tout absorbée, on

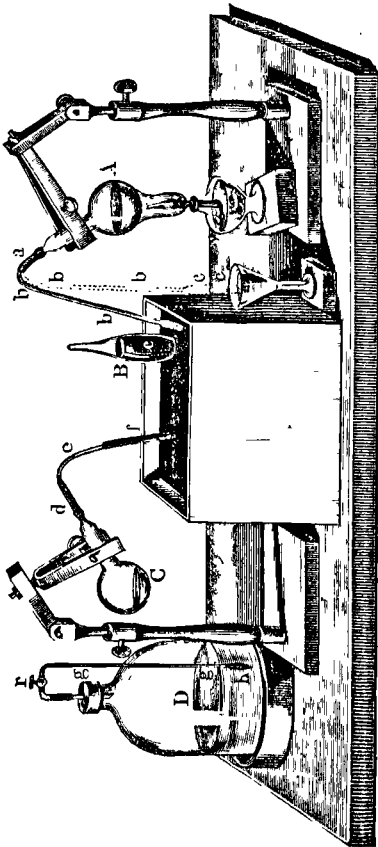


Fig. 77.

tions séparées, pour nettoyer complètement le tube, le débarrasser de toute trace de protochlorure, ce qui est indispensable. Avant que l'air ne puisse pénétrer dans les tubes, on ferme *c* avec une pince en fer, on plonge *c* sous le mercure de la cuve et 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 est étirée et fermée, comme on le voit dans la figure 78, 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

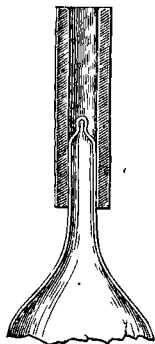


Fig. 78.

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 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 CC. d'hydrogène pur, qu'on absorbe ensuite dans le ballon. 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 le ballon C de l'appareil, on attend une quart d'heure et 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 *Schlæsing* cite comme épreuves de la méthode (et celles qui furent répétées dans mon laboratoire) sont on ne peut pas plus satisfaisantes. Pour de petites quantités d'acide azotique il faut augmenter notablement la quantité de protochlorure de fer. Pour de très-petites proportions d'acide azotique (au-dessous de 0^{sr},010) *Schlæsing* se sert d'un appareil un peu différent, pour la description duquel je renvoie au mémoire original.

e. *Méthodes qui reposent sur la transformation de l'acide azotique en ammoniaque.*

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 ammoniaque(*) 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 *Harcourt* (***) et en même temps *Siewert* (****) ont traité la même question. *Schulze* opère la réduction avec du zinc platiné, *Harcourt* et *Siewert* avec du zinc et de la tournure de fer. Le dernier a essayé (mais sans obtenir de bons résultats) à appliquer la méthode à l'analyse des composés nitreux organiques. — Le zinc et le fer semblent donner les meilleurs résultats : je vais d'abord donner le procédé d'*Harcourt* puis ensuite celui de *Siewert*.

Harcourt fait usage de l'appareil que la figure 79 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 replace 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^{sr},5 de salpêtre), 20 CC. d'eau et 20 CC. d'une lessive de potasse de densité 1,5. — 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,

(*) La transformation se fait aussi dans les dissolutions acides, mais elle n'est pas complète. *L. Gmelin. Martin.*

(**) *Chem. Centralbl.*, 1861, 637 et 835.

(***) *Journ. of the Chem. Soc.*, XV, 385.

(****) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXXV, 297.

il n'y a pas à craindre de perte d'ammoniaque. 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 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 mesure que la lessive de potasse se concentre, a passé bien régulièrement pendant 5 à 10 minutes dans le tube *e*. 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 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 on ferme la tubulure avec un bouchon. On détache le récipient, on lave encore

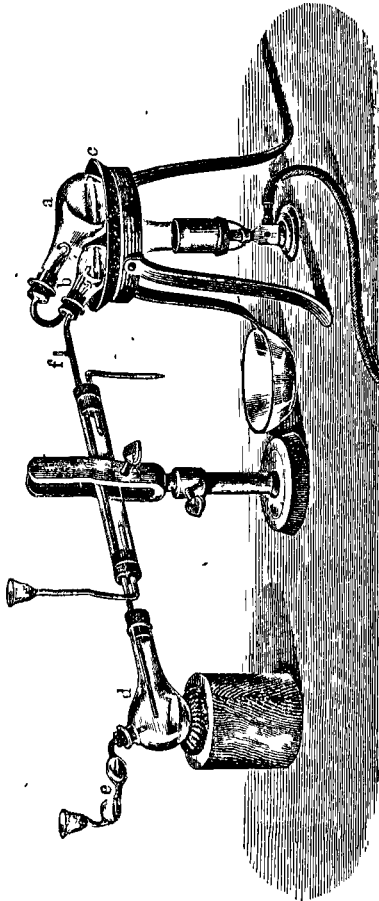


Fig. 70.

l'extrémité du tube réfrigérant et 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 dégage-

ment 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. Les résultats cités par *Harcourt* et ceux obtenus dans mon laboratoire pour l'analyse du salpêtre, sont très-bons.

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 CC. d'alcool 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 300 à 350 CC., muni d'un tube à dégagement réuni à un second ballon contenant l'acide titré (fig. 80).

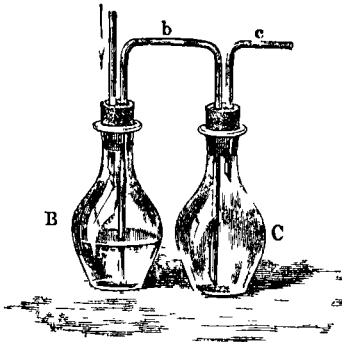


Fig. 80.

Ce dernier ballon est de 150 à 200 CC. 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 formé passe dans le second ballon, en

même temps que de l'alcool 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 de la vapeur sorte du tube à dégagement, ou bien on verse encore rapidement 10 à 15 CC. d'alcool dans le ballon à dégagement et on recommence la distillation. Les analyses de contrôle sont bonnes.

f. Méthodes dans lesquelles l'azote de l'acide azotique est dosé à l'état gazeux.

Ces méthodes sont surtout applicables aux azotates qui par l'action de la chaleur se décomposent en oxydes ou métaux et composés oxygénés de l'azote; elles sont analogues à celles qu'on emploie pour doser l'azote dans les matières organiques, § 185. *Marignac* a analysé ainsi l'azotate de protoxyde de mercure; *Bromeis* s'est servi d'un procédé analogue, indiqué par *Budson*, pour analyser l'azotite de plomb, etc.

§ 150.

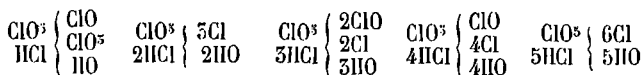
2. Acide chlorique.

I. DOSAGE.

L'acide chlorique libre en dissolution aqueuse se dose en le transformant en acide chlorhydrique (§ 150. II. c.) par l'hydrogène naissant, — ou bien en le 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. 762 grammes d'iode libre correspondent donc à 75,46 d'acide chlorique. — L'opération se fait comme nous l'avons décrit au § 141. 1.

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.

c. Suivant *F. Sestini* (**). — Dans une solution aqueuse concentrée d'un poids connu de chlorate, on met un petit morceau de zinc et un peu d'acide sulfurique étendu et on laisse quelque temps en contact (pour 0^{gr},1 de chlorate de potasse une demi-heure suffit). Par l'action de l'hydrogène naissant l'acide chlorique se change en acide chlorhydrique, que l'on dose d'après le § 141, après avoir lavé et enlevé le zinc non dissous. — Si l'on voulait procéder volumétriquement (§ 141. b. α.), on précipiterait d'abord l'acide sulfurique avec l'azotate de baryte, puis le zinc et l'excès de baryte par le carbonate de soude, on filtrerait, on

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXXVI, 282.

(**) *Zeitschrift für Naturwissenschaften*, Université Lille 1

neutraliserait et, après addition de chromate de potasse, on ferait usage de la solution d'argent.

d. Pour doser les bases, il vaut mieux prendre une nouvelle portion du sel que l'on transformera en chlorure par une calcination faite avec précaution ou en la chauffant avec de l'acide chlorhydrique.

Le dosage de l'*acide hypochloreux* sera traité à l'article *Chlorométrie* dans le chapitre des *Spécialités*.

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 *analyse indirecte* 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, puis qu'en déterminant le poids de l'un on conclut, en retranchant celui-ci du poids total, le poids de l'autre corps. Ainsi on dose l'alumine et le peroxyde de fer ensemble en prenant le poids total, mesurant par les liqueurs titrées le poids de peroxyde de fer et concluant 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'ai indiqué 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 de corps en groupes adoptée dans l'analyse qualitative; 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 seul 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 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 des 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 qu'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 on n'a tiré des anciens que des méthodes défectueuses. — Enfin, 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 *margin* 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 à la fin 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. 6. — d'avec l'ammoniaque 4. 5.
 La soude » la potasse 1. 6. — » l'ammoniaque 5. 4. 5.
 L'ammoniaque » la potasse 4. 5. — » la soude 3. 4. 5.
 (La lithine d'avec les autres alcalis 7. 8. 9.)

1. 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(**)

(*) 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

(§§ 97. 98.), on les dissout dans le moins d'eau possible, on ajoute un excès d'une dissolution aqueuse de chlorure de platine concentrée et aussi neutre que possible, on évapore presque à siccité au bain-marie (en évitant toutefois que le chlorure double de platine et de sodium perde son eau de cristallisation), on verse sur le résidu de l'alcool à 70 ou 80 pour 100, on couvre le vase à précipité ou la capsule avec une lame de verre et on abandonne quelques heures pendant lesquelles on agite de temps en temps. Si le liquide est jaune foncé, c'est que la quantité de chlorure de platine a été suffisante pour précipiter toute la potasse. Quand le dépôt est opéré on verse le liquide clair sur le filtre pesé d'avance et on examine attentivement le précipité, en faisant même usage 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 70 ou 80 pour 100, et on achève de le traiter comme il est dit au § 97.

— 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 on achève comme plus haut. On dose la quantité de soude en retranchant du poids des deux chlorures 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°, 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, dans ce cas, ajouter à l'alcool $\frac{1}{5}$ 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 ce dernier sel non dissous, on le recueillera sur un petit filtre particulier, on en prendra le poids qu'on ajoutera à la quantité primitivement trouvée.

Je préfère soumettre le liquide filtré à cet essai, plutôt que de l'évaporer à siccité, chauffer au rouge le résidu additionné d'un peu d'acide

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.

(*) 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 de platine et de potassium (Jenzsch.)

oxalique ou dans un courant d'hydrogène, traiter par l'eau et doser le chlorure de sodium qui s'est dissous ; car le dosage de la soude n'est direct qu'en apparence. Si en effet le chlorure de potassium n'est pas complètement enlevé, on retrouve dans le chlorure de sodium la portion qui a échappé à la précipitation. Cette dernière opération ne serait donc qu'un contrôle, indiquant s'il y a eu ou non une perte. — Au lieu de ce dosage apparent de la soude, on peut évaporer à siccité le liquide filtré contenant le chlorure double de platine et de sodium après y avoir ajouté de l'acide sulfurique, chauffer au rouge le résidu, reprendre le sulfate de soude par l'eau et le doser d'après le § 98. 1. (*A. Mitscherlich*).

Si la dissolution contient de l'acide sulfurique et aussi de l'acide 2 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. On les dissout dans très-peu d'eau et on ajoute avec précaution une dissolution alcoolique de chlorure de strontium, de façon que ce dernier domine à peine. (Il ne faut pas que la quantité d'alcool soit telle que ce liquide, à lui seul, précipiterait le chlorure de potassium ou celui de sodium.) On laisse déposer, on filtre, on lave le sulfate de strontiane (qui pourra être pesé et fournira ainsi un contrôle à l'analyse, voir § 152. 3.) avec de l'alcool faible, tant que celui-ci, évaporé sur un verre de montre, laisse un résidu ; on évapore le liquide filtré de façon à chasser tout l'alcool, on dissout le résidu dans très-peu d'eau, on ajoute le chlorure de platine et on achève l'opération comme plus haut. Le léger excès de chlorure de strontium se dissout tel quel ou se dissout dans l'alcool à l'état de chlorure double de platine et de strontium avec le sel double de sodium.

Au lieu de cette méthode, que j'emploie ordinairement, on peut encore faire usage de la suivante. On dissout les sulfates alcalins dans l'eau, on y verse de l'eau de baryte exempté d'alcalis tant qu'il se forme un précipité, on filtre après dépôt, on lave, on fait passer dans la liqueur filtrée un courant d'acide carbonique pour précipiter l'excès de baryte, on chauffe à l'ébullition, on sépare le carbonate de baryte par filtration, on lave et enfin on évapore à siccité le liquide auquel on a ajouté de l'acide chlorhydrique. — Ou bien on ajoute une dissolution de bicarbonate de baryte en excès, puis de l'ammoniaque et on filtre sans chauffer. — Ou bien on dissout dans de l'eau les sulfates pesés, on ajoute une dissolution d'acétate de baryte en excès aussi faible que possible, on laisse déposer, on sépare le sulfate de baryte par filtration, on évapore le liquide filtré à siccité, on chauffe au rouge le résidu, on reprend par de l'eau, on sature avec précaution par l'acide chlorhydrique et on achève comme plus haut avec la solution des chlorures alcalins. Au lieu d'acétate de baryte on pourrait prendre de l'acétate de plomb, ou du chlorure de plomb en opérant à la température de l'ébullition,

enlever l'excès de plomb avec l'acide sulfhydrique et évaporer le liquide filtré à siccité, en ajoutant de l'acide chlorhydrique dans le cas où l'on a fait usage d'acétate de plomb (*L. Smith*). — On peut encore mélanger dans un creuset les sulfates avec du sel ammoniac en poudre, chauffer au rouge, ajouter quelques gouttes d'eau, puis encore du sel ammoniac, chauffer de nouveau au rouge et renouveler ces opérations jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de différence de poids (*H. Rose*). Je n'emploie cette dernière méthode que dans le cas où j'ai des chlorures alcalins mélangés avec une proportion relativement faible de sulfates. Elle est alors la plus commode, on n'a pas à craindre une perte de chlorure si l'on ne chauffe pas le résidu plus qu'il est nécessaire.

La séparation de la potasse d'avec la soude, telle que nous venons de l'indiquer, donne toujours dans des essais souvent répétés un peu moins de potasse qu'il y en a réellement. Dans une opération bien faite la perte est au plus de 1 pour 100. Si l'on ajoute le chlorure de platine à la dissolution concentrée des chlorures alcalins, puis qu'on y verse une quantité assez considérable d'alcool, alors, suivant mes propres expériences, la perte est toujours plus grande.

b. L'ammoniaque d'avec la soude.

On opère exactement comme en a. Voir aussi le § 99. 2. S'il y a 5 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 usage d'acide oxalique, quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on dose d'après le § 97. 5. 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 creuset couvert d'abord lentement, puis ensuite assez longtemps au rouge faible, on laisse refroidir et 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 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 on opérera suivant (1) ou (6). — On mesure l'ammoniaque dans une autre portion suivant le § 99. 5.

3. Méthodes indirectes.

Il y en a naturellement beaucoup : mais en général on n'emploie guère 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 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 on dose le chlore par les liqueurs titrées (§ 141. I. b.).

APPENDICE AU PREMIER GROUPE : Séparation de la lithanie d'avec
les autres alcalis.

Pour séparer la *lithine* d'avec la *potasse* et la *soude*, on peut, outre ⁷ 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 sur un filtre 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 facilement 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 étheré. — S'il faut faire une analyse tout à fait exacte, après la distillation on ajoute 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 étheré, on réunit le résidu nouveau au résidu principal et alors on transforme 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 calcinés, 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 la première fois, par *Rammelsberg* (*).

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 par une des méthodes indiquées plus haut (2). Au lieu de la solution alcoolique de chlorure de strontium on peut prendre une dissolution aqueuse d'azotate de strontiane en ajoutant de l'alcool, et au lieu de chlorure de plomb on peut faire usage d'azotate de plomb. Avec le sulfate de lithine, la calcination avec le chlorhydrate d'ammoniaque n'effectue pas la transformation.

(*) *Pogg. Ann.* **1831**, **71**, **111**. — *LIAD* - Université Lille 1

b. On pèse les alcalis ensemble, le mieux sous la forme de sulfates, 8
et on dose la lithine à l'état de phosphate, suivant le § 100. Si la
quantité de lithine est relativement faible, on transforme les sul-
fates pesés en chlorures (7), on sépare d'après les méthodes don-
née au § 100 la plus grande partie de la potasse et de la soude
par l'alcool, puis on dose la lithine (Mayer) (*).

On fera la séparation de la lithine d'avec l'ammoniaque comme 9
celle de la potasse et de la soude d'avec l'ammoniaque, suivant
(4) et (5).

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. 15. — d'avec l'ammoniaque 11.
La chaux d'avec la potasse et la soude 10. 14. — d'avec l'ammoniaque 11.
La magnésie d'avec la potasse et la soude 13 à 24. — d'avec l'ammoniaque 11.

A. Méthodes générales.

1. Toutes les terres alcalines d'avec la potasse et la
soude.

Principe : le carbonate d'ammoniaque ne précipite d'une dissolution 10
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 pré-
cipité 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 exacti-
tude, il faut faire attention que la dissolution contient encore des traces
très-faibles de chaux et un peu plus considérables de baryte, parce que

(*) Ann. der Chem. und Pharm., XCVIII, 197.

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'ammoniaque et on laisse encore 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 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 porcelaine 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.), 12
on évapore le liquide filtré à siccité et 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 aussi complètement les alcalis en sulfates.

Cette méthode, à cause de sa grande rigueur, est bien préférable à celle donnée en a., tant qu'on n'a à séparer la baryte que de l'un des deux alcalis fixes; mais si ceux-ci sont tous deux dans la substance, l'autre procédé est plus commode, parce que les alcalis sont à l'état de chlorures.

2. La strontiane d'avec la potasse et de la soude.

On peut, comme avec la baryte, séparer la strontiane des alcalis au 15

(*) On enlève aussi par là la petite quantité d'acide sulfurique qu'on avait ajouté pour précipiter les traces de baryte, parce que les sulfates alcalins chauffés au rouge avec l'acide sulfurique se décomposent en chlorures alcalins.

moyen de l'acide sulfurique. 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.)

3. La chaux d'avec la potasse et de la soude.

• On précipite la chaux avec l'oxalate d'ammoniaque (§ 103. 2. b. a.), 14 on évapore à siccité le liquide filtré et 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, 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 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.*

α. On prépare une dissolution des bases aussi neutre que possible et 15 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 ébullition, on filtre et on lave avec de l'eau bouillante. Le précipité renferme la magnésie à l'état d'hydrate. On la dose d'après le § 104. 1. b., ou 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 donne de bons résultats, mais elle est longue.

β. On précipite la dissolution avec un peu de lait de chaux pur, on 16 fait bouillir, on filtre, on lave. Dans le précipité on sépare la chaux de la magnésie d'après (52), dans le liquide filtré on sépare la chaux des alcalis d'après (10) ou (14). — J'emploie volontiers cette méthode quand il faut éliminer la magnésie dans un liquide où il ne s'agit que de doser les alcalis.

γ. On évapore à siccité la dissolution des chlorures (il ne faut pas 17

(*) On peut appliquer également les méthodes a. α et β à la séparation de la magnésie d'avec la lithine.

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 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. Les alcalis sont à l'état de chlorures dans la dissolution. — Cette méthode, donnée par *Berzelius*, fournit de bons résultats. 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 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 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 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, on 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 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 on séparerait par filtration le léger reste de magnésie ; enfin, dans le liquide filtré on verse de l'acide chlorhydrique et on dose les alcalis à l'état de chlorures.

Si les bases sont à l'état de sulfates, on ajoute à la dissolution bouillante 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 et on opère comme en (18). Il reste avec la magnésie un peu de carbonate de baryte que l'on sépare d'après (27).

Ces méthodes sont dues à *Mitscherlich* et ont été décrites par *Lasch* (*). J'ai reconnu que les résultats en sont bons, mais 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 (**).

(*) *Journ. f. pract. Chem.* LXIII, 545.

(**) Je ne recommande pas la méthode de *Sonnenstein* (faire bouillir les chlorures de baryum avec de l'acide oxalique).

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 alors de l'acide carbonique et des gaz nitreux.

b. Méthodes fondées sur la précipitation de la magnésie par le phosphate (ou l'arséniate) d'ammoniaque.

Dans la dissolution qui contient la magnésie, la potasse et la soude, 21
on verse un excès d'ammoniaque et un peu de sel ammoniac, s'il n'y en a pas déjà et 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 et on dose la potasse et la 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 le chasser par évaporation.

Au lieu d'oxyde de plomb on pourrait employer l'oxyde d'argent pour 22
éliminer l'acide phosphorique. 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 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 on évapore à siccité la dissolution avec de l'acide chlorhydrique (*Chancel* (***)). La séparation avec l'arséniate d'ammoniaque est plus longue, 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. Méthodes fondées sur la précipitation de la magnésie à l'état de carbonate ammoniaco-magnésien.

Dans la dissolution concentrée des sulfates, azotates ou chlorures, 25
on verse un excès d'une dissolution concentrée de sesquicarbonate d'ammoniaque dans de l'eau et dans une solution aqueuse d'anno-

rures avec du carbonate d'argent), parce que le liquide filtré contient toujours de la magnésie, et en contient plus que des traces.

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXIX, 278.

(**) *Pogg. Ann.*, LXXIII, 119.

(***) *Comptes rendus*, L, 94.

niacque (environ 230 grammes de sel avec 180 CC. 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 ammoniac-magnésien ($MgO, CO^2 + AzH^4O, CO^2 + Aq.$) 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 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 on dose les alcalis à l'état de chlorures ou de sulfates. Les résultats sont bons quand il n'y a que de 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-appreciable 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. Résultats satisfaisants : 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 indirecte, par laquelle on trouve en même temps la quantité de potasse et celle de soude, lorsque les deux bases sont ensemble.*

On transforme avec précaution les bases en sulfates neutres purs, on les pèse, on les dissout dans l'eau et 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 (***)).

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 uni à la magnésie, on aura le poids d'acide sulfurique combiné aux alcalis. On est alors ramené au cas du § 152. 5. (6).

II. Séparation des oxydes du second groupe entre eux.

§ 154.

La baryte d'avec la strontiane 26. 29. 56. — la chaux 26. 28. 21. 56.
— la magnésie, 25. 27.

(*) Pogg. Ann., CIV, 482.

(**) Vierteljahrsschrift f. prak. Pharm., VIII, 161.

(***) Ann. der Chem. und Pharm., Université Lille 1

La strontiane d'avec la baryte 26. 29. 56. — la chaux 31. 34. 55.

— la magnésie 25. 27.

La chaux d'avec la baryte 26. 28. 29. 56. — la strontiane 31. 34. 55.

— la magnésie 25. 50. 52. 55.

La magnésie d'avec la baryte 25. 27. — la strontiane 25. 27.

— la chaux 25. 50. 52. 55.

• A. Méthode générale.

Tous les membres du groupe les uns d'avec autres. — On opère comme en (10). On précipite la magnésie dans le liquide filtré avec le phosphate de soude. On dissout dans l'acide chlorhydrique les carbonates précipités de baryte, de strontiane et de chaux, et on sépare les bases d'après (26). 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 on précipite la dissolution avec le phosphate de soude et l'ammoniaque. 25

B. Méthodes spéciales.

1. Méthodes fondées sur l'insolubilité du fluosiliciure de baryum.

La baryte d'avec la strontiane et la chaux. — Dans la dissolution 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 égal au volume total du liquide ou un peu moindre (II. Rose), on laisse reposer 12 heures, on recueille sur un filtre pesé le précipité de fluosiliciure 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 passe 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 fluosiliciure de baryum, § 71. — S'il y avait à la fois de la strontiane et de la chaux, on pèserait d'abord les sulfates, puis on les transformerait en carbonates (§ 132. II. b.) et on les séparerait d'après (54) ou (55). 26

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 de l'ammoniaque (§ 104. 2.). 27

b. La baryte d'avec la chaux. — On additionne la solution d'un peu d'acide chlorhydrique, puis on verse de l'acide sulfurique 28

étendu (1 : 500) tant qu'il se forme un précipité, on laisse déposer et 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 dans le liquide filtré par l'oxalate d'ammoniaque. (*Diehl* (*) ou (*Dichl* (*)).

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 les 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 de carbonate d'ammoniaque et on a soin de remuer de temps en temps : on décante le liquide à travers un filtre et 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 $\frac{1}{5}$, ou un peu plus, du carbonate alcalin. Par là on décomposera encore les sulfates de strontiane et de chaux, mais pas celui de baryte. — Si les bases sont en dissolution, on les fait bouillir immédiatement avec le mélange 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 (*H. Rose* (**)).

4. Méthode fondée sur l'insolubilité du sulfate de chaux dans l'alcool.

De petites quantités de chaux d'avec beaucoup de magnésie.

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXIX, 50.

(**) *Pogg. Ann.*, XCIV, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000.

On transforme les bases en sulfates neutres, on dissout la masse 30 dans l'eau et en remuant constamment on ajoute de l'alcool jusqu'à ce qu'il se produise un 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 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 (52), 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 du sulfate de strontiane dans une dissolution de sulfate d'ammoniaque.*

La strontiane d'avec la chaux.— On dissout dans le moins d'eau 51 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 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 plus 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 et on pèse. On précipite avec l'oxalate d'ammoniaque la liqueur filtrée fortement étendue et on dose la chaux d'après le § 103. 2. b. a. — Si l'on avait les sulfates solides, on les pulvériserait très-finement, on les 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, AzO³ au lieu de 1,055 et 0,497 CaO, CO² au lieu de 0,504. *H. Rose* (**).

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 chlor- 52 hydrate d'ammoniaque suffisante pour que l'ammoniaque, qu'on ajoute

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CX, 257.

(**) *Pogg. Ann.* **RISX, 206** LIAD - Université Lille 1

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 l'oxalate de chaux (Exp. n° 100). On laisse reposer le liquide pendant 12 heures dans un lieu chaud, 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 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 on précipite avec le phosphate de soude 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 argent (il sera moins bon de faire usage d'une capsule en porcelaine. Exp. n° 3); 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, on filtre (souvent il reste du chlorure d'argent quand on a fait l'évaporation dans une capsule en argent) et on précipite enfin avec l'ammoniaque et le phosphate de soude.

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. 101).

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 l'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 le phosphate de soude) renferme un peu de chaux : les deux chaux d'encre 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.*

La strontiane d'avec la chaux (suivant *Stromeyer*).—On traite les 34
azotates par l'alcool absolu, auquel il est bon d'ajouter un volume égal d'éther (*H. Rose*). On sépare par filtration l'azotate de strontiane non dissous, on le lave avec le mélange d'alcool et d'éther, on le dissout dans l'eau et 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.—On dose ces deux bases à l'état 35
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 on en déduit la proportion 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 modéré, que fournit un bon 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 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'appli- 36
quer à 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.).

(*) *Pogg. Ann.*, CXIII, 615.

TROISIÈME GROUPE.

ALUMINE. — OXYDE DE CHROME.

I. *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 ammoniacaux 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 du carbonate de soude et de calciner ensuite.

b. On dose l'ammoniaque d'après une des méthodes indiquées au § 99. 5, 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 le n° (59).

2. D'avec la potasse et la soude.

a. On précipite et on dose l'oxyde de chrome et l'alumine avec l'ammoniaque en appliquant les préceptes indiqués au § 105. a. et au § 106. a. Dans la dissolution sont les alcalis, qu'on débarrassera des sels ammoniacaux par évaporation et par calcination du résidu au rouge.

b. On peut aussi très-bien séparer l'alumine d'avec la potasse et la soude en chauffant les azotates : voir (42).

II. *Séparation des oxydes du troisième groupe d'avec les terres alcalines.*

§ 156.

- | | | |
|------------------------|----------|-----------------------------|
| 1. L'alumine d'avec la | baryte : | 41. 46. 47. |
| » | » | strontiane : 41. 46. 47. |
| » | » | chaux : 41. 46. 48. 49. 51. |
| » | » | maguésie : 41. 46. 49. 50. |
2. L'oxyde de chrome d'avec terres alcalines : 51. 52.

I. *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.*

La dissolution suffisamment étendue et chaude étant dans une capsule de platine ou dans un vase à précipité, ou enfin 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 de l'ammoniaque en excès modéré, on chauffe à l'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 ou n'en contient que des traces inappréciables. On laisse déposer et on opère pour le dosage de l'alumine exactement d'après le § 105. a. Lorsqu'on l'a pesée on la maintient quelque temps en fusion avec du bisulfate de potasse, on dissout la masse dans l'eau et l'on tient comp. e 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. 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 répare 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, on la retranche du poids de l'alumine et on l'ajoute au poids principal de magnésie trouvé d'autre part. — 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 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.

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 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 en 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 56, fig. 59) : 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 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 une 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, cornée. On décante après la digestion, on lave avec de l'eau bouillante, on chauffe fortement au rouge dans le vase même où s'est faite la séparation et on pèse. 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.

5. *Méthode dans laquelle on applique simultanément les procédés 1 et 2.*

On précipite l'alumine comme en (41), on lave de la même façon, on la traite encore humide par l'acide azotique et on opère suivant (42) 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 on achève suivant (41). — Ce procédé, comme on le voit, peut s'appliquer aussi aux chlorures et est parfois fort commode. 43

4. *Méthode basée sur la précipitation de l'alumine par l'acétate ou le formiate de soude à la température de l'ébullition.*

Opérer comme pour la séparation des terres de fer d'avec les terres 44

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.

5. *Méthode fondée sur la précipitation de l'alumine par le succinate d'ammoniaque.*

Opérer comme pour la précipitation de peroxyde de fer par le succinate d'ammoniaque (§ 113. 1. c.) : méthode surtout appliquée pour séparer l'alumine et le peroxyde de fer d'avec les terres alcalines. 45

6. *Méthode fondée sur la formation par la voie sèche d'un aluminate alcalin.*

Voir § 161 (116).

46

B. Méthodes spéciales.

Chaque terre alcaline d'avec l'alumine.

1. *Méthodes fondées sur la précipitation de chaque sel alcalino-terreux.*

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. 47

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 on précipite l'alumine d'après le § 115. a. Voir aussi (115). 48

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. 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 reprend par l'eau, on dissout dans l'acide chlorhydrique (et pas dans une capsule en platine) et on précipite l'alumine par l'ammoniaque. — Il faut redissoudre dans l'acide chlorhydrique le phosphate ammoniac-magnésien qui peut contenir du tartrate basique de magnésie, précipiter de nouveau par l'ammoniaque, sécher et peser. 49

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 (47) : dans le liquide filtré on précipite d'abord la baryte par l'acide sulfurique (28) et on sépare la chaux et la magnésie d'après le § 151.

II. Séparation de l'oxyde de chrome d'avec les terres alcalines.

S'il faut séparer toutes les terres alcalines ensemble de l'oxyde de chrome, le mieux est de transformer celui-ci en acide chromique. Pour cela on mélange la substance en poudre avec 2 1/2 parties de *carbonate de soude* pur, 2 1/2 parties de *salpêtre* et on fait fondre dans un creuset de platine. En traitant la masse fondue par l'eau le chrome se dissout à l'état de chromate alcalin (que l'on analysera d'après le § 130) : dans le résidu sont les terres alcalines à l'état de carbonates ou à l'état caustique (magnésie).

La baryte et, bien que moins exactement, la strontiane peuvent être séparées de l'oxyde de chrome par l'*acide sulfurique*, qu'on ajoute à la dissolution acide. On ne peut pas séparer par l'ammoniaque l'oxyde de chrome des terres alcalines, parce que, même en évitant toute action de l'acide carbonique, une partie des dernières se précipite avec l'oxyde de chrome. — Dans les dissolutions contenant des sels de chrome, l'oxalate d'ammoniaque ne précipite pas complètement la chaux : mais celle-ci est complètement précipitée dans ce cas par l'acide sulfurique et l'alcool (§ 103. 1.).

III. Séparation de l'oxyde de chrome d'avec l'alumine.

§ 157.

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, on précipite l'alumine avec le carbonate d'ammoniaque ou l'ammoniaque suivant le § 105. a. Elle se dépose parfaitement pure d'oxyde de chrome. Dans le liquide filtré on dose le chrome d'après le § 130. — Si on n'évaporerait pas avec l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, une partie de l'acide chromique serait réduit par l'acide azoteux contenu dans le liquide et alors l'ammoniaque précipiterait de l'oxyde de chrome avec l'alumine (*Dexter* (*)).

b. On fait avec les oxydes une dissolution chlorhydrique, on ajoute de la lessive de potasse ou de soude en excès suffisant et on sature la liqueur limpide et verte avec du chlore gazeux. L'oxyde de chrome est ainsi transformé 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, on la filtre et on la dose d'après le § 105. a. — Dans le liquide on détermine le chrome d'après le § 130. 1. a. (*Vöhler* (**)).

QUATRIÈME GROUPE.

OXYDE DE ZINC. — PROTOXYDE DE MANGANÈSE. — PROTOXYDE DE NICKEL.
PROTOXYDE DE COBALT. — PROTOXYDE DE FER. — PEROXYDE DE FER.
(OXYDE D'URANE)

1. 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. — On opère comme pour la séparation de l'oxyde de chrome et de l'alumine d'avec l'ammoniaque § 155 (37). 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, l'oxyde de manganèse se change en chlorure mélangé d'oxyde salin, les oxydes de

(*) *Pogg. Ann.*, LXXXIX, 112.

(**) *Ann. der Chem. und Pharm.*, CVI, 121.

nickel et de cobalt sont réduits à l'état métallique, l'oxyde de zinc avec le concours de l'air se volatilise sous forme de chlorure (*H. Rose*). — Aussi il vaudra mieux, au moins toutes les fois qu'on le pourra, employer le carbonate de soude. — On dose l'ammoniaque dans un essai spécial.

2. Tous les oxydes du quatrième groupe d'avec la potasse. — 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 sullhydrique : on remplit presque complètement le ballon avec de l'eau, on le ferme, on laisse déposer les sullures 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 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 on dose les alcalis d'après les méthodes données au § 152. 56

B. Méthodes spéciales.

1. L'oxyde de zinc d'avec la potasse et la soude, par la précipitation du zinc au moyen de l'acide sullhydrique dans la dissolution des acétates, *voir* (82). 57

2. Le protoxyde de nickel et celui de cobalt d'avec les alcalis, par la calcination des chlorures dans un courant d'hydrogène, *voir* (88).

3. Le peroxyde de fer d'avec la potasse et la soude par la précipitation du peroxyde de fer par l'ammoniaque ou l'action de la chaleur sur les azotates, *voir* (42).

4. Le protoxyde de manganèse d'avec les alcalis. 58

a. On sature la dissolution avec du *chlore* et on précipite le manganèse à l'état d'oxyde hydraté avec le carbonate de baryte ou d'ammoniaque. En employant le dernier il peut facilement rester un peu de manganèse en dissolution.

(*) Pour séparer le nickel et le cobalt des alcalis, on peut précipiter les métaux comme il est indiqué plus loin (83) université Lille 1

- b. On précipite le manganèse avec le peroxyde de plomb (*Gibbs*), voir (63). Les acides unis aux bases peuvent être l'acide chlorhydrique, l'acide azotique ou l'acide sulfurique. Si l'on a le choix, on prendra de préférence le premier.
- c. On chauffe les azotates (*Deville*), voir (66).

II. Séparation des oxydes du quatrième groupe d'avec les terres alcalines.

§ 159.

L'oxyde de zinc d'avec la baryte, la strontiane et la chaux : 59. 60. 61. 68.

» d'avec la magnésie : 59. 61.

Le protoxyde de manganèse d'avec la baryte, la strontiane et la chaux : 59. 60. 65. 67.

» d'avec la magnésie : 59. 65 — 67.

Le protoxyde de nickel et celui de cobalt d'avec la baryte, la strontiane et la chaux : 59. 60. 68. 70.

Le protoxyde de nickel et celui de cobalt d'avec la magnésie : 59. 69.

Le protoxyde de fer d'avec la baryte, la strontiane et la chaux : 59. 60. 62.

» d'avec la magnésie : 59. 62.

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 (56). On a soin que le sulfhydrate d'ammoniaque soit complètement saturé d'acide sulfurique, exempt de carbonate et de sulfate d'ammoniaque et un peu jaune, et on l'emploie en 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 ferait bouillir et 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 l'acide acétique et filtrer. — Pour séparer le cobalt lorsqu'il est seul, après la précipitation de la solution ammoniacale par le sulfhydrate d'ammoniaque, on fait bouillir le tout pour chasser l'am-

moniaque libre, on ajoute quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque et on filtre. *H. Rose* (*).

B. Méthodes spéciales.

1. La baryte, la strontiane et la chaux d'avec tous les oxydes du quatrième groupe. — Dans la dissolution acide on précipite la baryte et la strontiane avec l'acide sulfurique (§§ 101. et 102.) et la chaux en ajoutant 1/6 à 1/8 du volume d'alcool fort (§ 103.). (En présence de la baryte, c'est préférable à tout autre procédé) 60
2. L'oxyde de zinc d'avec les terres alcalines. — On transforme les bases en acétates et dans la solution on précipite le zinc d'après le § 108. 1. b. 61
3. Le peroxyde de fer d'avec les terres alcalines. 62
 - 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 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* (**)).
 - b. On précipite le fer à l'état d'acétate ou de formiate basique (§ 113. 1. d.). Méthode bonne et fréquemment employée.
 - c. On précipite le fer avec le succinate d'ammoniaque (§ 113. 1. c.).
 - d. On décompose les azotates par la chaleur (42).
 - e. On précipite la dissolution étendue et faiblement acide avec le carbonate de baryte et on filtre après avoir laissé digérer quelques temps à froid (50) : on ne peut opérer ainsi que pour séparer le peroxyde de fer d'avec la chaux et 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.*
 - α. Suivant *Gibbs* (***) . — A la dissolution complètement neutre des bases, qui peuvent être combinées à l'acide chlorhydrique, l'acide azo-

(*) *Pogg. Ann.*, CX, 416.

(**) *Pogg. Ann.*, CX, 500.

(***) *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXV, 111. Université Lille 1

tique ou aussi, avec la magnésie, à l'acide sulfurique (si outre les terres alcalines il y avait des alcalis, il faudrait préférer l'acide chlorhydrique ou sinon l'acide azotique), on ajoute du peroxyde de plomb pur (*) (pour 1 gramme de substance 3 grammes de peroxyde de plomb), et on laisse digérer pendant une heure à la température de 85° en agitant souvent : on sépare par filtration le précipité qui renferme tout le manganèse, probablement à l'état de sesquioxyde, et on le lave avec de l'eau bouillante. (S'il y avait de la magnésie, on ajouterait, avant de filtrer, quelques gouttes d'acide azotique à la dissolution froide). Dans le liquide filtré on dose les terres alcalines (et les alcalis) d'après les §§ 152 et 154. On chauffe le précipité au rouge, on le dissout dans l'acide azotique concentré et on sépare le plomb du manganèse d'après le § 162. (Ce procédé est peut-être un peu long, mais il est exact. — La présence d'un peu d'acide chlorhydrique libre n'a pas d'inconvénients, mais il n'en est pas de même de l'acide azotique et de l'acide sulfurique : Voir *Will. Ann. der Chem. u. Phar.*, LXXXVI, 62, et *H. Rose, Pogg. Ann.*, CX., 415.)

β. Suivant *Schiel* (**). — Dans la dissolution chlorhydrique, presque 64 complètement neutralisée avec du carbonate de soude, additionnée d'acétate de soude et suffisamment étendue, on fait passer un courant de *chlore gazeux*. De cette façon on décompose l'acétate de protoxyde de manganèse et tout le manganèse se dépose à l'état de peroxyde. Les terres alcalines restent en dissolution. D'après des expériences faites dans mon laboratoire et d'après les remarques de *Rivot, Beudant et Daguin*, il vaut mieux employer une dissolution acétique ou azotique, que l'on chauffe à 50 ou 60° pendant que passe le courant gazeux. On arrête celui-ci quand le peroxyde s'est déposé. Ce peroxyde ainsi obtenu, calciné directement, m'a donné de l'oxyde salin renfermant des alcalis. Il faut le dissoudre dans l'acide chlorhydrique et le précipiter d'après le § 109. 1. a. — Au lieu de chlore gazeux on peut faire usage d'une dissolution aqueuse d'acide hypochloreux ou d'hypochlorite de soude. En employant ce dernier agent d'oxydation, on aura soin que le liquide reste toujours acide en y versant de l'acide acétique. La méthode est bonne.

γ. *H. Rose* (***) recommande de saturer avec du chlore gazeux la 65 dissolution chaude, étendue et additionnée d'acétate de soude, d'ajouter un excès d'ammoniaque au liquide coloré en rouge par l'acide per-

(*) Il ne faut pas employer le bioxyde de plomb préparé avec le minium, parce qu'il n'est pas pur. On l'obtient en traitant par le chlore l'oxyde de plomb hydraté en suspension dans l'eau; on lave le produit à l'eau bouillante, on fait digérer avec de l'acide azotique et on lave encore une fois avec de l'eau.

(**) *Sillim. Journ.*, XYI, 275.

(***) *Ann. de Pogg.*, CX., 305.

manganique (et aussi du sel ammoniac s'il y avait beaucoup de magnésie), de faire bouillir jusqu'à ce que tout l'ammoniaque libre soit chassée et de séparer par filtration le sesquioxyde de manganèse précipité. — On peut aussi précipiter complètement le manganèse avec le carbonate de baryte dans une dissolution étendue, froide, saturée de chlore.

δ. 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 achève comme au n° (42). — 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: on les retrouve alors avec la magnésie. 66

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 on pèse le précipité bien lavé. Si la quantité de magnésie est suffisante, le résidu a pour formule $Mn^{2}O^{3}, MgO + x.MgO$. On en traite un poids connu d'après le procédé indiqué à la page 385, on a ainsi la quantité de manganèse et par différence celle de magnésie (1 équivalent de chlore ou 1 équivalent d'iode mis en liberté correspond à 1 équivalent $Mn^{2}O^{3}$). 67

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 $Mn^{2}O^{3}, BaO + x.BaO, CO^{2}$. On traite un essai comme en α et on trouve 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 $Mn^{2}O^{3}$.

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 on chauffe légèrement au rouge jusqu'à ce que le poids soit constant. Avec la chaux, il vaudra mieux chauffer un 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 $Mn^{2}O^{3}$ il y a plus d'un équivalent de BaO, CaO , etc., car autrement le résidu renfermerait outre $Mn^{2}O^{3}$, aussi de l'oxyde salin $Mn^{2}O^{5}, MnO$. — Pour pouvoir aussi appliquer le procédé dans ce cas,

(*) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, Université, Lille 1

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 on emploie le résidu, ou une partie seulement, au dosage volumétrique. Tout le manganèse est alors à l'état de Mn^2O^3 .

5. Le protoxyde de cobalt, le protoxyde de nickel, 68
l'oxyde de zinc d'avec la baryte, la strontiane et la chaux. — On verse du carbonate 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 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.

6. Le protoxyde de cobalt et celui de nickel d'avec la 69
magnésie. — On précipite la dissolution avec un mélange d'hypochlorite de potasse et de potasse caustique dissous. 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 $MgCl + 5HgCl$ 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 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 bas.

7. Le protoxyde de cobalt et celui de nickel d'avec la 70
baryte, la strontiane et la chaux. — On chauffe les chlorures au rouge dans un courant d'hydrogène (88).

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 :	71. 72. 79. 80. 82. 99.
»	le protoxyde de manganèse :	71. 72. 75. 75. 79. 80. 92. 94. 108.
»	le protoxyde de nickel et de cobalt :	71. 72. 74. 79. 80. 99.
»	le protoxyde de fer :	71. 72. 75. 74.

(*) *Berzelius' Jahresber.*, XXI, 146.

L'alumine d'avec.	le peroxyde de fer :	72. 75. 74. 83. 106. 109.
L'oxyde de chrome d'avec.	l'oxyde de zinc, le protoxyde de manganèse, de nickel, de cobalt et de fer :	71. 72. 89.
»	le peroxyde de fer :	72. 85. 89.
Analyse du fer chromé :		86. 90. 91.
L'oxyde de zinc d'avec. . .	l'alumine :	71. 72. 79. 80. 82. 99.
»	l'oxyde de chrome :	71. 72. 89.
»	le protoxyde de manganèse :	82. 92. 94. 109.
»	le protoxyde de nickel :	82. 84. 87. 103. 104.
»	le protoxyde de cobalt :	82. 84. 87. 95. 97. 101. 104.
Le protoxyde de manganèse d'avec l'alumine :		71. 72. 75. 75. 79. 80. 92. 94. 108.
»	l'oxyde de chrome :	71. 72. 89.
»	l'oxyde de zinc :	82. 92. 94. 109.
»	le protoxyde de nickel :	85. 84. 88. 92. 94. 95. 98.
»	le protoxyde de cobalt :	85. 84. 88. 97. 98. 102.
»	le peroxyde de fer :	71. 75. 77. 79. 80. 81. 108.
Le protoxyde de nickel d'avec l'alumine :		71. 72. 74. 79. 80. 99.
»	l'oxyde de chrome :	71. 72. 89.
»	l'oxyde de zinc :	82. 84. 87. 105. 104.
»	le protoxyde de manganèse :	85. 84. 88. 92. 94. 95. 98.
»	le protoxyde de cobalt :	95. 95. 97. 100.
»	le peroxyde de fer :	71. 76. 77. 79. 80. 81. 85. 96. 107.
Le protoxyde de cobalt d'avec l'alumine :		71. 72. 74. 79. 80. 99.
»	l'oxyde de chrome :	71. 72. 89.
»	l'oxyde de zinc :	82. 84. 87. 95. 97. 101. 104.
»	le protoxyde de manganèse :	85. 84. 88. 97. 98. 102.
»	le protoxyde de nickel :	85. 95. 97. 100.
»	le peroxyde de fer :	71. 76. 77. 79. 80. 81. 85. 96.
Le protoxyde de fer d'avec l'alumine :		71. 72. 75. 74.
»	l'oxyde de chrome :	71. 72. 89.
»	le peroxyde de fer :	71. 78. 107. 110.
Le peroxyde de fer d'avec l'alumine :		75. 74. 83. 106.
»	l'oxyde de chrome :	72. 85. 89.
»	l'oxyde de zinc :	71. 77. 79. 80. 82. 105. 107.
»	le protoxyde de manganèse :	74. 75. 77. 79. 80. 81.
»	le protoxyde de nickel :	71. 76. 77. 79. 80. 81. 85. 96. 107.
»	le protoxyde de cobalt :	71. 76. 77. 79. 80. 81. 85. 96.
»	le protoxyde de fer :	74. 78. 107. 110.

A. Méthodes générales.

1. Méthode fondée sur la précipitation de certains oxydes par le carbonate de baryte.

Séparation du peroxyde de fer, de l'alumine et de 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 en 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 précipitant (*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 peroxyde, 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. 81) dans lequel on ferait passer un courant d'acide carbonique (d). On remplirait le ballon d'eau bouillie à l'aide du tube à entonnoir, après avoir chassé l'air par l'acide car-

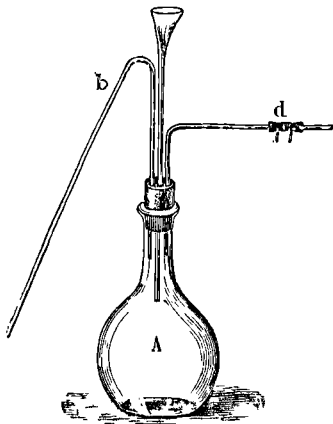


Fig. 81.

(*) Ann. der Chem. und Pharm. Universität Lille 1

bonique; on enlèverait l'eau de lavage au moyen du siphon (b), mobile dans le bouchon.

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 quatrième groupe. — On additionne la solution d'acide tartrique, 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 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 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 petites quantités de protoxyde de manganèse (mais non pas d'avec le protoxyde de cobalt et celui de nickel). — On chauffe à l'ébullition dans un ballon la dissolution acide assez concentrée, on la retire du feu et on réduit le peroxyde de fer qui peut s'y trouver à l'aide du sulfite de soude. On neutralise avec du carbonate de soude

(*) On ne peut pas avoir ensemble l'oxyde de zinc et l'oxyde de chrome dans une dissolution alcaline (*Chancel, Compt. rend.*, XLIII, 927).

(**) Au lieu de lessive de potasse ou de soude, on peut employer l'éthylamine pour séparer l'alumine du fer. (*Sonnenschein, Journ. f. prakt. Chem.*, LXVII, 148.)

le liquide maintenu encore quelques instants à l'ébullition, on ajoute un excès de lessive de potasse ou de soude pure et on fait bouillir assez longtemps. En présence de beaucoup de fer, le précipité doit être noir et grenu, indice qu'il est formé d'oxyde magnétique. (On empêchera les soubresauts qui se produisent au commencement de l'ébullition en mettant dans le ballon une spirale en fil de platine et aussi en agitant le liquide. Aussitôt que celui-ci est en ébullition réelle, ces soubresauts cessent.) On laisse déposer en retirant du feu, on décante le liquide clair à travers un filtre pas trop poreux, on fait bouillir de nouveau le précipité avec de la nouvelle lessive caustique et on le lave par décantation d'abord, puis sur le filtre avec de l'eau chaude. On acidule avec de l'acide chlorhydrique le liquide alcalin filtré, on le fait bouillir avec un peu de chlorate de potasse (pour détruire les traces de matières organiques), on concentre par évaporation et on y précipite l'alumine d'après le § 105. a. (*Journ. f. pract. Chem.*, XLV, 261.) Si l'on possède une grande capsule en argent ou en platine, on fera bien d'y faire bouillir avec de la lessive de soude les oxydes précipités. — On évitera d'employer de la lessive de soude ou de potasse qui contiendrait de l'alumine et de la silice.

S'il y a de l'oxyde de chrome, la plus grande partie se trouvera avec le peroxyde de fer; une faible portion transformée en acide chromique sera dans le liquide séparé de l'alumine par filtration.

b. La méthode a. est souvent pratiquée sans la réduction du peroxyde de fer. On précipite d'abord par l'ammoniaque, on décante, on filtre, on lave, on met le précipité humide dans une capsule en platine sans employer d'eau, en enlevant les parties restées adhérentes au papier avec de l'acide chlorhydrique chauffé qu'on fait couler dans la capsule. On a conservé à part l'eau de lavage du filtre. Lorsque le précipité est dissous dans la capsule en platine, on y ajoute avec précaution de la potasse caustique et aussi une dissolution concentrée de carbonate de soude, jusqu'à neutralisation presque complète de l'acide libre: on porte à l'ébullition, on enlève la lampe, on met dans le liquide un morceau de potasse caustique pur, suffisant pour redissoudre le précipité d'alumine, tandis que l'hydrate de peroxyde de fer reste séparé. On met maintenant le contenu de la capsule en platine dans le vase à précipité qui contient l'eau de lavage, on lave le peroxyde de fer d'abord par décantation, puis sur le filtre avec de l'eau bouillante et on traite le liquide filtré suivant a.

Si le liquide dans lequel on veut séparer l'alumine et le peroxyde de fer au moyen de la potasse caustique renfermait de la chaux ou de la magnésie, il pourrait bien rester un peu d'alumine non dissoute. 74

c. 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 on sépare par filtration le liquide alcalin contenant l'alumine d'avec les oxydes exempts d'alumine, mais retenant de la potasse (*II. Rose*).

2. *Méthode fondée sur la manière dont se comportent les oxydes avec l'ammoniaque en présence du chlorhydrate d'ammoniaque.*

a. L'alumine et le peroxyde de fer d'avec le protoxyde de manganèse. — On chauffe à l'ébullition la dissolution un peu acide, assez étendue et additionnée de sel ammoniac, on ajoute de l'ammoniaque en excès et on fait bouillir sans interruption jusqu'à ce que tout l'ammoniaque libre soit chassée : on sépare par filtration le liquide renfermant le manganèse d'avec le précipité qui contient le peroxyde de fer et l'alumine (et dans lequel il pourrait y avoir des traces de manganèse non appréciables à la balance, dans le cas où ce métal ne serait dans la substance à analyser qu'en proportion minime). Si la quantité de manganèse est considérable, on redissout dans l'acide chlorhydrique le précipité incomplètement lavé et on recommence la précipitation indiquée. Les résultats sont bons (*II. Rose*) (*).

b. Le peroxyde de fer d'avec le protoxyde de cobalt et celui de nickel. — On peut presque complètement séparer de petites quantités de peroxyde de fer d'avec les protoxydes de cobalt et de nickel, en ajoutant à la dissolution du chlorhydrate d'ammoniaque, puis un excès d'ammoniaque : on lave le précipité incomplètement, on le redissout dans l'acide chlorhydrique, on précipite de nouveau par l'ammoniaque et on recommence cette opération une troisième fois. Dans le liquide filtré on précipite le nickel et le cobalt par le sulfhydrate d'ammoniaque après quoi on neutralise par l'acide acétique.

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 nickel, de cobalt, l'oxyde de zinc et d'autres bases puissantes.

A la dissolution étendue on ajoute beaucoup de sel ammoniac (pour 1 partie d'oxydes, 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, jusqu'à ce que le précipité de fer soit de nouveau dissous, 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

(*) *Ann. Pogg.*, **CX**, 304 et 309. IRIS - JILLIAD - Université Lille 1

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 s'assure avec une goutte d'ammoniaque que tout le fer est précipité, on verse encore un peu plus d'ammoniaque pour transformer en oxyde hydraté le sel basique de fer qui a une tendance à se redissoudre à froid, puis on filtre. Pour que les résultats soient exacts, le liquide ne doit pas contenir plus de 5^{sr},4 de peroxyde de fer par litre et doit être tout à fait exempt d'acide sulfurique, parce que avec ce dernier on ne peut pas atteindre le point exact de saturation (*Herschel* (*), *Schwarzenberg* (**)). Pour le lavage du précipité il faut prendre de préférence de l'eau contenant du sel ammoniac.

b. Le peroxyde de fer d'avec le protoxyde de fer. — 78
 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 réduit 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° (71), 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 avec un mélange de 4 parties d'acide sulfurique monohydraté et 1 partie d'eau, dans un tube fermé à la lampe (*A. Mitscherlich*).

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 79

(*) *Ann. de chimie et de phys.*, XLIX, 507.

(**) *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCVII, 216.

(***) *Ann. der Chem. und Pharm.*, XC, 244.

(****) *Pogg. Ann.*, LXXXVI, 91, et XCIII, 448.

(*****) *Ann. der Chem. und Pharm.*, Université Lille 1

de manganèse, l'oxyde de zinc, le protoxyde de cobalt et moins bien le protoxyde de nickel. — On précipite l'oxyde de fer et l'alumine suivant le § 113. 1. d. : le précipité ne renferme ni manganèse, ni cobalt, ni zinc; mais s'il y a du nickel, il contient un peu de protoxyde de ce dernier métal et on ne peut l'en débarrasser qu'en le redissolvant après un lavage incomplet, recommençant la précipitation de la même façon et répétant cela encore une troisième fois. — La méthode est plus convenable pour séparer l'oxyde de fer et l'alumine ensemble, que l'alumine seule. Résultats bons.

5. *Méthode fondée sur la manière dont se comportent les succinates.*

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: on sépare par filtration le succinate de fer du liquide qui contient tous les autres métaux. Voir au § 113. 1. c. la manière dont il faut traiter ultérieurement le précipité. En opérant bien, la séparation est complète et il faut surtout employer ce procédé quand la quantité de fer est relativement considérable. On peut aussi l'appliquer en présence de l'alumine, qui se précipite complètement avec le peroxyde de fer. *E. Mitscherlich, Pagels (Jahresber., v. Kopp., u. Will. 1858, 617.)*

6. *Méthode fondée sur l'action différente de l'oxyde de plomb sur les dissolutions.*

Le peroxyde de fer d'avec les protoxydes de manganèse, de nickel et de cobalt. — Après avoir chassé par évaporation de la dissolution azotique la plus grande partie de son acide libre, on y ajoute de l'eau et de l'oxyde de plomb en excès, on fait bouillir 10 minutes, et on sépare par filtration le sel basique de fer précipité d'avec le liquide contenant le manganèse, le nickel et le cobalt. On débarrasse de l'oxyde de plomb (§ 162) aussi bien le précipité que le liquide filtré, on dose d'une part le peroxyde de fer et de l'autre le protoxyde de manganèse, celui de nickel et celui de cobalt (*Fr. Field (*)*).

(*) *Chem. News* 1850, LI, LIAND. Université Lille 1

7. Méthodes fondées sur la manière dont se comportent les sulfures vis-à-vis des acides ou les dissolutions acétiques avec l'acide sulfhydrique.

a. L'oxyde de zinc d'avec l'alumine et les oxydes du quatrième groupe. — 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.); on filtre aussitôt après, parce qu'en laissant reposer il se précipiterait un peu de sulfure de nickel. 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. Si le précipité était grisâtre, comme cela arrive parfois, on peut y remédier, quand la coloration est due à du sulfure de fer, en chauffant légèrement et en continuant le courant d'hydrogène sulfuré. 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 (*).

b. Le protoxyde de cobalt et le protoxyde de nickel d'avec le protoxyde de manganèse et les oxydes du fer. — On précipite avec du sulfhydrate d'ammoniacal la dissolution exempte d'acide azotique, après avoir neutralisé avec de l'ammoniacal le peu d'acide qui serait libre, on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique très-étendu, ou bien de l'acide acétique, s'il ne s'agit que de séparer le manganèse, 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 précipités dans le liquide filtré par addition d'ammoniacal et de sulfhydrate d'ammoniacal. Il faut s'assurer, après avoir pesé les combinaisons de nickel et de cobalt, qu'elles ne contiennent ni fer, ni manganèse.

c. Le protoxyde de cobalt et le protoxyde de nickel d'avec le protoxyde de manganèse et l'oxyde de zinc.

α. On chauffe au rouge sombre, dans une nacelle en platine ou en

(*) Journ. de *Wiegler*, t. II, 369. — *Ann. Chem. Phys.*, 1839, 26.

porcelaine placée dans un tube, le mélange pesé des oxydes et on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique. Lorsque le mélange des sulfures est refroidi au milieu du courant gazeux, on le fait digérer plusieurs heures dans de l'acide chlorhydrique étendu et froid qui ne dissout que le sulfure de manganèse (et le sulfure de zinc). Les sulfures de cobalt et de nickel restent purs (*Ebelmen*)(*)).

β. On précipite avec le carbonate de soude, on filtre, on lave, on chauffe au rouge, on mélange 1 partie du précipité avec 1,5 de soufre et 0,75 de soude, on chauffe assez fort dans une petite cornue pendant 1/2 heure. Après le refroidissement on sépare le sulfure de zinc (et le sulfure de manganèse) avec de l'acide chlorhydrique étendu (1 : 10). (*Brunner*)(**).

8. 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.

α. Suivant *Rivot*(***). — On précipite avec de l'ammoniaque, on chauffe et on filtre : on chauffe le précipité au rouge, on le pèse, on le réduit en poudre et 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 chassé de l'appareil, on chauffe lentement au rouge et 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 et beaucoup d'alumine, on traite le mélange d'alumine, d'oxyde de chrome et de fer métallique par un mélange d'une 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 on précipite le premier avec de 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. 85

(*) *Ebelmen* n'indique son procédé que pour la séparation de CoO , NiO , d'avec MnO .

(**) *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXX, 564. *Brunner* n'a appliqué sa méthode qu'au nickel et au zinc.

(***) *Ann. der Pharm. und Chem.*, LXXXV, 111.

β. Après la réduction par l'hydrogène (comme en α), *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 le tube 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 récipient (*Deville* n'a appliqué cette méthode qu'à la séparation de l'oxyde de fer d'avec l'alumine; mais elle peut évidemment servir aussi pour séparer l'oxyde de fer de celui de chrome.)

APPENDICE : *Décomposition du fer chromé* (suivant *Rivot*).

On traite suivant α le minéral finement pulvérisé. Au rouge vif tout le protoxyde de fer est réduit au bout d'une heure. On laisse digérer pendant 24 heures dans l'acide azotique étendu la masse refroidie dans le courant gazeux : le fer, la chaux, la magnésie sont dans la dissolution; l'oxyde de chrome, l'alumine et la silice forment le résidu insoluble. 86

b. Le protoxyde de cobalt et celui de nickel d'avec l'oxyde de zinc. — Suivant *Ullgren* (*) on précipite la dissolution avec le carbonate de soude, en prenant les précautions exigées pour le zinc (§ 108). On lave soigneusement le précipité avec de l'eau chaude, on le sèche, on le chauffe au rouge et on le pèse. On le réduit ensuite en poudre fine, on en met une portion pesée dans la boule d'un tube à boule et on la chauffe au rouge naissant en faisant passer dans le tube un courant lent d'hydrogène. Lorsqu'il ne se forme plus d'eau on laisse refroidir dans le courant gazeux. La masse renferme tout le cobalt et tout le nickel à l'état métallique et le zinc à l'état d'oxyde. On ferme alors le tube à une extrémité à l'aide de la lampe, on le remplit avec une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque, on ferme avec un bouchon et on abandonne pendant 24 heures à une douce chaleur (environ 40°). L'oxyde de zinc se dissout complètement en laissant le cobalt et le nickel, qu'on lave encore plusieurs fois avec du carbonate d'ammoniaque, qu'on sèche et qu'on pèse. On dose l'oxyde de zinc en évaporant sa dissolution ammoniacale et en chauffant le résidu au rouge. — Le cobalt retient facilement de l'alcali (§ 111). 87

9. *Méthodes fondées sur l'action de l'hydrogène sur les chlorures à la température rouge.*

Le protoxyde de cobalt et celui de nickel d'avec le protoxyde de manganèse. — On commence par précipiter les oxydes 88

(*) *Berzelius*, *Jahresber.* XXI, Université Lille 1

à l'état pur. On y parvient avec la lessive de soude dans une dissolution qui ne renferme pas de sels ammoniacaux. Si ces derniers étaient en grande quantité, on précipiterait par le sulfhydrate d'ammoniaque, on dissoudrait les sulfures dans l'eau régale et on précipiterait de nouveau la dissolution par la soude.

On place les oxydes ou une portion pesée dans un tube à boule, et après avoir porté au rouge modéré on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux jusqu'à ce que la transformation en chlorures soit complète, par conséquent jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau, ce qui exige un temps assez long. — Chauffant ensuite fortement la boule, on fait passer un courant d'hydrogène sec sur les chlorures jusqu'à ce qu'en approchant de l'ouverture du tube à boule une baguette trempée dans de l'ammoniaque, il ne se produise plus de fumées blanches. Les chlorures de cobalt et de nickel sont réduits, tandis que le chlorure de manganèse reste. On laisse refroidir dans le courant d'hydrogène et on place le tube à boule dans une éprouvette remplie d'eau. La plus grande partie du chlorure de manganèse se dissout dans l'eau, le reste y flotte sous forme de flocons bruns; le cobalt et le nickel se déposent promptement. On décante le liquide et les flocons qu'il tient en suspension, on lave le cobalt et le nickel sur un filtre pesé, d'abord avec un peu d'acide chlorhydrique très-étendu, puis avec de l'eau, on sèche et on pèse (*voir* aussi le § 111. b.). On concentre le liquide décanté avec les eaux de lavage en y ajoutant un peu d'acide chlorhydrique et on précipite le manganèse avec du carbonate de soude (§ 109.). — Résultats exacts (*H. Rose*).

10. 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. — On fond tous les oxydes avec du salpêtre et de la soude (*voy.* § 157.), on fait bouillir le résidu avec de l'eau, on ajoute une quantité assez notable d'alcool aqueux et 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 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. En traitant 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 (53).

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 on choisirait dans ce cas une des deux méthodes suivantes.

α. On fond dans un creuset de platine suffisamment grand 0^{gr},5 du 90
minéral réduit en poudre impalpable et auquel on a ajouté 6 grammes de bisulfate de potasse : on maintient 15 minutes en fusion à une température qui ne doit pas dépasser celle de la fusion du bisulfate, puis on élève un peu la température jusqu'à ce que le fond du creuset soit à peine rouge et on la conserve pendant 15 à 20 minutes. La matière fondue doit à peine remplir le creuset à la moitié de sa hauteur. Pendant ce temps la masse est en fusion tranquille et il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide sulfurique. Au bout de 20 minutes on chauffe plus fort, assez pour chasser le second équivalent d'acide sulfurique et même pour décomposer en partie le sulfate double de fer et de chrome. A la masse fondue on ajoute 3 grammes de carbonate de soude, on chauffe pour faire fondre, et pendant une heure, en maintenant au rouge, on ajoute peu à peu 3 grammes de salpêtre, puis on porte 15 minutes au rouge vif. On traite le produit froid par de l'eau bouillante, on filtre chaud, on lave le résidu avec de l'eau bouillante et on le laisse digérer avec de l'acide chlorhydrique chaud. S'il reste quelque chose non dissous, il faut avec cette partie insoluble recommencer les opérations précédentes. Il faut se garder de retrancher du poids primitif du minéral le poids de la portion non attaquée, parce que celle-ci n'a plus la composition primitive. La première dissolution, qui renferme souvent, outre le chromate alcalin, du silicate, du titanate, du manganate et de l'aluminate alcalin, est additionnée d'un excès d'azotate d'ammoniaque et évaporée presque à siccité au bain-marie jusqu'à ce qu'on ait chassé tout l'ammoniaque devenu libre. En ajoutant de l'eau, l'acide chromique se dissout seul et on le dose suivant le § 130, tandis que la silice, l'alumine, l'acide titanique et le peroxyde de manganèse restent non dissous (*T. S. Hunt, F. A. Genth*).

β. Dans 8 parties de borax fondu on projette 1 partie du minéral en 91
poudre fine, on remue souvent et on laisse encore le creuset en platine pendant une demi-heure au rouge vif : on ajoute ensuite du carbonate de soude sec tant qu'il y a effervescence, puis peu à peu 3 parties d'un mélange de salpêtre et de soude en portions égales en remuant avec un fil de platine. Au bout de quelques minutes de fusion tout l'oxyde de chrome est traité et se trouve sous forme d'acide chromique et d'alumine que l'on dissout en

faisant bouillir avec de l'eau. Le résidu doit se dissoudre complètement dans l'acide chlorhydrique (*Hart*) (*). *Calvert* (**), pour désagréger le minéral, en chauffe pendant 2 heures une partie avec 3 à 4 parties de chaux sodée et 1 partie d'azotate de soude.

b. Le protoxyde de manganèse d'avec l'alumine, le protoxyde de nickel et l'oxyde de zinc (mais non pas d'avec le protoxyde de cobalt et les oxydes du fer), d'après *Gibbs* (***). — On précipite le manganèse avec le peroxyde de plomb et on opère exactement comme pour la séparation du manganèse d'avec la magnésie (63).

c. Le protoxyde de cobalt d'avec le protoxyde de nickel et l'oxyde de zinc (mais non pas d'avec les oxydes du fer). — D'après les récentes expériences de *H. Rose* (****), le protoxyde de cobalt peut être précipité, tout comme celui de manganèse, par le peroxyde de plomb, ce que *Gibbs* n'avait pu obtenir auparavant. On fait bouillir la dissolution des sulfates avec l'oxyde puce de plomb (on n'a pas encore essayé avec les chlorures et les azotates). La dissolution d'abord rouge se colore en vert lorsqu'il y a du nickel. On sépare le précipité qu'on lave d'abord en le faisant bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau, puis à la fin sur le filtre. Ensuite, après avoir enlevé avec l'acide sulfurique dans le liquide filtré les traces de plomb dissous, on y dose le nickel et le zinc d'après le § 108 ou le § 110. On fait bouillir le résidu insoluble avec de l'acide chlorhydrique après addition d'un peu d'alcool, on sépare par filtration le chlorure et le sulfate de plomb, on traite le liquide filtré par l'acide sulfurique, on filtre et on dose le cobalt d'après le § 111. Les exemples d'analyses cités par *H. Rose* sont assez satisfaisants.

d. Le protoxyde de manganèse d'avec l'alumine, le protoxyde de nickel et l'oxyde de zinc (mais non pas le protoxyde de cobalt et les oxydes du fer), suivant *Schiel* (*****), *Rivot*, *Boudant* et *Daguin* (*****), en faisant passer un courant de chlore gazeux dans la dissolution additionnée d'acétate de soude; voir (64).

e. Le protoxyde de cobalt et le protoxyde de manganèse d'avec le protoxyde de nickel, suivant *H. Rose* (*****). — Dans un ballon assez grand on étend la dissolution chlorhydrique avec

(*) *Chem. Gaz.*, 1855, 458. — *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXVII, 520.

(**) *Chem. Gaz.*, 1852, 280. — *Journ. f. prakt. Chem.*, LXVII, 256.

(***) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXVI, 56.

(****) *Pogg. Ann.*, CX, 415.

(*****) *Sillim. Journ.*, XV, 275. — *Schiel* ne parle que de la séparation du manganèse d'avec le fer (?) et le nickel, mais évidemment cela peut s'appliquer aussi à l'alumine et au zinc.

(*****) *Compt. rend.*, 1855, 835.

(*****) *Pogg. Ann.*, LXXI, 349. — Université Lille 1

assez d'eau pour qu'il y en ait environ 1 litre pour 2 grammes d'oxydes métalliques, on y fait passer un courant de chlore gazeux jusqu'à saturation et de façon que le col du ballon en soit rempli, on y projette en excès du carbonate de chaux délayé dans de l'eau, on laisse reposer 12 à 18 heures à froid en agitant fréquemment et on sépare par filtration les oxydes de cobalt et de manganèse précipités de tout le nickel resté dans le liquide. — *Henry* a substitué avec avantage le brome au chlore. *Denham Smith* préfère l'emploi d'une solution étendue de chlorure de chaux, que l'on décompose par une addition d'acide sulfurique, de sorte qu'il ne reste pas d'hypochlorite (autrement il y aurait du nickel qui ne serait pas précipité). — *H. Rose* (*) a montré ultérieurement que dans le nickel séparé de cette façon du cobalt on pouvait reconnaître un peu de cobalt au moyen de l'azotite de potasse.

11. Méthode fondée sur les propriétés des oxalates.

Le protoxyde de cobalt et le protoxyde de nickel d'avec le peroxyde de fer. — On précipite à l'ébullition avec de l'hydrate de potasse la solution renfermant ces trois oxydes, on lave le précipité et on le laisse digérer plusieurs jours sous l'action des rayons solaires avec une dissolution d'acide oxalique. Le peroxyde de fer se dissout complètement, tandis que les oxalates de cobalt et de nickel restent presque complètement. On filtre, on lave avec de l'eau contenant de l'acide oxalique, on sèche, on chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène, ce qui donne le nickel et le cobalt métalliques. — Les résultats sont satisfaisants (*H. Rose*) (**).

12. Méthode fondée sur les propriétés des azotites.

Le protoxyde de cobalt d'avec le protoxyde de nickel et aussi 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* (****), a été de nouveau indiquée par *H. Rose* (*****) comme la méthode la plus commode pour séparer le nickel du cobalt, ce que j'ai moi-même vérifié. 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 ajoute alors une suffisante quantité d'une dissolution concentrée d'azotite de potasse, neutralisée préalablement avec de l'acide

(*) *Pogg. Ann.*, CX, 412.

(**) *Traité complet de chimie analytique*, 1862.

(***) *Pogg. Ann.*, LXXII, 477.

(****) *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCVI, 218.

(*****) *Pogg. Ann.*, CXII, 112.

acétique et débarrassée par filtration des flocons de silice et d'alumine qui pourraient s'y être formés, enfin on verse 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 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 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 on traite le précipité suivant le § 111. 4, si on veut le doser d'après la méthode de *Stromeyer* ou celle de *Genth et Gibbs*. — *H. Rose* recommande de laver le précipité avec une dissolution saturée de chlorure de potassium ou de sulfate de potasse, de le dissoudre dans l'acide chlorhydrique, de précipiter dans la dissolution le protoxyde de cobalt avec de l'hydrate de potasse, après lavage de le chauffer au rouge dans un courant d'hydrogène, de laver de nouveau le cobalt et enfin de le peser. Je crois moins exacte la méthode de *Genth et Gibbs*, qui consiste à peser le mélange de $2(\text{CoO}, \text{SO}^2) + 3(\text{K}, \text{SO}^2)$ obtenu en traitant par l'acide sulfurique le précipité lavé.

13. Méthode fondée sur les propriétés des phosphates.

Le manganèse d'avec le nickel et le cobalt. — On ajoute à la dissolution chaude des sulfates ou des chlorures du sel ammoniac et de l'ammoniaque, puis de l'acide phosphorique (l'ammoniaque restant toujours en excès). Il se forme un précipité blanc dont la composition est $2\text{MnO}, \text{AzH}^4\text{O}, \text{PhO}^3 + 2\text{H}_2\text{O}$, qui par la calcination au rouge devient $2\text{MnO}, \text{PhO}^3$, tandis que tout le nickel reste dans la liqueur. S'il y a du cobalt, pour débarrasser le précipité de la petite quantité de ce métal qu'il pourrait contenir, on le redissout dans l'acide chlorhydrique et on précipite de nouveau par l'ammoniaque. Le précipité ne tarde pas à devenir cristallin peu après sa formation : il faut le laver avec une dissolution ammoniacale de sel ammoniac (*T. H. Henry*)(*). Les exemples cités sont satisfaisants.

14. Méthodes fondées sur l'action du cyanure de potassium.

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

(*) *Philosoph. Mag.*, t. XLII, p. 109, 1877.

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*) (*).

100

b. Le protoxyde de cobalt d'avec le protoxyde de nickel. Suivant *Liebig* (**). A la dissolution des deux oxydes, ne renfermant pas d'autres métaux, on ajoute de l'acide cyanhydrique, puis de la lessive de potasse et on chauffe jusqu'à ce que tout soit dissous. (Au lieu d'acide prussique et de potasse on peut aussi employer du cyanure de potassium exempt de cyanate.) On chauffe à l'ébullition la liqueur jaune rouge, pour chasser l'excès d'acide cyanhydrique. Par là le cyanure double de cobalt et de potassium ($KCy, CoCy$) qui d'abord était dissous se change en cobaltocyanure de potassium ($Co^2Cy^6, 5K$) avec dégagement d'hydrogène (***) , tandis que le cyanure double de potassium et de nickel dissous n'est pas modifié. On met dans la dissolution chaude du bioxyde de mercure en poudre fine et délayé dans de l'eau, et on fait bouillir. Tout le nickel se précipite, partie à l'état d'oxyde, partie à l'état de cyanure, parce que le mercure prend sa place. (Si le liquide était neutre avant l'addition de l'oxyde de mercure, il devient alcalin après avoir bouilli avec ce réactif.) On chauffe au rouge, après lavage, le précipité d'abord verdâtre, qui peut être gris jaunâtre s'il y a excès d'oxyde de mercure : il reste du protoxyde de nickel pur.

Pour doser le cobalt dans le liquide filtré, on le sursature avec de l'acide acétique, on le précipite à la température de l'ébullition avec du sulfate de cuivre; on laisse bouillir quelque temps, on filtre le cobaltocyanure de cuivre ($Co^2Cy^6, 3Cu + 7H_2O$); on le décompose en le faisant bouillir avec une lessive de potasse, et d'après le poids d'oxyde de cuivre on calcule celui du cobalt. — Le procédé suivant indiqué par *Vöhler* (****) est plus commode et plus direct. On neutralise presque complètement le liquide filtré avec de l'acide azotique (une légère réaction alcaline n'est pas nuisible), et on ajoute une solution d'azotate de protoxyde de mercure aussi neutre que possible. On peut laver facilement le précipité blanc de cobaltocyanure de mercure qui contient tout le cobalt, et donne par calcination, au contact de l'air, de l'oxyde salin de cobalt pur (qu'il est bon de réduire dans un courant d'hydrogène, § 111).

Au lieu de précipiter le nickel avec le bioxyde de mercure, on peut, suivant *Liebig* (*****), sursaturer de chlore la dissolution froide et débarrassée par ébullition de toute trace d'acide cyanhydrique libre, et re-

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XLIII, 129.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXV, 244.

(***) $2(CoCy, KCy) + KCy + H_2C = (Co^2Cy^6, 5K) + H_2$.

(****) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXX, 256.

(*****) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXXVII, 128.

dissoudre avec une lessive de potasse ou de soude le précipité de cyanure de nickel qui se forme. Le chlore n'a pas d'action sur le cyanure double de potassium et de cobalt, tandis qu'il décompose le cyanure double de nickel et de potassium, et précipite tout le nickel sous forme de peroxyde noir.

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 on verse de temps en temps une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique, mais de façon toutefois à ne pas rendre la dissolution acide. — On mélange ensuite la solution avec de l'acide chlorhydrique dans un ballon dont le col est incliné, et on fait bouillir jusqu'à ce que le cobaltcyanure 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 tout le cobalt est à l'état de cobaltcyanure de potassium, et tout le zinc à l'état de zincate alcalin), et on y précipite le zinc par l'acide sulfhydrique (§ 108). Avec le liquide filtré on opère suivant (100) pour doser le cobalt. — La séparation des deux métaux est complète et facile à faire (*Fresenius et Haidlen*).

d. Le protoxyde de cobalt d'avec le protoxyde de manganèse. — A la dissolution des deux oxydes on ajoute de l'acide cyanhydrique, puis de la lessive de potasse ou de soude, et l'on chauffe. Si la quantité d'acide prussique est suffisante, le cyanure de cobalt, d'abord précipité, se redissout complètement, tandis que le cyanure de manganèse reste non dissous en majeure partie. On filtre et on traite le liquide exactement comme pour la séparation du cobalt d'avec le nickel; on calcine ensemble les deux précipités de manganèse. Lorsqu'on a chassé le bioxyde de mercure ajouté, il reste de l'oxyde salin de manganèse. — On voit qu'on pourrait en même temps séparer le cobalt d'avec le nickel et le manganèse: on obtiendrait dans ce cas la partie du manganèse dissous avec l'oxyde de nickel.

e. 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 mono-sulfure de potassium (et non pas du sulfhydrate d'ammoniaque), on laisse digérer à chaud et déposer le sulfure de zinc, on filtre et on dose le nickel dans la liqueur en la chauffant longtemps avec de l'acide chlorhydrique finant et de l'acide azotique, ou au lieu de ce dernier

101

102

105

avec du chlorate de potasse ; on évapore et enfin on précipite avec la lessive de potasse (*Wöhler*) (*).

15. 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 de protoxyde de nickel et de cobalt entraînant un peu 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 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, 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 de zinc qui s'était précipité tout d'abord avec les deux oxydes. — Cette méthode ne donne de résultats exacts que pour la séparation du nickel et du zinc (voir le § 111. b.).

b. Le zinc d'avec le fer dans les alliages. — Suivant *Bo-bierre*, on peut faire facilement et exactement cette analyse en chauffant l'alliage au rouge dans un courant d'hydrogène (150).

16. Méthodes fondées sur le dosage volumétrique de l'un des corps et le dosage de l'autre par différence.

a. Le peroxyde 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. Je rappellerai ici ce qui est dit à la page 422 à propos du traitement d'une solution chlorhydrique par le permanganate de potasse. On obtient l'alumine par différence. Ce procédé est commode et applicable surtout

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXXIX, 376.

(**) *Berzelius' Werke*, t. I, p. 144.

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 titrer le fer on peut aussi le précipiter par le sulfhydrate d'ammoniaque, après addition d'acide tartrique et d'ammoniaque.

b. Le peroxyde de fer d'avec le protoxyde de fer (ou l'oxyde de zinc, ou le protoxyde de nickel).

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 on dose le protoxyde de fer avec des 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 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 avec le caméléon, il faut faire bien attention à ce qui est dit à la page 422. — 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 page 575). 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*).

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.

β. Le peroxyde de fer d'avec le protoxyde, suivant *Bunsen*. — On remplit le petit ballon *d* (fig. 66, page 314) aux deux tiers avec de l'acide chlorhydrique fumant, et 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 bout, puis un léger excès de bichromate de potasse, qui se trouve aussi dans un petit tube de verre; on adapte le tube à dégagement, et on opère tout à fait, pour le reste, comme il est dit au § 130. d. 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 employée 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 82.

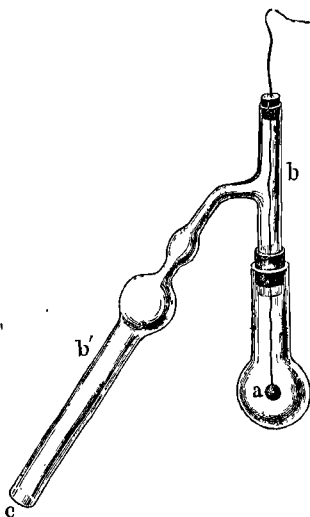


Fig. 82.

Aussitôt qu'on reconnaît, à la couleur du liquide, que la réduction est complète, on refroidit le petit ballon, en le plongeant dans de 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 pour faire tomber le peu de liquide qui y reste adhérent; on enlève bb' , et après avoir rapidement ajouté le bichromate de potasse, 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° (67). On fera attention que le précipité contient le manganèse à l'état de Mn^2O^3 .

d. Le protoxyde de manganèse d'avec l'oxyde de zinc, suivant *Krieger*. — On précipite avec le carbonate de soude à l'ébulli-

(*) *Ann. d. Chim. u. Pharm.*, LXXVII, 291.

tion, on lave le précipité avec de l'eau bouillante, on sèche et 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° (67). — S'il n'y a pas assez de zinc, on opère suivant (67. N. B.).

17. 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 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 ($6FeCl + AuCl^{3} = 5Fe^{2}Cl^{3} + Au$) (H. Rose) 110

IV. 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.

On précipite le fer (qui doit être peroxydé) et l'alumine par le carbonate de baryte (*), et on les sépare tous deux d'après une des méthodes données au § 160, après avoir préalablement éliminé la baryte. — Dans le liquide filtré, on précipite, ce que je préfère, le manganèse à l'aide de sulphydrate d'ammoniaque jaune (59), — ou bien par le carbonate de baryte (65), après addition d'un peu d'acide chlorhydrique et saturation par le chlore, — ou bien encore, suivant Gibb, en employant le peroxyde de plomb (65). — Si l'on a appliqué la première méthode, on dissout le sulfure de manganèse dans l'acide chlorhydrique, on ajoute à la solution un peu d'acide sulfurique, on

(*) 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 de platine.

filtre et on dose le manganèse suivant le § 109. 1. a. ou 2; si l'on précipite par le carbonate de baryte, il faut séparer le manganèse dans le précipité suivant le § 159; si l'on fait usage du peroxyde de plomb, il faut traiter le précipité suivant le § 162. — On précipite ensuite la dissolution étendue avec l'acide sulfurique, on lave le précipité jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus troublées par le chlorure de baryum; si l'on a fait usage du bioxyde de plomb, on précipite les traces de plomb par l'acide sulfhydrique, puis la chaux avec l'oxalate d'ammoniaque, après addition d'ammoniaque. On évapore le liquide filtré à siccité, on chauffe au rouge et on sépare la magnésie des alcalis, d'après le § 153.

S'il y a de grandes quantités d'alumine et proportionnellement peu de manganèse et de fer, on peut d'abord saturer avec du chlore la dissolution contenant un peu d'acide libre, précipiter en même temps avec le carbonate de baryte, le peroxyde de fer, l'alumine et le manganèse, dissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique, précipiter d'abord la baryte par un léger excès d'acide sulfurique, puis les trois bases par le carbonate de soude, et calciner et peser le précipité après un lavage complet: il contient le manganèse à l'état de Mn^2O^4 . En dosant celui-ci d'après (108), et le peroxyde de fer volumétriquement d'après le § 113. 5. b., on obtient l'alumine par différence. On voit facilement que le même essai peut être employé pour doser d'abord le manganèse, puis ensuite le fer. Dans cette méthode, il faut seulement faire attention qu'on peut avoir un poids un peu trop fort d'alumine, parce que lorsqu'on la précipite avec un alcali fixe, on ne peut guère l'en débarrasser complètement par les lavages. On pourra donc commencer par précipiter en même temps l'alumine, le fer et le manganèse par l'ammoniaque, après qu'on aura préalablement saturé la liqueur avec du chlore, ou qu'on l'aura additionnée d'acide hypochloreux. Toutefois, il est bon de ne filtrer à l'abri du contact de l'air qu'après avoir laissé reposer assez longtemps. Il faut aussi s'assurer que le liquide filtré ne contient plus de manganèse, en y versant du sulfhydrate d'ammoniaque, et en laissant reposer longtemps.

2. Méthode fondée sur l'emploi d'un acétate ou d'un formiate alcalin.

On commence par éliminer par évaporation le trop grand excès d'acide 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 ou du formiate de soude, et on opère, en général, d'après le § 113. 1. d. Après un lavage complet, on sèche, on calcine et on pèse le précipité. On

(*) S'il fallait doser les alcalis dans le liquide filtré, on remplacerait les sels de soude par les sels d'ammoniaque correspondants.

le dissout dans de l'acide chlorhydrique concentré, et 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 l'eau, et on dose le fer suivant le § 113. 5. 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 (59) ou le chlore (64) (65); on chasse ensuite le sulfhydrate en excès en faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique, on sépare le soufre déposé par filtration, et on précipite la chaux par addition d'ammoniaque et d'oxalate d'ammoniaque; et 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.

3. Méthode fondée sur l'emploi du sulfhydrate d'ammoniaque.

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° (112). On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et on sépare l'alumine d'avec le fer et le manganèse suivant (72) ou (75), puis le fer du manganèse à l'aide du succinate d'ammoniaque (80).

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.

a. Après avoir ajouté une proportion relativement considérable de sel ammoniac, et en prenant toutes les précautions indiquées au n° (75), 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 presque toute l'alumine (il en reste souvent un peu en dissolution) et quelques traces de magnésie. On le filtre, on lave, on

calcine et on pèse le précipité : on le traite ensuite par l'une des méthodes du n° (111). S'il reste de la silice non dissoute, on la dose et on la retranche. — S'il y a beaucoup d'alumine ou une forte proportion de magnésie, on ajoute un excès de potasse pure à la dissolution chlorhydrique ou sulfurique, on chauffe, on filtre, et dans le précipité on sépare le peroxyde de fer et les traces de magnésie qui pourraient s'y trouver (62). — On concentre avec addition d'un peu d'acide chlorhydrique le liquide séparé par filtration de l'alumine et du peroxyde de fer, on précipite et on dose le manganèse suivant le § 109. 2. à l'état de sulfure, puis, dans le liquide filtré, on détermine les terres alcalines et les alcalis suivant le n° (112). On fait digérer avec de l'acide chlorhydrique le sulfure de manganèse pesé, on fond le résidu qu'il pourrait y avoir avec du bisulfate de potasse et on essaye dans les liqueurs réunies s'il n'y aurait pas un peu d'alumine (73).

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 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 on sépare la chaux à l'état d'oxalate avec l'ammoniaque. Dans la dissolution on sépare le fer de l'alumine d'après (72); 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 (19), 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. 115

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 dix fois son poids de carbonate de soude anhydre, on couvre le creuset et pendant au moins $\frac{3}{4}$ d'heure on chauffe au 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 ce que l'acide soit presque entièrement dissout, on ajoute quelques gouttes 116

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° (73) (*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. 117

On opère d'abord suivant le n° (42). 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. (Nous avons déjà dit (66) que, dans certaines circonstances, il pouvait se dissoudre un peu de manganèse : on retrouve ces 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 on pèse l'oxyde salin qui reste. On évapore la dissolution dans un creuset en platine, on chauffe au rouge et on pèse le mélange de peroxyde de fer et d'alumine (et peut-être d'un peu d'oxyde salin de manganèse). On en traite une portion d'après le n° (85) et 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 (85. C.), il chauffe légèrement au rouge et en reprenant par l'eau le 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 verse le résidu avec un mélange

d'acide oxalique et d'acide azotique, on ajoute un peu d'acide sulfurique et on recommence l'opération.)

b. Dans le liquide filtré ou précipité d'abord la chaux par l'oxalate d'ammoniaque et 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.

On précipite avec l'ammoniaque (41), 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 (117) et 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 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 (112).

118

APPENDICE AU QUATRIÈME GROUPE, AUX §§ 158, 159, 160.

Séparation de l'oxyde d'urane d'avec les autres oxydes des groupes I à IV.

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 (page 207, fig. 61), on enlève les chlorures alcalins avec de l'eau et 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).

119

Fr. Stolba (*) sépare l'oxyde d'urane des alcalis en précipitant ceux-ci à l'état de fluosiliciure avec addition d'alcool. Cela repose sur ce que le fluosiliciure d'uranium correspondant au peroxyde est soluble dans

(*) *Zeitschrift für Analytische Chemie*, Université Lille 1

l'alcool, tandis que les fluosiliciures de potassium et de sodium ne s'y dissolvent pas. On verse sur l'oxyde d'urane alcalin une dissolution aqueuse d'acide hydrofluosilicique contenant de 3 à 5 pour 100 de HFl , SiFl_2 , on chauffe un peu pour favoriser la dissolution et si la poudre jaune n'a pas complètement disparu au bout de quelque temps, on verse de nouveau de l'acide hydrofluosilicique. Lorsque la décomposition est complète, on laisse refroidir, on ajoute 3 à 4 volumes d'alcool à 75 ou 80 pour 100, on mélange, on laisse reposer dans un lieu obscur ou tout au moins à l'abri des rayons directs du soleil, jusqu'à ce que les fluosiliciures se soient déposés, on filtre à travers du papier un peu épais, humecté d'avance avec de l'alcool, et on lave avec de l'alcool jusqu'à ce que le liquide qui passe n'ait plus de réaction acide. Si l'on ne s'était pas mis à l'abri des rayons solaires, il se déposerait avec le fluosiliciure alcalin du fluosiliciure d'urane vert. — On dose volumétriquement les fluosiliciures alcalins qui sont sur le filtre (§§ 215. ff.).

Pour être certain que l'on a bien tout le fluosiliciure métallique, il est bon, après avoir lavé à l'alcool le vase dans lequel on a fait la précipitation et la barbe de plume qu'on aura employée pour détacher le précipité, de les laver avec de l'eau chaude qu'on ajoutera au liquide principal. Si les deux alcalis étaient ensemble, on transformerait leurs fluosiliciures en sulfates et on les séparerait suivant le § 152.

L'oxyde d'uranium peut être séparé de la baryte par l'acide sulfurique seul; de la chaux et de la strontiane 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 et en traitant le résidu par l'eau.

On peut aussi précipiter l'uranium avec le sulfhydrate d'ammoniaque dans une dissolution qui renferme des alcalis, des terres alcalines, ou tous les deux ensemble. On fera seulement attention que la dissolution doit contenir une quantité suffisante de sel ammoniac et d'ammoniaque libre, que le précipité ne doit être filtré qu'après un long repos (24 à 48 heures) dans un ballon fermé et qu'il ne doit pas y avoir de carbonates alcalins. On fait usage de sulfhydrate d'ammoniaque incolore ou seulement légèrement jaunâtre et on évite d'en mettre un trop grand excès. La couleur du précipité est tantôt jaune sale, tantôt brune, rouge brun ou noire, suivant la proportion de sel ammoniac, d'ammoniaque et de sulfhydrate, parce que ce précipité n'est pas un sulfure correspondant à l'oxyde, mais il renferme de l'uranium, de l'oxygène, de l'ammonium, du soufre et de l'eau (*Patera*). On le lave avec de l'eau contenant du sulfhydrate d'ammoniaque, on le sèche, on le grille assez longtemps. On le chauffe fortement au rouge dans une atmosphère d'hydrogène, on le laisse refroidir dans un courant rapide d'hydrogène et

on pèse le protoxyde d'urane qui reste (*H. Rose*). — Si la quantité des alcalis et des terres alcalines qu'il faut séparer de l'uranium est considérable, on redissout le précipité lavé dans l'acide chlorhydrique et on recommence la précipitation par le sulphydrate d'ammoniaque.

On peut aussi séparer la magnésie de l'oxyde d'urane à l'aide de l'ammoniaque. On chauffe à l'ébullition la dissolution additionnée d'une quantité suffisante de sel ammoniac, on sursature d'ammoniaque, on prolonge l'ébullition jusqu'à ce que l'odeur de l'ammoniaque ne soit plus que très-faible, on filtre le liquide chaud et on lave avec de l'eau chaude ammoniacale le précipité qui, obtenu de cette façon, ne retient pas du tout de magnésie (*H. Rose*). 121

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 évaporer 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 on précipite avec l'ammoniaque (§ 114).

La séparation de l'urane d'avec les métaux du quatrième groupe repose sur ce fait simple que le carbonate d'ammoniaque empêche la précipitation de l'urane par le sulphydrate d'ammoniaque, mais pas du tout celle des autres métaux. Dans la solution on verse un mélange de carbonate et de sulphydrate d'ammoniaque, on laisse déposer dans un ballon fermé et on lave le précipité avec de l'eau additionnée de carbonate et de sulphydrate d'ammoniaque. On sursature avec précaution le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique, on chauffe en ajoutant de l'acide azotique pour transformer le protoxyde d'urane en peroxyde que l'on précipite avec de l'ammoniaque (*H. Rose*). 122

La séparation de l'oxyde d'urane et du peroxyde de fer s'effectue aussi au moyen d'un excès de carbonate d'ammoniaque. Avant de précipiter l'oxyde d'urane dans la liqueur filtrée, on enlève avec un peu de sulphydrate d'ammoniaque la petite quantité de peroxyde de fer qui est restée (*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 (71).

(*) *Compt. rend.*, LII, 106.

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 : 125. 124.
 Le bioxyde et le protoxyde de mercure d'avec les oxydes des groupes I à IV : 125. 125.
 L'oxyde de plomb d'avec les oxydes des groupes I à IV : 125. 126.
 » » le protoxyde de manganèse : 156.
 L'oxyde de bismuth d'avec les oxydes des groupes I à IV : 125. 154.
 » » le protoxyde de manganèse : 156.
 L'oxyde de cuivre d'avec les oxydes des groupes I à IV : 125. 127. 128.
 » » l'oxyde de zinc : 150.
 » » le protoxyde de manganèse : 156.
 » » le peroxyde de fer : 152.
 » » le protoxyde de nickel : 155.
 L'oxyde de cadmium d'avec les oxydes des groupes I à IV : 125.
 » » l'oxyde de zinc : 155.
 » » le protoxyde de manganèse : 156.

A. Méthode générale.

Tous les oxydes du cinquième groupe d'avec ceux des quatre premiers.

Principe : *L'acide sulfhydrique 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 : 125

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 sulfhydrique 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 *Spirgatis*, 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 résultats que nous avons obtenus.

Dans une dissolution renfermant du cuivre et du zinc on verse beaucoup d'acide chlorhydrique, par exemple pour 0^{er},2 d'oxyde de cuivre dans 25 CC., 10 CC. d'acide chlorhydrique de densité 1,1 : on fait passer un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à grand excès, on filtre avant que l'excès d'acide sulfhydrique 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 on précipite de nouveau par l'acide sulfhydrique. Alors le précipité ne renferme pas trace de zinc et on le traite d'après le § 119. 3.

S'il y a du cadmium, il en reste toujours un peu dans la dissolution quand on ajoute autant d'acide que nous avons indiqué. Dans ce cas, après avoir fait passer le courant d'acide sulfhydrique gazeux, on ajoute de l'eau saturée de ce gaz jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus de sulfure de cadmium et on opère comme pour la séparation du cuivre. Pour séparer le zinc du cadmium, il est donc aussi nécessaire de faire une seconde précipitation avec l'acide sulfhydrique si la quantité de zinc est un peu considérable : mais dans ce cas les résultats sont tout à fait satisfaisants.

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. 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, si c'est nécessaire, opérer comme il est dit à la fin de la remarque β.

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

(*) *On the Impurities of commercial Zinc, etc. Mémoires of the American Academy of Arts, etc.*, VOLS - LILLIAD - Université Lille 4

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.

«. Pour séparer le cuivre d'avec le nickel (et le cobalt), 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.

B. Méthodes spéciales.

Chaque oxyde du cinquième groupe à séparer de chaque oxyde ou de tous les oxydes des quatre premiers groupes.

1. On séparera très-facilement et très-exactement l'argent des oxydes 124
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. Dans ces conditions on fera bien de rassembler le chlorure d'argent sur un filtre (§ 115. 1. a. c.), parce que l'on a trop de liquide quand on lave par décantation.

2. Pour séparer le mercure des métaux des quatre premiers 125
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.

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.).

3. On séparera très-bien l'oxyde de plomb des bases dont les 126
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 sesquicarbonate d'ammoniaque ordinaire et sans chauffer. Le sel de plomb seul est décomposé. On lave d'abord avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque, puis avec de l'eau, et on sépare le carbonate 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 § 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. On précipite le cuivre à l'état de sulfure avec l'hyposulfite de soude (****) dans la dissolution acidulée avec de l'acide sulfurique (§ 119. 1. c.) : puis on dose ce sulfure suivant le § 119. 3. Le liquide filtré et les eaux de lavage renferment les autres bases. On évapore après addition d'acide azotique, on filtre et dans ce liquide on dose les autres oxydes (*****). Bons résultats.

Il est dit au § 119. 1. c. qu'il est bon, pour précipiter le cuivre, d'employer une dissolution exempte d'acide chlorhydrique et d'acide azotique; cela n'est cependant pas absolument nécessaire, seulement en présence de ces acides il faut employer beaucoup plus du précipitant. C'est qu'avec l'acide chlorhydrique, le protochlorure de cuivre qui se forme n'est décomposé que par un grand excès d'hyposulfite de soude, et avec l'acide azotique le réactif n'agit sur le sel de cuivre que lorsque tout l'acide azotique est décomposé.

(*) *Journ. f. practk. Chem.*, LXVI, 166.

(**) *Journal 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 de soude pour précipiter certains métaux à l'état de sulfure a été indiqué déjà, en 1842, par *C. Himly* (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XLIII, 150) : et cette remarque resta longtemps inaperçue. Plus tard, *Vöhl* (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCVI, 257) et *Slater* (1855) reprirent cette question. Mais c'est *Fiajotol* (*Ann. des Mines*, 1855, 641) qui, le premier, a appliqué cette réaction aux analyses quantitatives. Les *Annales de l'Université de Liège* ne laissent rien à désirer.

b. On précipite le cuivre à l'état de *sulfocyanure*, suivant le § 119. 125
 3. b., 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 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 sulfocyanure de potassium.

c. Il y a encore une autre méthode, qu'on a voulu remettre en vi- 126
 gueur, et que *Flajolot* (**) a rappelée; elle consiste à précipiter le cuivre avec de l'iode dans une dissolution aqueuse d'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 en dissolution une quantité appréciable de cuivre. Toutefois ce procédé est commode.

5. L'oxyde de cuivre d'avec l'oxyde de zinc.

a. *Bobierre* (****) a employé le procédé suivant avec succès pour 130
 l'analyse d'un grand nombre d'alliages de cuivre et de zinc. On chauffe pendant au plus $\frac{5}{4}$ 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. Le plomb ne se volatilise pas non plus.

b. La méthode de *Rivot* et de *Bouquet*, consistant à précipiter la 131
 dissolution ammoniacale de cuivre avec l'hydrate de potasse solide, donne des résultats inexacts, parce qu'avec l'oxyde de cuivre il se précipite toujours de l'oxyde de zinc.

6. L'oxyde de cuivre d'avec le peroxyde de fer. — Le plus 132
 ancien procédé qu'on emploie pour séparer ces deux oxydes, consiste à les précipiter avec 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

(*) *Pogg. Ann.*, CX, 424.

(**) *Annal. des Mines*, 1855, 641.

(***) *Pogg. Ann.*, CX, 425.

(****) *Compt. rend.*, XXXVI, 224. - Université Lille 1

coloré en bleu d'une façon sensible, autrement le peroxyde de fer retient toujours de l'oxyde de cuivre.

7. L'oxyde de cuivre d'avec le protoxyde de nickel. — 133
 Si l'on a 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 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 dissolution de sucre de raisin pur, et 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 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 (§ 119. 5. c.). 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 on précipite le nickel avec la lessive de potasse, suivant le § 110. a. (*Dewilde*).

8. Le bismuth d'avec les métaux des quatre premiers 134
 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*) (*).

9. L'oxyde de cadmium d'avec l'oxyde de zinc. — On en fait 135
 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 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.

10. Le protoxyde de manganèse d'avec les oxydes de 136
 plomb, de bismuth, de cadmium et de cuivre — Si l'on a une dissolution contenant du protoxyde de manganèse et 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

(*) *Pogg. Ann.* 429. 429. LIAD - Université Lille 1

pèse, et dans une portion du résidu on dose le manganèse volumétriquement (67). S'il y a une quantité suffisante d'oxyde de plomb, de bismuth, de cadmium ou de cuivre, le résidu a pour composition $Mn^2O^3 + x.MO$ (Krieger). Il ne faudra 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, car l'oxyde de cuivre surtout n'est pas facilement précipité complètement par les carbonates alcalins.

II. Séparation des oxydes du cinquième groupe entre eux.

§ 163.

L'oxyde d'argent d'avec l'oxyde de cuivre :	157. 142. 143. 144. 157. 158 159.
» l'oxyde de cadmium :	157. 142. 144.
» » de bismuth :	157. 141. 144.
» le bioxyde de mercure :	157. 142. 144. 155. 154. 176.
» l'oxyde de plomb :	157. 140. 141. 144. 149. 157. 158. 159.
Le bioxyde de mercure d'avec l'oxyde d'argent :	157. 142. 144. 152. 154. 176.
» le protoxyde de mercure :	158.
» l'oxyde de plomb :	159. 140. 141. 144. 152. 154.
» » de bismuth :	141. 144. 152.
» » de cuivre :	159. 145. 144. 152. 154.
» » de cadmium :	159. 152.
Le protoxyde de mercure d'avec le bioxyde de mercure :	158.
» l'oxyde de cuivre :	158. 159. 154.
» » de cadmium :	158. 159.
» » de plomb :	158. 159. 140. 141. 154.
(Voir en outre la séparation du bioxyde de mercure d'avec les autres métaux.)	
L'oxyde de plomb d'avec l'oxyde d'argent :	157. 140. 141. 144. 149. 157. 158. 159.
» le bioxyde de mercure :	159. 140. 141. 144. 152. 154.
» l'oxyde de cuivre :	140. 141. 144. 146.
» » de bismuth :	140. 146. 155. 156.
» » de cadmium :	140. 141. 144.
L'oxyde de bismuth d'avec l'oxyde d'argent :	157. 141. 144. 155.
» » de plomb :	140. 146. 155. 156.
» » de cuivre :	141. 144. 145. 147. 155.
» » de cadmium :	141. 144. 145. 146. 154.
» le bioxyde de mercure :	141. 144. 152.
L'oxyde de cuivre d'avec l'oxyde d'argent :	157. 142. 143. 144. 157. 158. 159.
» » de plomb :	140. 141. 144. 146.
» » de bismuth :	141. 144. 145. 147. 155.
» le bioxyde de mercure :	159. 145. 144. 152. 154.
» l'oxyde de cadmium :	145. 144. 146. 148. 150. 155.
L'oxyde de cadmium d'avec l'oxyde d'argent :	157. 142. 144.
» » de plomb :	140. 141. 144.
» » de bismuth :	141. 144. 145. 146. 151.
» » de cuivre :	145. 144. 146. 148. 150. 155.
» le bioxyde de mercure :	159. 152.

1. Méthodes fondées sur l'insolubilité de certains chlorures dans l'eau ou dans l'alcool.

a. L'oxyde d'argent d'avec les oxydes de cuivre, de cadmium, de bismuth, le bioxyde de mercure, l'oxyde de plomb. 137

α. Pour séparer l'oxyde d'argent d'avec les oxydes de cuivre, de cadmium, 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 on sépare le chlorure d'argent du liquide qui contient les autres oxydes, d'après le § 115. 1. a.

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*) (*). 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 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 donnera 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 de soude (*Anthou*). On précipite le plomb dans la liqueur filtrée à l'aide de l'acide sulfurique.

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 de verser la dissolution de sel marin.

(*) *Ann. d. Chim. Phys.* LXXXI, 498.

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 déposer on le recueille sur un filtre pesé, ou le sèche à 100° et 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 on précipiterait après avoir fortement étendu d'eau. — Il faut toujours faire bien attention à 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. 138

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. — Si le mercure est à l'état de bioxyde ou l'état de protoxyde, on le précipite suivant le § 118. 2. a. 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 (138). 139

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'alcool et à laver le chlorure de plomb avec de l'alcool. La méthode (140) 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. On lave le précipité avec de l'eau additionnée 140

d'acide sulfurique, on la chasse ensuite avec de l'alcool, on sèche et on pèse (§ 116. 5.). Dans le liquide filtré on précipite les autres oxydes par l'acide sulfhydrique. S'il y avait de l'argent en certaine quantité, on ne pourrait pas appliquer cette méthode, à cause de la difficulté avec laquelle se dissout le sulfate d'argent. — Dans ce cas on peut, comme l'ont fait *Éliot 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 la petite quantité d'argent qui a pu se dissoudre au moyen de l'acide sulfurique. — Pour séparer le plomb du bismuth, la meilleure manière d'opérer est la suivante, suivant *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 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. 3. On ajoute au liquide filtré une grande quantité d'eau et 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*) (***)

a. L'oxyde de plomb et celui de bismuth d'avec les autres 141
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.

b. L'oxyde d'argent d'avec le bioxyde de mercure, l'oxyde 142
de cuivre et celui de cadmium. — Si la solution renferme beau-

(*) *Proceedings of the American Academy of the Arts and Sciences*. 1869.

(**) *Pogg. Ann.*, CX, 452.

(***) *Ann. d. Chim. Phys.* LXV, 140.

coup 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 l'excès d'acide azotique. On traite le cyanure d'argent suivant le § 115. 3., ou bien on peut le transformer en argent métallique en le chauffant au rouge dans un creuset de porcelaine jusqu'à ce que le poids ne varie plus. Si le liquide filtré ne contient que du mercure et du cadmium, on traite immédiatement par l'acide sullhydrique, 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 sullhydrique ou la lessive de potasse ou de soude (§ 119. 3. ou 1.).

c. L'oxyde de cuivre d'avec l'oxyde d'argent, l'oxyde de mercure et l'oxyde 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 sullhydrique ou du sullhydrate d'ammoniaque tant qu'il se forme un précipité. Par là on précipite complètement du sulfure d'argent, du sulfure de cadmium et du 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 on précipite avec la lessive de potasse ou celle de soude (§ 119. 1.), ou on dose à l'état de sulfure (§ 119. 5.). 145

d. Tous les métaux du cinquième groupe les uns d'avec les 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 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 traite la liqueur filtrée par un excès d'acide azotique étendu et on sépare par filtration le cyanure d'argent précipité, qu'on dosera suivant le § 115. 3. — Au nouveau liquide filtré on ajoute encore du carbonate de soude jusqu'à neutralité, puis du cyanure de potassium et on précipite par l'acide sullhydrique. On y verse 144

encore un peu de cyanure de potassium (pour redissoudre le peu de sulfure de cuivre qui aurait pu être précipité) et on sépare par filtration le précipité formé de sulfure 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 on sépare les premiers suivant (139) ou (152).

4. *Méthodes fondées sur la formation et la précipitation de sels basiques insolubles.*

L'oxyde de bismuth d'avec les oxydes de cuivre et de cadmium (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 et le cadmium par l'acide sulfhydrique. Les résultats sont assez bons (H. Rose) (*).

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. Læwe) (**).

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 la dissolution ne soit plus 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. Læwe) (**).

5. *Méthodes fondées sur la solubilité de certains oxydes dans l'ammoniaque ou dans le carbonate d'ammoniaque.*

a. L'oxyde de cuivre d'avec l'oxyde de bismuth.

α. On verse un excès de carbonate d'ammoniaque dans la solution (azotique). 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

(*) Pogg. Ann., CX, 450.

(**) Journ. für Prakt. Chem., LXXV, 545.

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° (145) (*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.

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 (147). Ce procédé de séparation est plus commode mais moins exact que celui du n° (145) ou (155). 148

c. Le chlorure de plomb et le chlorure d'argent peuvent être 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 par filtration du chlorure d'argent, il n'y aurait pas des quantités appréciables de chlorure d'argent resté en dissolution à la faveur des sels ammoniacaux. 149

6. Méthode fondée sur la précipitation du cuivre à l'état de sulfocyanure

L'oxyde de cuivre d'avec l'oxyde de cadmium (et, voir (128), 150 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*).

7. Méthode fondée sur les propriétés des chromates.

Le bismuth d'avec le cadmium. — On précipite le bismuth 151

(*) *Pogg. ann.*, 1830, 130.

d'après le § 120. 2. Le liquide filtré contient tout le cadmium. On concentre par évaporation et 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 cuivre, 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 concentration moyenne et en chauffant à l'ébullition. Tous les sulfures se dissolvent, sauf celui de mercure. La condition de réussite c'est l'absence de toute trace 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 bouillir avec de l'acide sulfurique étendu (1 partie d'acide concentré et 5 parties d'eau) les sulfures précipités et bien lavés, et 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 (****)).

9. Méthodes fondées sur la volatilisation de certains métaux, oxydes, chlorures ou sulfures.

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 on mélange bien intimement. On met une portion de la matière dans la boule D (fig. 85), on y fait passer un courant lent de chlore gazeux et 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 (p. 412) : 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 chauffe la dissolution jusqu'à ce que l'odeur du chlore ait disparu et on dose le mercure suivant le § 118, après avoir enlevé par filtration le peu de soufre non dissous qui pourrait rester. Si le résidu du tube D n'est formé que de chlorure d'argent ou

(*) Journ. f. prakt. Chem., LXVII, 469.

(**) Philos. Magaz., XI, 204.

(***) Pogg. Ann., XCVI, 322.

(****) Ann. d. Chim. et Phys., 286.

de chlorure de plomb, on peut le peser directement : mais s'il contient plusieurs métaux, on réduit les chlorures en les chauffant au rouge

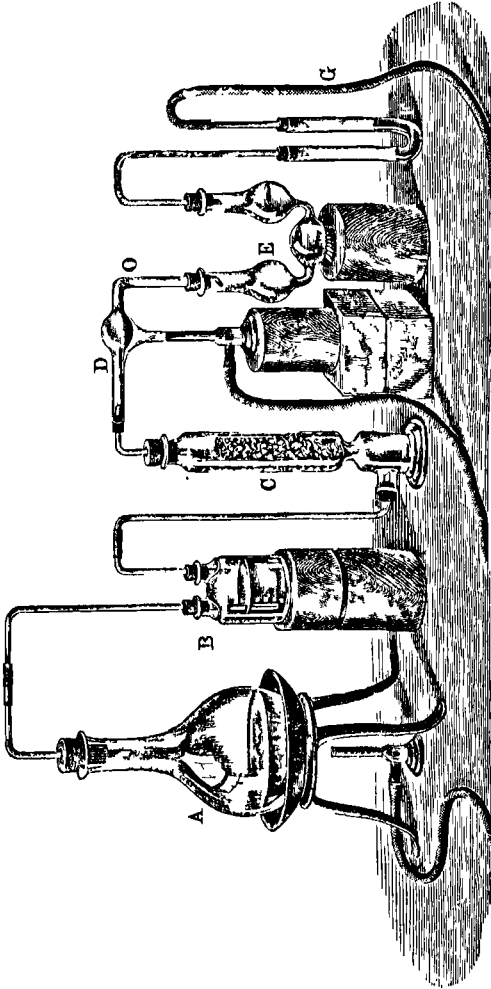


Fig. 85.

dans un courant d'hydrogène et on dissout les métaux dans l'acide azotique pour les séparer. — On fera bien atten-

tion 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°, parce que pendant la dessiccation le sulfure de plomb; par exemple, diminue d'abord de poids en perdant de l'humidité, puis devient peu à peu de plus en plus lourd parce qu'il absorbe de l'oxygène. 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 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 la quantité de sulfure correspondant 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 et le sulfure de plomb ne change pas. — Les résultats sont bons.

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.

b. L'oxyde de bismuth d'avec les oxydes d'argent, de plomb et de cuivre. — La séparation se fait exactement de la même façon que celle du mercure d'avec les mêmes métaux (154). — 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). Dans les tubes E et F (fig. 84) on met de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique et on y dose le bismuth suivant le § 120. 155

10. Précipitation à l'état métallique d'un métal par un autre.

L'oxyde de plomb d'avec l'oxyde de bismuth. — On précipite la dissolution avec du carbonate d'ammoniaque, on dissout dans l'acide acétique les carbonates lavés, dans la dissolution enfermée dans un flacon qu'on peut boucher on place un bâton pesé 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 verse ensuite sur un filtre le bismuth 156

précipité et séparé du plomb avec la fiole à jet, après lavage on le dissout dans l'acide azotique, on évapore la dissolution et 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).

11. Séparation de l'argent par la coupellation.

Pour séparer dans les alliages l'argent d'avec le cuivre, le plomb, etc., on se servait autrefois de la méthode dite par *coupellation*. 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. Comptes rendus*, XXIX, 689. — *Dingler*, CXV, 276). Quant à la manière de conduire l'opération, je renvoie au chapitre des spécialités : « Dosage de l'argent dans les galènes. »

157

12 Dosage volumétrique de l'argent en présence du plomb et du cuivre, fondé sur l'action réciproque de l'azotate d'argent et de l'iodeure d'amidon.

Voir § 115. II. (page 249).

158

13. Méthodes fondées sur l'action réciproque d'une dissolution ammoniacale de protochlorure de cuivre et d'une dissolution ammoniacale d'oxyde d'argent.

Si l'on verse une dissolution fortement ammoniacale de protochlorure de cuivre et d'ammoniaque dans une dissolution d'azotate d'argent également sursaturée d'ammoniaque, il se forme aussitôt un précipité d'argent métallique. — *Millon* et *Commaille* (*) ont fondé sur ce fait les procédés suivants de séparation.

a. Dosage de l'oxyde d'argent en présence de l'oxyde de plomb et de l'oxyde de cuivre. — On ajoute un excès d'ammoniaque, on filtre, on verse un excès d'une dissolution ammoniacale de protochlorure de cuivre, on laisse déposer le précipité blanc mat, on le ramasse sur un filtre, on le lave avec de l'eau ammoniacale, on le

159

chauffe au rouge et on le pèse. Les exemples analytiques cités sont très-exacts. — Je conseille de dissoudre dans l'acide azotique l'argent métallique quand il est en très-petite quantité, d'évaporer la solution à siccité et de doser l'argent par la méthode de *Pisani* (page 249).

b. Dosage du protoxyde de cuivre en présence du bioxyde de cuivre (*). On dissout la combinaison dans l'acide chlorhydrique, on y verse de l'ammoniaque en excès, puis un excès d'une dissolution d'azotate d'argent saturée d'une quantité d'ammoniaque suffisante pour qu'il ne puisse pas se précipiter de chlorure d'argent. Toutes ces opérations doivent être faites dans un appareil à travers lequel on fait passer un courant d'hydrogène, qui a traversé une dissolution ammoniacale d'argent. On dose l'argent précipité comme au n° (159). Chaque équivalent de celui-ci correspond à 1 équivalent de Cu^2O ou de Cu^2Cl . — On détermine dans une autre portion de la substance la quantité totale de cuivre. 16

SIXIÈME GROUPE.

OXYDE D'OR, OXYDE DE PLATINE, PROTOXYDE D'ÉTAIN, PEROXYDE D'ÉTAIN, OXYDE D'ANTIMOINE (ACIDE ANTIMONIQUE), ACIDE ARSÉNIEUX, ACIDE ARSÉNIQUE.

I. Séparation des oxydes du sixième groupe d'avec les oxydes des cinq premiers groupes.

§ 164.

L'or d'avec. . . .	les oxydes du groupe I à III : 161. 166.
»	» du groupe IV : 116. 164. 166.
»	l'argent : 164. 182.
»	le mercure : 164. 166. 176.
»	le plomb : 164. 188.
»	le cuivre : 164. 166.
»	le bismuth : 164. 166. 188.
»	le cadmium : 164. 166.
Le platine d'avec. .	les oxydes des groupes I à III : 161.
»	» du groupe IV : 161. 165. 167.
»	l'argent : 165.
»	le mercure : 165. 167.
»	le plomb : 165.
»	le cuivre : 165. 167.
»	le bismuth : 165. 167.
»	le cadmium : 165. 167.

(*) On peut voir au § 119. A. a. que l'on peut doser le protoxyde de cuivre en présence du bioxyde en s'appuyant sur l'action du perchlorure de fer sur le premier. IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

L'étain d'avec. . .	les oxydes des groupes I et II :	161. 169. 175.
»	» du groupe III :	161. 169.
»	le zinc :	161. 165. 168. 169.
»	le manganèse :	161. 165. 169.
»	le nickel et le cobalt :	161. 165. 168. 169. 174.
»	le fer :	161. 165.
»	l'argent :	162. 165. 168. 174.
»	le mercure :	162. 165. 168.
»	le plomb :	162. 165. 168. 174.
»	le cuivre :	162. 165. 168. 169. 174.
»	le bismuth :	162. 165.
»	le cadmium :	162. 165. 168.
L'antimoine d'avec.	les oxydes des groupes I et II :	161. 175.
»	» du groupe III :	161.
»	le zinc :	161. 165.
»	le manganèse :	161. 165.
»	le nickel et le cobalt :	161. 165. 175. 174.
»	le fer :	161. 165. 172.
»	l'argent :	162. 165. 174.
»	le mercure :	162. 165. 170. 185.
»	le plomb :	162. 165. 175. 185.
»	le cuivre :	162. 165. 172. 174. 186.
»	le bismuth :	162. 165.
»	le cadmium :	162. 165.
L'arsenic d'avec. . .	les oxydes du groupe I :	161. 175. 178. 180. 181.
»	» du groupe II :	161. 171. 175. 178. 180. 181. 181.
»	les oxydes du groupe III :	161. 179. 180.
»	le zinc :	161. 165. 171. 177. 178. 180. 181.
»	le manganèse :	161. 165. 171. 177. 179. 180. 181.
»	le nickel et le cobalt :	161. 165. 171. 175. 174. 177. 178. 179. 180. 181.
»	le fer :	161. 165. 171. 172. 177. 179. 180.
»	l'argent :	162. 165. 171. 174. 180.
»	le mercure :	162. 165. 171. 180. 185.
»	le plomb :	162. 165. 171. 174. 177. 178. 180. 184.
»	le cuivre :	162. 165. 171. 172. 174. 177. 178. 179. 180. 186. 187.
»	le bismuth :	162. 165. 171. 180.
»	le cadmium :	162. 165. 174. 178. 179. 180.

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.

Dans la dissolution acidulée (de préférence avec de l'acide chlorhydrique) on fait passer un courant d'acide sulfhydrique et on sépare

par filtration le précipité des sulfures (correspondant aux oxydes du sixième groupe).

Il faut faire attention aux remarques α ., β . et γ . du § 162 (125). 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 *Wæhler*, 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 à l'état de ZnS, ArS^5 . 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.

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 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° (161). 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, dans lequel on le laisse digérer assez longtemps à une douce chaleur, on filtre le liquide clair; on verse de nouveau du sulfhydrate d'ammoniaque sur le précipité, on laisse encore digérer, et on recommence ces opérations trois et même quatre fois; on filtre et on lave les sulfures du groupe V avec de l'eau additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque. — 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 les sulfures de ce métal se dissolvent dans le sulfure de sodium.

162
Au liquide alcalin filtré on ajoute un peu de l'acide chlorhydri-

que jusqu'à ce qu'il domine, on laisse déposer et on recueille sur un filtre les sulfures du sixième groupe (mêlés 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 parvient 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 cette dissolution, on l'ajoute à la liqueur principale qui renferme l'acide arsénique, et que l'on soumet alors à l'action complète de l'acide sulfhydrique.

b. Les oxydes du groupe VI (excepté l'or et le platine) d'avec ceux des groupes IV et V. 165

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 on opère comme au n° (162). 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 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 en porcelaine fermé, sur la lampe à gaz, avec 5 parties de carbonate de soude sec et 3 parties de soufre.

(*) *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 du dissolvant. RIS - Université de Lille

Quand la matière est complètement fondue et que l'excès de soufre est volatilisé, on laisse refroidir et 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 calciné trouver facilement et doser le fer qu'il renferme (*H. Rose*). On opère suivant (162) 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.

B. Méthodes spéciales.

1. Méthodes fondées sur l'insolubilité des métaux dans les acides.

a L'or d'avec les métaux des groupes IV et V, dans les 16 alliages.

α. On chauffe l'alliage à 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 5 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).

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 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, soit par le martelage ou sous un laniroir, 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 1,5 : on lave, on chauffe au rouge et on pèse.

(*) 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 55, 7 gr. Pour l'essai d'or pesé (0,25 gr.) de plomb.

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 (*Mascazzini, Bugatti*).

b. Le platine d'avec les métaux des groupes IV et V, 165 dans les alliages. — On opère la séparation avec l'acide sulfurique, mieux encore avec le bisulfate de potasse (164 β.), mais non avec l'acide azotique (car le platine allié à d'autres métaux peut s'y dissoudre).

2. *Méthode fondée sur la précipitation de l'or à l'état métallique.*

L'or d'avec tous les oxydes des groupes I à V, excepté 166 l'oxyde de plomb et celui d'argent. — 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 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.

3. *Méthodes fondées sur la précipitation du platine à l'état de chlorure double de potassium ou d'ammonium.*

Le platine d'avec les oxydes du quatrième et du cin- 167 quième groupe, excepté le plomb et l'argent. — 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 et le bismuth des groupes IV et V (ex- 168

cepté 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 entraînerait facilement un peu d'oxyde de cuivre et d'oxyde de plomb, il faut, dans les recherches exactes, en traiter une portion suivant (165) β. pour y chercher ces métaux et les doser.

Pour éviter tout d'abord que l'étain ne 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 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 en faut séparer d'après (165) 6.

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 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 on avait obtenu de la silice en ajoutant l'acide chlorhydrique, on filtrerait la seconde fois sur le même filtre (*Khittel*).

b. L'antimoine d'avec les métaux des groupes IV et V dans les alliages. — On opère comme en (168), 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.

(*) Si l'alliage d'étain renferme du bismuth ou du manganèse, il restera 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., CXII, 169, 170, 172*).

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.*

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 (l'oxyde d'or). — On précipite la dissolution chlorhydrique qui doit contenir tout l'étain à l'état de bioxyde (ou de perchlorure), suivant le § 126. 1. b., par l'azotate d'ammoniaque ou le sulfate de soude (suivant *Læwenenthal*), 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 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 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 *Læwenenthal*, 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 (165) β. s'il y a du fer dans l'oxyde d'étain, le doser si l'on en trouve et le retrancher.

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, on fait digérer à chaud les sulfures précipités avec de l'acide chlorhydrique de concentration moyenne. Le sulfure d'antimoine se dissout, tandis que celui de mercure reste. Après avoir chassé tout l'acide sulfhydrique, 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 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 alcalin.*

a. L'arsenic d'avec les métaux et les oxydes des groupes II, IV et V. — Si l'on a un arséniate, on fond le

composé avec 3 p. de carbonate 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 5 p. d'azotate de potasse : on fait bouillir le résidu avec de l'eau et 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 de 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, 172
surtout dans les minerais sulfurés. — On met le minerai réduit en poudre fine en suspension dans une lessive de potasse pure et on y fait passer un courant de gaz chlore (voir page 415 b.). Le fer et le cuivre se déposent à l'état d'oxydes, la dissolution renferme du sulfate, de l'arséniate et de l'antimonié de potasse (*Rivot, Beudant et Daguin*) (*).

c. L'arsenic et l'antimoine d'avec le cobalt et le nickel. 175
— On étend d'eau la dissolution azotique, on ajoute un grand excès de potasse, on chauffe légèrement et 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, Daguin*) (*).

8. Méthodes fondées sur la volatilisation de certains métaux ou de certains chlorures.

a. L'étain, l'antimoine, l'arsenic d'avec le cuivre, l'argent, le plomb, le cobalt et le nickel. 174
— On chauffe les sulfures dans un courant de chlore et on opère exactement comme suivant (154). Lorsqu'il y a de l'antimoine on remplit les tubes E et F (*fig. 83*) avec une dissolution aqueuse d'acide tartrique mélangée d'acide chlorhydrique. — Les métaux proprement dits peuvent aussi se séparer de cette façon. — Il faut diviser les alliages autant qu'on le pourra. — Les arsénifères ne sont que très-lentement décomposés de cette manière. Si l'on sépare ainsi l'étain d'avec le cuivre, il reste,

(*) *Compt. rend.* 48:3, 87.

(**) *Pogg. Ann.*, LXII, 169.

d'après les expériences de *H. Rose* (*), une légère trace d'étain dans le chlorure de cuivre.

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 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* (**)).

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 on voulait le doser directement, il faudrait faire usage de l'appareil représenté dans la figure 65, page 261. 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. 61*, p. 207).

9. Méthode fondée sur la volatilisation du sulfure d'arsenic.

L'acide arsénique d'avec les oxydes de manganèse, de fer, de zinc, de plomb, de cuivre, de nickel, de cobalt (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. 61*, p. 207; 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

(*) *Pogg. Ann.*, **CXII**, 169.
 (**) *Pogg. Ann.*, **LXXIII**, 382; **LXXIV**, 578; **CXII**, 175.

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 on continue ces opérations jusqu'à ce que deux pesées successives soient parfaitement d'accord. Toutefois, 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'arséniate 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.

10. *Méthode fondée sur la séparation de l'arsenic à l'état d'arséniate de protoxyde de mercure.*

L'acide arsénique d'avec les alcalis, les terres al- 178
calines, 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. h. 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. (*H. Rose*).

11. *Méthode fondée sur la séparation de l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.*

L'acide arsénique d'avec les oxydes de cuivre, de 179
cadmium, de fer, de manganèse, les protoxydes de nickel, de cobalt, l'alumine. — On additionne la solution

(*) *Zeitschrift f. Analyt. Chem.*, I, 413.

(**) *Ann. de chim. et de phys.*, t. XXXI, p. 281.

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 5 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 laisse déposer et 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 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.*

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. Voir § 135. 1. 180

15. *Méthode fondée sur l'insolubilité de l'arséniate de fer.*

L'acide arsénique d'avec les bases des groupes I et II, ainsi que de l'oxyde de zinc, des protoxydes de manganèse, de nickel et de cobalt. — On précipite l'acide arsénique, suivant les circonstances, d'après le § 127. 4. a ou b., on filtre et on dose les bases dans le liquide. 181

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 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. 182

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. 185

rure, au moyen de l'acide phosphoreux (§ 118. 2. a.). L'acide tartrique qu'il faut ajouter en présence de l'antimoine ne gêne pas la réaction (*H. Rose*) (*).

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. 184

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. 5.), on filtre, on précipite avec l'acide sulhydrique, et pour séparer de l'antimoine le plomb que n'a pas précipité l'acide sulfurique, on traite (165) les sulfures par le sulhydrate d'ammoniaque (*A. Streng*) (**). 185

16. *Méthode fondée sur la séparation du cuivre à l'état de proto-iodure.*

Le cuivre d'avec l'arsenic et l'antimoine. — On dissout dans l'acide azotique ou l'acide sulfurique, on a soin que l'acide soit à peine en excès, on étend avec de l'eau pure ou avec de l'eau contenant de l'acide tartrique s'il y a de l'antimoine, et on précipite le cuivre comme au n° (129). L'arsenic et l'antimoine restent en dissolution (*Flajolot*). Résultats approchés. 186

17. *Méthode fondée sur la séparation du cuivre à l'état d'oxalate.*

Le cuivre d'avec l'arsenic. — A la solution azotique on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité bleu ne se dissolve plus et on détermine ensuite la dissolution par une addition d'oxalate d'ammoniaque en excès. On ajoute alors avec précaution de l'acide azotique ou l'acide 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 on précipite avec du sulhydrate d'ammoniaque les traces de cuivre encore dissous (*F. Field*) (***) 187

(*) *Pogg. Ann.*, CX, 556.

(**) *Dingl. polyt. Journ.*, CLI, 589.

(***) *Chem. Gaz.*, 1837, 315. — *Journ. f. pract. Chem.*, LXXII, 155.

18. *Méthode fondée sur l'action du cyanure de potassium.*

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 (144). 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. 189

II. *Séparation des oxydes du sixième groupe les uns d'avec les autres.*

§ 165.

Le platine d'avec l'or : 189. 205. 204. — d'avec l'étain, l'antimoine, l'arsenic : 190
L'or d'avec le platine : 189. 205. 204. — d'avec l'étain : 190. 202. — d'avec l'antimoine et l'arsenic : 190.

L'étain d'avec le platine : 190. — d'avec l'or : 169. 190. 202. — d'avec l'arsenic : 191. 197. 198. 200. 201. 205. 206. — d'avec l'antimoine : 195. 199. 201. 205. — le protoxyde d'avec le bioxyde d'étain : 209.

L'antimoine d'avec le platine et l'or : 190. — d'avec l'arsenic : 192. 195. 194. 195. 198. — d'avec l'étain : 195. 199. 201. 205. — l'oxyde d'antimoine d'avec l'acide antimonique : 208.

L'arsenic d'avec le platine et l'or : 190. — d'avec l'étain : 191. 197. 198. 200. 201. 205. 206. — d'avec l'antimoine : 192. 195. 194. 195. 198. l'acide arsénieux d'avec l'acide arsénique : 196. 207.

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. 189

2. *Méthode fondée sur la volatilité des chlorures de certains métaux.*

Le platine et l'or d'avec l'étain, l'antimoine, l'arsenic. — 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 (154). 190

3. *Méthodes fondées sur la volatilisation de l'arsenic et de son sulfure.*

a. L'arsenic d'avec l'étain (H. Rose). — On transforme en sulfures ou en oxydes, on sèche à 100° et on chauffe une portion pesée et mélangée d'un peu de soufre dans un tube à boule à travers lequel on fait passer l'air ou un gaz inerte. On élève l'acide arsénieux sec; on élève 191

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° (154), 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 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 on chauffe un peu jusqu'à la solution complète du sulfure d'arsenic. On sépare du soufre par filtration et 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 le 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 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 on précipite la dissolution par l'acide chlorhydrique.

Si dans l'alliage on veut doser l'étain directement et l'arsenic par différence, on transforme, comme on l'a dit, en sulfures ou en oxydes, on mélange avec du soufre et 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. 192
— On chauffe un essai pesé avec 2 p. de soude et 2 p. 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 peser l'antimoine d'un alliage d'avec l'arsenic dans un courant d'acide car-

bonique, 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*). 197
 — Si 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 on l'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 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 on ajoute assez d'alcool de densité 0,85 pour que le volume de l'alcool soit à celui de l'eau comme 1,5. 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 : 3 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 le lave 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 on dose l'antimoine suivant le § 125. 1.

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 on sépare ensuite les sulfures pesés et mélangés de soufre suivant (191).

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 on dose l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniac-magnésien (§ 127. 2.).

b. Souvent dans les analyses des minéraux on a de petites quantités de sulfure d'arsenic et de sulfure d'antimoine mêlés avec du soufre. Le meilleur moyen alors de séparer les métaux c'est d'oxyder le pré-

cipité avec de l'acide azotique fumant exempt de chlore : 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 on traite la masse fondue comme il est dit au n° (195) 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 on traite suivant (195) a. le résidu de l'évaporation à siccité,

c. Dosage du sulfure d'arsenic dans le sulfure d'antimoine du commerce (suivant *Wackenroder*). — On fait détonner 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 on dose l'arsenic à l'état de sulfure suivant le § 127. 5. 194

5. Méthodes fondées sur la précipitation de l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.

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 enfin avec le chlore dans une dissolution alcaline (page 415 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 on dose l'antimoine dans le liquide filtré suivant le § 125. 4. — Comme avec l'arséniate ammoniaco-magnésien 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. — Cette méthode est bonne. 195

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 on dose l'acide arsénieux en le précipitant par l'acide sulfhydrique (§ 127. 5.). — *Ludwig* ayant remarqué que si la solution est très-concentrée il se précipite de l'arsénite de magnésie avec l'arséniate ammoniaco-magnésien, il faut avoir soin de dissoudre dans l'acide chlorhydrique le précipité d'arsénite de magnésie et de l'essayer par l'acide 196

sulphydrique. S'il se forme un précipité, c'est qu'il y a de l'acide arsénieux.

c. L'oxyde d'étain d'avec l'acide arsénique. — *Lenßen* ¹⁰ les sépare en faisant digérer les oxydes obtenus par l'acide azotique avec de l'ammoniaque et du sulphydrate d'ammoniaque jaune, puis dans le liquide limpide il précipite l'arsenic, suivant le § 127. 2., à l'état d'arséniate de magnésie. En acidulant le liquide filtré, l'étain se dépose à l'état de sulfure.

6. Méthodes fondées sur l'action du bisulfite de potasse dissous sur les sulfures récemment précipités.

L'arsenic d'avec l'antimoine et l'étain (suivant *Bunsen* ^(*)) ¹¹
 — 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 ($2\text{AsS}^3 + 8(\text{KO}, 2\text{SO}^2) = 2(\text{KO}, \text{AsO}^3) + 6(\text{KO}, \text{S}^2\text{O}^2) + 3\text{S} + 7\text{SO}^2$). 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 avec un grand excès d'une solution aqueuse 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 et environ les $\frac{2}{3}$ de l'eau. Le sulfure d'antimoine ou d'étain qui reste ne contient plus d'arsenic, qui se trouve tout entier dans le liquide filtré, d'où on peut le précipiter par l'acide sulphydrique. — 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 sulphydrique.

Les analyses que cite *Bunsen* comme exemples sont très-satisfaisantes.

(*) *Ann. d. Chim. u. Pharm.*, t. VI. 3. IRIS - ULLIAD - Université Lille 1

7. Méthodes fondées sur la précipitation des métaux à l'état métallique et sur les différentes actions des acides sur ces métaux.

a. L'étain d'avec l'antimoine. — 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, 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 et on les pèse; — on chauffe b. additionnée 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 (*Gay-Lussac*). *Levol* conseille de précipiter dans la solution les deux métaux avec le zinc, puis après avoir enlevé le zinc lavé et sans séparer son chlorure, de traiter par l'acide chlorhydrique et de peser l'antimoine restant. Dans le liquide filtré on précipite l'étain par l'acide sulfhydrique.

b. Dosage de l'arsenic dans l'étain métallique, suivant *Gay-Lussac* (*). On dissout le métal laminé ou en grenailles 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. $AzO^3 + 9HCl + 8Sn = 8SnCl + AzH^4Cl + 5H_2O$. Il ne faut pas, d'après cela, employer l'eau régale en proportion plus grande que 8 équiv. de métal pour 1 équiv. d' AzO^3 et 9 équiv. de HCl .

c. Beaucoup d'étain d'avec peu d'antimoine et d'arsenic. — On traite l'alliage des trois métaux réduits 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 antimonieux 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 des 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 (195).

d. 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* (*)).

e. 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 vaporisation convenable avec de l'acide chlorhydrique, et on dose l'or suivant le § 123. b. Dans le liquide filtré on précipite le platine par l'acide sulfhydrique, suivant le § 124. c.

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 du mercure pur bouillant, on décante, on recommence l'opération, on lave avec du mercure chaud, et on distille tout le mercure avec précaution. L'or reste (*Deville et Debray*). Il faut essayer de résidu.

9. Méthodes fondées 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 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. 4. et le § 127. 5. Quand ils sont tous deux ensemble, on les sépare suivant (195) ou (195). Dans le liquide filtré on dose l'étain, suivant le § 126. c. — Il paraît que *Lenzen* (***) a obtenu de bons résultats par ce procédé : j'ai pour mon compte été moins

(*) *Pogg. Ann.*, CXII, 172.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCVI, 240.

(***) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXV, 111. Université Lille 1

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.

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 un excès connu d'arséniate de soude, puis de l'acide azotique en excès et on fait bouillir : on filtre le précipité dont la composition est $2\text{SnO}_2, \text{ArO}_5 + 10\text{Aq}$, on le lave et on le calcine, ce qui le ramène à l'état de $2\text{SnO}_2, \text{ArO}_5$. 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. 206

11. *Méthodes fondées sur le dosage volumétrique de chaque oxyde.*

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. 6. a. On obtient l'acide arsénique par différence. 207

b. L'oxyde d'antimoine d'avec l'acide antimonique. — Dans une portion de la substance on dose tout l'antimoine suivant le § 125. 4., et dans une autre on dose l'oxyde suivant le § 125. 5. On a l'acide antimonique par différence. 208

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, dans un courant d'acide carbonique, on dose le protoxyde ou le protochlorure suivant le § 126. 2. 209

(*) *Phil. Mag.*, X, 220.

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, page 452. 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. 5. 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. L'acide arsénique peut encore se séparer des acides qui font avec la magnésie des sels solubles, par une précipitation à l'état d'arséniate ammoniaco-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, fluorhydrique, oxalique, silicique et carbonique* (*).

On verse du chlorure de baryum dans la dissolution étendue et fortement acidulée avec de l'acide chlorhydrique, et 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

(*) Wohlwill a indiqué *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXIV, 185) la séparation de l'acide sulfurique d'avec l'acide arsénique.

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 suivant le § 132. 1.

b. *D'avec l'acide fluorhydrique dans les composés insolubles.*

S'il faut analyser un mélange de sulfate de baryte et de fluorure de calcium, on ne peut y parvenir par un simple traitement par l'acide chlorhydrique; le résidu insoluble contient, outre le sulfate de baryte, du gypse et du fluorure de baryum. Il n'y a que le moyen suivant qui réussisse. On fond avec 6 parties de carbonates de potasse et de soude mélangés et 2 parties d'acide silicique. On traite la masse refroidie par l'eau, et la solution par le carbonate d'ammoniaque; on lave la silice précipitée avec une solution étendue de carbonate d'ammoniaque; on sursature le liquide filtré avec de l'acide chlorhydrique, et on précipite par le chlorure de baryum. 212

S'il faut aussi doser le fluor, on acidule avec de l'acide azotique, on précipite avec l'azotate de baryte, on sature ensuite avec le carbonate de soude, et on précipite le fluorure de baryum par l'alcool. Après avoir lavé longtemps le fluorure avec de l'alcool à 50 pour 100, puis à la fin avec de l'alcool concentré, on le sèche, on le chauffe au rouge et on pèse. Le résidu insoluble dans l'eau renferme la baryte et la chaux. On le dissout dans l'acide chlorhydrique, on sépare d'abord la silice, et on détermine ensuite les bases suivant le § 154 (*H. Rose*).

c. *En présence de beaucoup d'acide chromique.*

Ce qu'il y a de mieux est de réduire celui-ci, en faisant bouillir la combinaison desséchée avec de l'acide chlorhydrique concentré (en opérant suivant la page 515 β., on connaît en même temps la quantité d'acide chromique): dans la dissolution fortement étendue on précipite d'abord l'acide sulfurique par un léger excès de chlorure de baryum, puis l'excès de baryte par un peu d'acide sulfurique, et enfin l'oxyde de chrome par l'ammoniaque. 215

d. *D'avec l'acide hydrofluosilicique.*

On précipite d'abord l'acide hydrofluosilicique d'après le § 133, et dans le liquide filtré l'acide sulfurique par la baryte. 214

5. L'acide phosphorique d'avec les autres acides.

a. D'avec les *acides de l'arsenic*, voir 1.; d'avec *acide sulfurique* 216
2. a.

b. D'avec l'*acide chromique*.

On précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniacomagnésien (§ 131. h.). Dans le liquide filtré on dose l'acide chromique d'après le § 130. a. β., b., c. ou d.

c. D'avec l'*acide borique*.

On précipite l'acide phosphorique avec une dissolution de chlorure de magnésium et de chlorhydrate d'ammoniaque, et on le dose à l'état de pyrophosphate de magnésie (§ 131. b.). Dans le liquide filtré on dose l'acide borique suivant le § 136. I. c. 216

d. D'avec l'*acide oxalique*.

α. S'il faut doser les deux acides dans un même essai, on ajoute à la dissolution aqueuse un excès de chlorure double d'or et de sodium, on chauffe et on détermine la quantité d'acide oxalique d'après l'or réduit (§ 137. c. α.). Dans le liquide filtré on élimine d'abord l'excès d'or par l'acide sulfhydrique et on précipite l'acide phosphorique avec le sulfate de magnésie. — Si la combinaison ne se dissout pas dans l'eau, on fait usage d'acide chlorhydrique et on opère suivant le § 137. c. β. 217

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 on dose l'acide phosphorique dans le résidu. 218

e. Les *phosphates* d'avec les *fluorures*.

α. La substance est soluble dans l'eau.

aa. S'il y a *relativement beaucoup* de fluor, de façon qu'on puisse le doser par différence, on précipite la dissolution à l'abri de l'air et jusqu'à réaction alcaline, par le chlorure de calcium additionné d'eau de chaux, on laisse déposer, on décante à travers un filtre, on lave le précipité, on le sèche, on le calcine et on IRIS. III. LA Forme de précipité de chaux et de fluorure 219

de calcium. On en chauffe une portion pesée avec de l'acide sulfurique dans un vase en platine, jusqu'à ce que tout le fluor se soit dégagé sous forme d'acide fluorhydrique (il ne faut pas chauffer de façon à volatiliser l'acide sulfurique) et on dose ensuite la chaux et l'acide phosphorique (§ 135. b.). On retranche l'acide phosphorique et la chaux du poids total du précipité et on trouve le fluor en posant la proportion : l'équivalent du fluor moins celui de l'oxygène est à l'équivalent du fluor, comme la différence trouvée est au fluor cherché. — On peut doser directement le fluor dans une autre portion de la substance en la fondant avec du pyrophosphate acide de soude et en calculant le fluor d'après la perte de poids comparée à celle que devait subir seul par la calcination le pyrophosphate acide de soude employé. $2 (\text{PhO}^3, \text{NaO}, \text{HO}) + \text{CaFl} = \text{PhO}^3, \text{NaO} + \text{PhO}^3, \text{CaO}, \text{NaO} + \text{HFl} + \text{HO}$.

bb. Si la substance renferme *relativement peu* de fluor, on ajoute à la dissolution de l'azotate basique de protoxyde de mercure. Il se forme un précipité jaune de phosphate basique de protoxyde de mercure, tandis que tout le fluorure de mercure reste dissous. On dose l'acide phosphorique dans le précipité suivant le § 134. b. γ. (page 552) : on neutralise le liquide filtré avec du carbonate de soude, on y fait passer sans filtrer préalablement un courant d'acide sulfhydrique, on filtre et on dose le fluor suivant le § 138. I. (*H. Rose*). 220

β. La substance est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides (par exemple apatite, cendre d'os).

On dissout dans l'acide chlorhydrique, on évapore avec de l'acide sulfurique comme en (219), jusqu'à ce que tout le fluor soit éliminé dans le résidu, on dose d'une part l'acide phosphorique, de l'autre les oxydes. Si maintenant dans la combinaison analysée on connaît le rapport entre l'acide phosphorique et les bases, on peut, d'après l'excès des bases, calculer le fluor chassé, car l'oxygène de cet excès est équivalent au fluor. — On suppose naturellement qu'il n'y a pas d'autres acides ou qu'ils ont été dosés dans des portions particulières de la substance. 221

γ. La substance est insoluble dans l'eau et indécomposable par les acides.

On fond avec du carbonate de soude et de l'acide silicique, comme en (212), on traite la masse fondue par l'eau et la dissolution par le carbonate d'ammoniaque : de cette façon on a mis en dissolution tout le fluor et l'acide phosphorique combinés avec les alcalis (*H. Rose*), de sorte qu'on peut maintenant opérer suivant (219) ou (220). 222

4. Les fluorures métalliques d'avec les borates.

On additionne d'un peu de carbonate de soude la dissolution dans 227
laquelle on suppose un borate alcalin avec un fluorure alcalin, et
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 sui-
vant le § 138. 1. 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. 2. (*Stromeyer*) (*).

5. Les fluorures d'avec l'acide silicique et les silicates.

Beaucoup de silicates naturels contiennent des fluorures : il faut
donc 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.

a. Méthode de Berzelius. — On fond au rouge vif et assez long- 224
temps 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 disso-
lution 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 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 car-
bonate d'ammoniaque. On chauffe le liquide filtré jusqu'à ce qu'on ait
chassé tout le carbonate d'ammoniaque et on dose le fluor suivant
le § 138. — Pour séparer la silice on décompose les deux précipités
par l'acide chlorhydrique suivant le § 140. II. a. (**).

b. Méthode de Wœhler. (On ne peut l'appliquer que lorsque la 225
substance est facilement décomposable par l'acide sulfurique et que la

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, C, 91.

(**) Le traitement par le carbonate d'ammoniaque sépare tout l'acide silicique
dans le liquide filtré, de sorte que l'addition du carbonate double de zinc et d'am-
moniaque, comme le recommandait *Berzelius* et plus tard *Reynault*, paraît tout à
fait inutile. (*H. Rose*.)

quantité de fluor est considérable.) On met la combinaison en poudre très-fine dans un petit ballon, on y verse de l'acide sulfurique monohydraté, on ferme rapidement avec un bouchon à travers lequel passe un tube en communication avec un petit tube rempli de chlorure de calcium, on pèse l'appareil aussi rapidement que possible, on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs de fluorure de silicium (SiF_4), on enlève les traces de gaz qui restent dans le ballon au moyen de la pompe pneumatique, on laisse refroidir et on pèse. La perte de poids de l'appareil donne exactement la quantité de fluorure de silicium dégagé. On calcule d'après cela la quantité de fluorure, puis celle de silicium : on transforme cette dernière en acide silicique qu'on ajoute à celui qu'on trouvera dans le résidu.

6. Les fluorures métalliques, les silicates et les phosphates les uns d'avec les autres.

Les composés de cette sorte, qu'on rencontre assez fréquemment dans la nature, seront décomposés suivant (224). Toutefois il ne faut pas compter toujours sur une complète décomposition des phosphates, car, par exemple, le phosphate de chaux n'est décomposé que partiellement par la soude fondue. — La dissolution que l'on obtient après la séparation de la silice et la volatilisation du carbonate d'ammoniaque, contient, en présence des phosphates, outre le fluorure de sodium et le carbonate de soude, encore du phosphate de soude. 226

On neutralise presque complètement par l'acide chlorhydrique, on précipite avec le chlorure de calcium, on filtre, on sèche, on chauffe au rouge le précipité formé de fluorure de calcium, de phosphate et de carbonate de chaux, on le traite par un excès d'acide acétique, on évapore complètement à siccité au bain-marie, de façon à chasser tout l'acide acétique, on reprend par l'eau l'acétate de chaux provenant du carbonate de chaux et on pèse le résidu composé de phosphate de chaux et de fluorure de calcium, et qu'il faudra décomposer suivant (219). — Dans le résidu primitif, de même que dans le précipité formé par le carbonate d'ammoniaque, on dose la silice, le reste de l'acide phosphorique et les bases. 227

7. 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 on dose les autres acides dans le liquide filtré. — On ne peut pas employer cette méthode en présence de l'acide borique ou du fluor; on procède dans ce cas sui- 228

vant b. En présence des carbonates on dose l'acide carbonique dans un essai particulier.

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 (§ 140. II. b. a.), et on traite le résidu soit immédiatement par l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique étendu, pour opérer suivant a. avec la solution, ou bien dans le liquide obtenu par l'ébullition du résidu avec de l'eau, on précipite la silice passée dans la dissolution au moyen du bicarbonate d'ammoniaque, on filtre; on dose les autres acides dans le liquide filtré, l'acide silicique dans le précipité réuni au résidu, en traitant par l'acide chlorhydrique et en opérant suivant le § 140. II. a. — Quant à savoir laquelle de ces méthodes est préférable, cela dépend de la nature des bases et de la proportion de silice. En présence de l'acide borique et du fluor, on ne peut employer que le dernier procédé. 224

8. L'acide carbonique d'avec tous les autres acides.

Comme l'acide carbonique est chassé lorsqu'on chauffe les 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 565 e., et 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. 250

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.

La dissolution étendue étant additionnée d'acide azotique, on y verse de l'azotate d'argent en excès et 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. ou e. Dans le premier cas il ne faut pas oublier ce qui a été dit à la page 562. 251

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. 252

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 et on le retranche de la quantité totale de ce dernier. 253

2. On précipite l'acide phosphorique avec l'azotate de magnésie 334

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.

5. Chlore 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 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 on traite le liquide filtré comme en a; — c.) si les silicates ne sont pas décomposés par l'acide azotique, on les 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 précipite la silice dissoute avec du carbonate d'ammoniaque, puis après addition d'acide azotique on précipite par l'azotate d'argent (*II. Rose*).

4. Chlorures en présence des fluorures. — S'ils sont tous deux en dissolution aqueuse, on peut opérer suivant (251), 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.

5. Le chlore en présence du fluor dans les silicates. — On opère suivant (224). On sature presque complètement avec de l'acide azotique le liquide filtré alcalin, on précipite avec l'azotate de chaux, on sépare d'après (250) le fluorure de calcium d'avec le carbonate de chaux, et dans le liquide filtré on précipite le chlore avec la dissolution d'argent.

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., page 415) ou avec de l'acide azotique de faible concentration dans un tube fermé à la lampe et à la température de 120 à 150 (*). Quand tout le soufre est oxydé on étend d'eau, on sépare d'abord la silice par filtration, on élimine par le carbonate d'ammoniaque la petite portion qui pourrait être dissoute, et dans le liquide filtré 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, 1 p. de salpêtre, on fait bouillir la masse fondue avec de l'eau, on élimine la silice dissoute avec le carbonate d'ammoniaque (224) et on dose l'acide sulfurique formé par le soufre dans le nouveau liquide filtré.

*) *Cariss.* Voir *ANALYSE DES SUBSTANCES ORGANIQUES*, par *ROSE*, t. I, p. 148.

APPENDICE : Analyse des composés renfermant des sulfures alcalins, des carbonates, des sulfates et des hyposulfites.

§ 168.

La méthode suivante a été employée pour la première fois par G. Werther (*) à l'analyse du résidu de la combustion de la poudre :

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 le dernier avec du chlorate de potasse et de l'acide azotique (page 414), et 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 de sulfure d'argent ($\text{K}_2\text{O}, \text{S}^2\text{O}_3 + \text{Ag}_2\text{O}, \text{AzO}_3 = \text{K}_2\text{O}, \text{SO}_3 + \text{Ag}_2\text{S} + \text{AzO}_3$) est débarrassé du premier sel par 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 4 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 ($\text{K}_2\text{O}, \text{S}^2\text{O}_3$).

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 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

(*) Journ. f. prakt. Chem., LV, 22.

(**) 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 ($\text{KS} + \text{CaO}, \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{S} + \text{CaO}, \text{CO}_2$).

le liquide séparé par filtration du sulfate de baryte, on aura un contrôle de l'analyse.

Voir aussi l'analyse de la soude brute dans le chapitre des spécialités.

II. Séparation des acides du deuxième groupe entre eux.

§ 169.

1. Le chlore d'avec le brome.

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.

a. On précipite avec l'azotate d'argent, on lave le précipité, on le sèche, on le fond et on le pèse. On en met dans un tube à boule une portion; pour cela il est bon de la placer dans un tube à boule léger, de la fondre dans la boule et de peser après refroidissement. On connaît ainsi le poids total du tube et celui de son contenu. 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 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 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 4,2205 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 on comprend qu'alors pour doser le chlore, il faut précipiter complètement avec l'argent une portion de la substance et retrancher du précipité total le bromure d'argent trouvé.

α. Après avoir ajouté un léger excès de carbonate de soude et séparé par filtration le précipité qui pourrait se former, on évapore le liquide presque à siccité, on reprend le résidu par de l'alcool absolu chaud et on évapore après addition d'une goutte de lessive de soude le liquide alcoolique qui reste. On obtient ainsi seulement une faible portion

du chlorure : on acidule avec de l'acide azotique la dissolution aqueuse du résidu et 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 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. 241

Fehling cite les nombres suivants :

Pour 0,001 de brome dans un liquide, on emploie de $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{6}$ de la quantité d'azotate d'argent nécessaire pour la précipitation complète, — pour 0,0001 de brome on prendra $\frac{1}{10}$, pour 0,00002 il faut $\frac{1}{30}$, — pour 0,00001 on emploiera $\frac{1}{60}$.

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. 245

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 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 bromures d'ammonium. Après le refroidissement on mélange les liquides des récipients qui renferment tout le brome avec une quantité relativement faible de chlore.

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, XLV, 269.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXV, 144.

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 correspondante, on en retranche le poids du mélange de chlorure et de bromure soumis à la réduction et on se sert de la différence de poids pour faire le même calcul que celui indiqué en a. (*Wackenroder*). 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. 247

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 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 on peut bien plus facilement reconnaître une erreur de 1/2 milligramme qu'une erreur de 2 milligrammes dans la transformation de 2 à 5 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. 248

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'iodeure d'amidon (page 249). On pèse le précipité comme en c. Cette méthode évite la précipitation partielle. 249

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 (§ 113. l. h. ou e.) ou 250

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, 11, 176.

(**) *Compt. rend.*, XLIV, 352.

bien par le procédé colorimétrique (§ 143. I. d.), et on calcule le chlore par différence. Cette méthode se recommande pour les essais rapides des eaux mères.

2. Le chlore d'avec l'iode.

a. A la dissolution on ajoute de l'azotate de protoxyde de palladium 247 et on dose l'iodeure de palladium (§ 145. I. b.). Du liquide filtré on chasse l'excès de palladium par un courant d'acide sullhydrique, 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. b., 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'iodes (comme cela arrive souvent), on concentre, au point de vue de l'iodeure, 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 on reprend le résidu par de l'eau.

b. On opère exactement comme pour le dosage indirect du brome 248 en présence du chlore (240). La diminution de poids du précipité produite par l'action du chlore multipliée par 2,567 donne la quantité d'iodeure décomposé par le chlore. On peut employer aussi les méthodes (243), (244) et (245). Ces procédés appliqués au dosage de l'iode en présence du chlore donnent des résultats plus exacts que pour le brome avec le chlore, parce que la différence des équivalents de l'iode et du chlore est bien plus grande que celle du brome et du chlore.

c. A la dissolution du chlorure et de l'iodeure on ajoute 1/2 CC. d'une 249 solution titrée d'iodeure d'amidon (page 249), et on verse de la dissolution normale décime d'argent (page 377) jusqu'à ce que l'iodeure soit décoloré. La quantité de solution d'argent employée (diminuée, bien entendu, de ce qu'il faut pour décolorer le 1/2 CC. d'iodeure d'amidon) correspond exactement à la proportion d'iode, car l'iodeure d'amidon se décoloré avant la précipitation du chlore. — Pour doser maintenant celui-ci, on verse de nouveau de la solution d'argent en léger excès, on filtre et dans le liquide on mesure l'excès d'argent avec l'iodeure d'amidon (page 249). En retranchant de la quantité totale d'azotate d'argent, les centimètres cubes qu'il a fallu employer pour le 1/2 CC. d'iodeure

d'amidon, pour l'iode de la substance et pour l'excès de solution d'argent, le reste correspond à la quantité de chlore. Ce procédé se recommande par la rapidité de l'exécution et la rigueur des résultats (*Pisani*). Voir aussi les expériences de contrôle au n° 102.

Les méthodes suivantes conviennent surtout lorsqu'il y a de petites quantités d'iodures en présence de beaucoup de chlorures.

d. On ajoute à la solution quelques gouttes d'une dissolution d'acide hypoazotique dans de l'acide sulfurique ou bien d'acide azotique fumant, puis 4 à 5 grammes de sulfure de carbone : on secoue fortement, et en décantant avec précaution on sépare du liquide contenant le chlore (et le brome) le sulfure de carbone coloré en violet, on agite encore une fois la liqueur avec le sulfure de carbone. Après avoir lavé par décantation le sulfure de carbone contenant l'iode, en versant l'eau sur un filtre, on peut doser l'iode de deux façons :

α. Dans le sulfure de carbone violet mis dans un flacon à l'émeri, on verse une solution étendue d'hyposulfite de soude, en agitant à la fin après chaque deux gouttes ajoutées. La coloration violette disparaît de plus en plus et à la fin complètement. On peut facilement et avec beaucoup d'exactitude saisir la fin de la réaction. On détermine la valeur chimique de la solution d'hyposulfite, par son action sur une dissolution d'iode en quantité connue dans le sulfure de carbone jusqu'à décoloration, on a tous les éléments du calcul. Résultats exacts.

β. Dans le sulfure de carbone recouvert d'eau et contenu dans un flacon à l'émeri, on verse goutte à goutte et en agitant de l'eau de chlore étendue (non titrée) jusqu'à ce qu'on ait atteint *juste* la décoloration, et que par conséquent tout l'iode soit changé en ICl_5 . On sépare la dissolution du sulfure de carbone, on y ajoute un excès suffisant d'une solution d'iodure de potassium et on dose l'iode libre suivant le § 146. 3. — 6 parties d'iode ainsi trouvées correspondent à 1 partie d'iode dans la substance analysée. — Si l'on voulait se dispenser de décanter et de laver le sulfure de carbone, on mettrait tout le liquide, après sa décoloration par le chlore, dans une éprouvette à pied pas trop large, on noterait le volume de cette solution de pentachlorure d'iode (en tenant compte du volume du sulfure de carbone) et on agirait sur une portion de ce volume prise avec une pipette jaugée. Bons résultats.

Au lieu de sulfure de carbone, *Moride* (*) emploie la benzine; *Roger* (**), le chloroforme : au lieu d'acide hypoazotique, le dernier, pour mettre l'iode en liberté, se sert d'acide iodique, ainsi que l'avait d'abord indiqué *Liebig* : on ajoute cet acide en dissolution étendue au liquide préalablement acidulé avec de l'acide sulfurique. L'équation $5\text{HI} + \text{IO}_5 = 5\text{HI} + 6\text{I}$. montre qu'il n'y a que les 5/6 de l'iode trouvé qui appartient à la substance analysée.

(*) *Compt. rend.*, XXXV, 789.

(**) *Journ. de Pharm. Chim.*, Université Lille 1

Dans ce procédé on peut doser le chlore dans le liquide séparé du sulfure de carbone chargé de l'iode : ou bien, et plus exactement, on peut, dans un essai spécial, doser ensemble de chlore et l'iode avec l'azotate d'argent et retrancher du précipité la quantité d'iodure d'argent correspondant à l'iode déjà trouvé.

c. On précipite une portion de la substance avec l'azotate d'argent ²⁵¹ et on dose le chlore plus l'iode : dans une autre on dose l'iode volumétriquement (§ 145. I. d. ou e.) et on calcule le chlore par différence.

f. La méthode suivante, employée par *Wallace et Lamont*, convient ²⁵² aux usages industriels. On neutralise presque complètement la lessive avec l'acide azotique de on évapore à siccité et 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 on pèse l'iodure d'argent qui reste. A ce poids on ajoute la quantité calculée qui passe dans la solution ammoniacale, à raison de $1/2495$ de la quantité d'ammoniaque de densité 0,89 employée.

Voir aussi (255).

3. Séparation du chlore, du brome et de l'iode.

a. Dans une première portion on les précipite tous trois avec la solution d'argent, dans une seconde, pour doser l'iode, on précipite avec le plus léger excès possible de protochlorure de palladium. 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 on précipite avec la solution d'argent le chlore et le brome ensemble, soit en totalité, soit par fraction : enfin, on dose le brome suivant le § 169. 1. ²⁵³

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 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 un peu notable.

b. On élimine l'iode avec le sulfure de carbone ou le chloroforme, ²⁵⁴ comme au n° (250) : seulement, pour être certain qu'il n'y a pas de brome mis en liberté, on fait usage, suivant la remarque de *Grange* (*), d'acide hypoazotique bien exempt d'acide azotique(**). Dans le liquide séparé du sulfure de carbone, on dose le chlore et le brome suivant

() *Compt. rend.*, XXXIII, 627.

(**) Obtenu en chauffant fortement au rouge de l'azotate de plomb déjà faiblement calciné.

le § 169. 1. et dans le premier l'iode suivant (250). Ce procédé s'emploie surtout pour de petites quantités d'iode et complète sous ce rapport le procédé (255).

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 iodure d'argent par une dissolution d'iodure 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 50 CC. 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'iodure d'argent ; — on fait digérer pendant 10 heures II avec une dissolution de bromure de potassium et III avec une dissolution d'iodure 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'iodure d'argent, enfin III est de l'iodure d'argent pur. Le calcul se fait de la façon suivante :

α. La différence entre les équivalents du brome et du chlore (= 44,58) est à l'équivalent du chlorure d'argent (= 145,43) comme la différence entre les poids de I et II est au poids du chlorure d'argent contenu dans I.

β. La différence entre les équivalents de l'iode et du brome (= 47) est à l'équivalent du bromure d'argent (= 187,97) 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'iodure d'argent.

γ. Enfin, si l'on retranche du poids du précipité I le chlorure d'argent trouvé en α. et l'iodure 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.

d. Dans une portion on dose le chlore, le brome et l'iode ensemble en précipitant avec l'azotate d'argent. Dans le précipité pesé on dose l'argent suivant (245). On peut, au lieu de cela, employer un léger excès de la solution titrée d'azotate d'argent et après filtration déterminer l'excès d'argent avec l'iodure d'anidon (245).

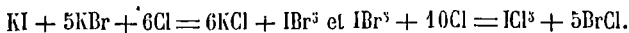
Ensuite on évalue la quantité d'iode d'après la méthode de *Dupré* que nous allons indiquer, on calcule la quantité d'iodure et celle d'ar-

(*) *Quart. JOURNAL of CHEMICAL SOCIETY*, 1854. — *Chem. News*, 11, 525.

gent qui correspondent à l'iode trouvé, on retranche le premier du poids du précipité des trois sels, et le second du poids total de l'argent : on a de cette façon, d'une part, le poids total de bromure et de chlorure d'argent, et d'autre part, le poids total de l'argent de ces deux sels, c'est-à-dire les données nécessaires pour calculer (245) le chlore et le brome.

Quant au dosage de l'iode en présence d'un bromure, *A. et F. Dupré* ont trouvé que, si dans une dissolution contenant un peu d'iodure, il y a pour 1500 parties d'eau 1 partie de bromure de potassium ou plus, l'eau de chlore forme du mono-bromure d'iode : s'il y a moins de bromure, outre IBr il se produit des composés plus bromurés dans des rapports variables. Mais si l'on augmente la dilution de la liqueur de façon que pour environ 15000 parties d'eau il y ait 1 partie de bromure, il ne se forme que du penta-bromure d'iode (IBr⁵). Si l'iode est dissous dans le sulfure de carbone, la formation de IBr se reconnaît au passage de la couleur violette à la teinte brun jaune du zircon, tandis que si l'iode se change en IBr³, la coloration disparaît complètement.

D'après cela, on essaye d'abord si le liquide à analyser, traité par le sulfure de carbone et l'eau de chlore ajoutée peu à peu, donnera nettement le changement de la couleur violette en une teinte blanche ; si cela n'est pas, on étend la liqueur jusqu'à ce qu'on ait atteint le but : pour plus de sûreté on augmente encore la proportion d'eau de moitié et on opère alors suivant le § 145. I. d. a. ou c. — Les résultats en poids cités par *A. et F. Dupré* ne laissent rien à désirer. — Cette méthode est très-convenable pour déterminer de petites quantités d'iode dans des lessives qui renferment des proportions notables de chlorures et assez de bromures. S'il y a peu de ces derniers, la méthode indirecte qui sert de base au dosage du brome ne donne pas de bons résultats. — Pour doser directement le brome, on peut aussi, après avoir fait disparaître la couleur violette du sulfure de carbone par une addition convenable d'eau de chlore et avoir déterminé la formation de ICl³ ou IBr⁵ (6 équivalents de chlore = 1 équivalent d'iode), ajouter d'avantage d'eau de chlore jusqu'à ce que tout le brome soit changé en BrCl. 2 équivalents de chlore ajoutés en plus correspondent à 1 équivalent de brome (*A. Reimann*). Voir les détails au § 143. I. b. Comme éclaircissement, supposons 5 équivalents de KBr avec 1 équivalent de KI.



c. On opère en général comme en d., mais on dose l'iode d'après la méthode de *Pisani* indiquée au n° (249). On peut surtout employer ce procédé en présence de grandes quantités d'iode. La présence d'un bromure ne nuit pas à l'exactitude du dosage de l'iode (Exp. n° 105).

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 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'iodure et de chlorure. 258

$$x + y = A$$

$$\frac{\text{Ag} + \text{I}}{\text{I}} x + \frac{\text{Ag} + \text{Cl}}{\text{Cl}} y = B,$$

Mais $\frac{\text{Ag} + \text{I}}{\text{I}} = 1,851$ $\frac{\text{Ag} + \text{Cl}}{\text{Cl}} = 4,045,$

done $y = \frac{B - 1,851 A}{2,194}.$

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. b.) dans une portion préalablement chauffée avec de l'acide sulfureux : on traite une seconde portion suivant le § 146. I. 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. 259

5. Analyse du brome contenant du chlore.

a. On opère exactement comme au n° (258). 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, x celui de brome et y celui de chlore, on aura : 260

$$x + y = A \quad y = \frac{B - 2,35 A}{1,695}.$$

b. On met le brome anhydre pesé dans un excès d'une dissolution d'iodure de potassium et on dose suivant le § 146. 1. l'iode éliminé. 261

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 :

$$\text{IRIS } \frac{2}{\text{LILLIAD}} \text{ Université Lille 1} \quad i = \frac{1,5866 A}{1,954}.$$

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.

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. Le chlore, le brome et l'iode s'obtiennent par différence. 262

b. On précipite avec la solution d'argent comme en a., 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 de ci de là jusqu'à fusion complète, on le réduit 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 forts bons résultats. 265

c. On précipite une portion avec la solution d'argent et on pèse le précipité total : dans une seconde portion on dose le cyanogène volumétriquement (§ 147. I. b. ou c.). 264

7. Le ferro- ou le ferricyanogène d'avec l'acide chlorhydrique. — 265

S'il faut analyser du ferrocyanure ou du ferricyanure de potassium, auquel est mélangé du chlorure alcalin, on dose dans une portion le ferro- 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 $\frac{1}{4}$ p. de carbonate de soude et 1 p. de salpêtre, on reprend la masse fondue avec de l'eau et on y dose le chlore suivant le § 141.

8. L'acide sulfhydrique d'avec l'acide chlorhydrique. — 266

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° on dose le soufre ; à 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,

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXXVI, 274. 276.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXXVI, 274. 276. Université Lille 1

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. — 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.

TROISIÈME GROUPE.

ACIDE AZOTIQUE. — ACIDE CHLORIQUE.

I. Séparation des acides du troisième groupe d'avec ceux des deux premiers.

§ 149.

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. 267

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. ou β., 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. 268

c. Si l'on a à séparer des azotates ou des chlorates d'avec des chlorures dont les phosphates tribasiques correspondants sont insolubles, on fait digérer et bouillir la dissolution avec un excès de phosphate tribasique d'argent récemment précipité et bien lavé. Les chlorures métalliques se décomposent en donnant du chlorure d'argent et des phosphates, qui se déposent avec l'excès de phosphate d'argent, tandis que les chlorates et les azotates restent dissous (*Chenevix, Lassaigne*) (*). 269

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 cal- 270

(*) *Journ. de pharm. et chim. méd.* - Université Lille 1

cinée, puis une autre partie après une calcination préalable et calculer l'acide chlorique d'après la différence des poids des deux chlorures 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 après une réduction préalable de l'acide chlorique par l'hydrogène naissant (§ 150. II. c.).

II. Séparation des acides du troisième groupe entre eux.

On ne connaît pas encore de méthode pour séparer l'acide azotique 271 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. (page 425), pour l'acide azotique et pour l'acide chlorique au § 150 II. b. (page 429). 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. 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.

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 sim-

ples; 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.

Toutefois 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 halogénés, 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 donnant 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.*

§ 172.

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 on saisit nettement et sans hésiter ce caract-

tère, 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 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 à siccité au bain-marie, reprenant le résidu avec un peu d'eau et ajoutant à la solution du chlorure de platine avec de l'alcool. Si au bout d'un temps assez long il ne se forme pas de précipité, 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 bleussent 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 soude pure et de salpêtre; on fait fondre du salpêtre dans un creuset en porcelaine et 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 la baryte s'il y a de l'acide sulfurique.

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.

c. 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 on évapore presque à siccité. On reprend le résidu par un peu d'eau, on verse la solution dans un petit ballon A (fig. 84) ; par le tube à entonnoir c on verse lentement de l'acide sulfurique étendu et on observe si la bande de papier b brunît, 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.

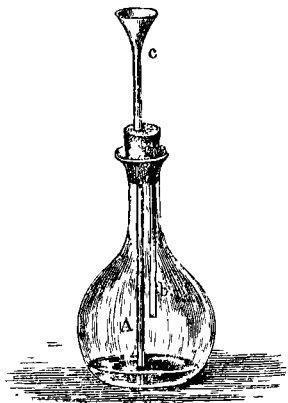


Fig. 84.

On peut encore reconnaître avec une lame d'argent bien polie s'il se forme du sulfure de potassium par l'action du nitroprussiate de soude, ou bien encore en acidulant avec de l'acide chlorhydrique la solution étendue, puis en y versant quelques gouttes d'un mélange de perchlorure de fer et de prussiate rouge de potasse (Voir Anal. qual., Acide sulfhydrique).

3. Recherche du phosphore.

On opère comme pour le soufre en a. ou b. et on cherche l'acide phosphorique dans la solution au moyen du sulfate de magnésie, ou du perchlorure de fer avec addition d'acétate de soude, ou bien avec le molybdate d'ammoniaque (Voir Anal. qualit.). Si l'on a opéré suivant b., on chassera d'abord par évaporation la plus grande partie de l'excès d'acide azotique.

4. Recherche des matières inorganiques.

On chauffe une partie de la substance sur une lame de platine et on voit 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. — Université de Lille —

naires. — 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. Dans les substances organiques naturelles il n'est pas nécessaire de chercher la présence du chlore, du brome et de l'iode, car elles n'en renferment pas : quant aux produits artificiels, comme on les obtient par l'action de ces métalloïdes sur la matière organique, on est déjà averti par là de la présence des halogènes, de sorte que l'essai préliminaire est encore généralement inutile. Si du reste on voulait avoir une certitude relativement à la présence de ces éléments, il faudrait suivre une marche analogue à celle que nous indiquerons pour leur dosage.

II. Dosage quantitatif 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. 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.

1. Appareils modifiés pour absorber l'acide carbonique.
2. Dosage direct de l'oxygène.

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 *Varrentrapp et Will*, § 186.γ. Modification du procédé de *Varrentrapp 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, de l'iode, § 190.

F. Analyse des matières organiques renfermant des substances minérales § 191.

APPENDICE AUX §§ 174 à 192.

Procédé de *Cloëz* pour doser le carbone et l'hydrogène, aussi

bien que l'azote dans les matières organiques de toutes sortes, § 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, en général la plupart des matières organiques).

Combustion par l'oxyde de cuivre.

1. *Procédé de Liebig.*

§ 174.

I. Appareil et préparation 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.

2. *Un petit tube pour peser la substance.* — C'est un petit tube en verre (fig. 85) parfaitement sec, de 4 à 5 centimètres de longueur et environ 1 centimètre de diamètre, dont le poids doit être connu exactement. On fera bien, jusqu'au moment où 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. 86).

3. *Le tube à combustion.* — On choisit un tube en verre difficile-

(*) Les méthodes proposées pour doser l'oxygène directement n'ont apporté jusqu'à présent aucune modification sérieuse dans le résultat des analyses organiques élémentaires : nous en parlerons au § 182. 2.

ment fusible (verre de potasse) d'environ 90 centimètres de long, dont le diamètre est à peu près de 12 à 14 millimètres et dont l'épaisseur de la paroi est de 2 millimètres; on le ramollit au milieu avec le chalumeau à gaz, on l'étire alors pour lui donner la forme de la figure 87, et 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 88 et non pas celle de la figure 89; de même qu'il faut que l'ouverture du tube reste parfaitement rond. On nettoie l'intérieur du tube avec un fil de fer auquel est fixé un petit tampon en toile ou en papier et on le dessèche parfaitement. Pour le dessécher on peut l'envelopper d'une spirale de papier et le placer sur un poêle ou un



Fig. 85.

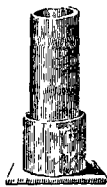


Fig. 86.

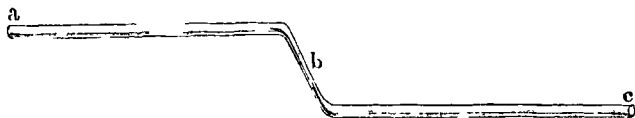


Fig. 87.



Fig. 88.



Fig. 89.

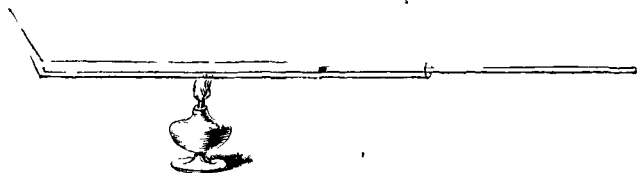


Fig. 90.

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. 90). On ferme hermétiquement avec un bouchon le tube ainsi séché et on le conserve dans un endroit chaud.

Si l'on n'a pas de tubes suffisamment peu fusibles, il faut nécessairement les entourer d'une lame de laiton mince ou 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

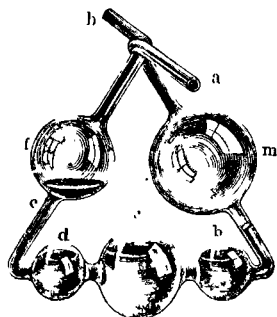


Fig. 91.

commerce; il est en verre et a la forme de la figure 91, 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, 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 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. 92). On nettoie les deux bouts du tube avec un peu de papier en dedans et en dehors et on essuie tout l'appareil avec un linge fin et sec.



Fig. 92.



Fig. 93.

5. Un tube à chlorure de calcium de la forme de la figure 93 et qu'on peut également se procurer dans le commerce. — Pour le remplir, on ferme d'abord l'extrémité *a* du tube *ab*, qui s'unit à la boule, avec un petit tampon d'ouate de façon qu'un peu de coton pénètre à environ 1 centimètre dans le tube étroit. Pour cela on met à l'ouverture *c* un peu d'ouate bien lâche et on aspire fortement et brusquement par l'orifice *b*. — On remplit la boule de gros morceaux de chlorure de calcium (§ 66. 7. b.), le tube *dc* jusqu'en *e* de plus petits fragments mélangés de poudre grossière et on ferme avec un bon bouchon traversé par un petit bout de tube de verre : on coupe la portion du bouchon qui dépasse le tube, on garnit de cire à cacheter et on arrondit un peu en *g* les bords du tube (fig. 94).

Le tube représenté dans la figure 95 est préférable, parce qu'après l'expérience 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. 94.



Fig. 95.

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.

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 96

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.



Fig. 96.

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 (voir la fig. 107).

11. *Une feuille de papier glacé*, dont on coupera bien nettement les bords.

12. *De l'oxyde de cuivre*. — Avec de l'oxyde de cuivre préparé suivant le § 66. 1. on remplit presque complètement un creuset de Hesse d'environ 100 CC., 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 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. 104). 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. 104).

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 décrirons 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

(*) Si les batitures 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 n'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'appareil.

à chauffer le tube à analyse avec des charbons rouges. — La figure 97 le représente vu en dessus. Il a 50 à 60 centimètres de longueur et 7 à 8 de profondeur. Le fond, qui représente un gril à cause des fentes étroites qu'on y a découpées, a environ 7 centimètres. Les parois



Fig. 97.

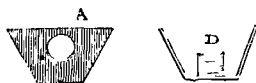


Fig. 98.

latérales sont légèrement inclinées en dehors de façon que leur écartement à la partie supérieure est 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. 98) 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. 98. 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 99, l'autre celle de la figure 98 A, en supposant 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. 105). Il faut avoir soin toutefois de ne pas fermer les ouvertures antérieures 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.



Fig. 99.

b. *Les fourneaux à gaz* ont des formes très-diverses (*). La figure 100 représente la construction la plus fréquemment employée. L'appareil se compose 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 56 et qui sont munis chacun d'un robinet. Ces becs sont vissés sur un

(*) Voir les travaux de Baumhauer (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XC, 91), Hoffmann idem, XC, 255, — Sonnenschein (*Journ. f. prakt. Chem.*, LV, 478), Magnus (idem, LX, 52), Wetherill (*Journ. de Kopp et Liebig*, 1855, 828), — Pebal (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCV, 24), — J. Lehman (*ibid.*, CII, 180), — Babo (1857), Heintz (*Pogg. Ann.*, CIII, 142), — G. J. Mulder, — A. W. Hoffmann (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CVII, 57), — Berthelot (*Compt. rend.*, XLVIII, 469).

tube de 75 à 90 centimètres de longueur, 25 millim. de diamètre et mis en communication avec le conduit du 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

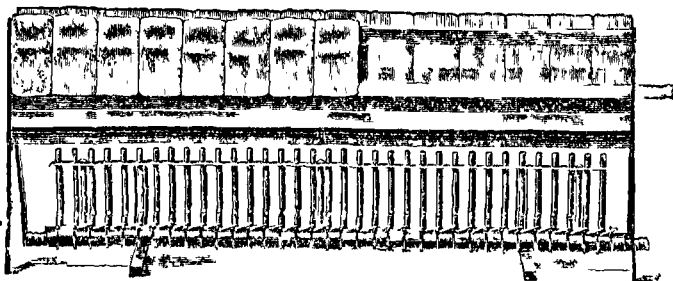


Fig. 100.

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'enlever à volonté séparément, suivant les besoins.

Le fourneau, construit par *A. W. Hoffmann*, et fort en usage en Angleterre, a une forme toute différente et tout à fait commode : il est représenté dans les figures 101 et 102.

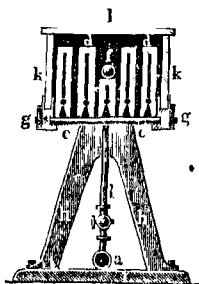


Fig. 101.

Sur le tube en laiton épais *a* (fig. 101), réuni par ses deux bouts avec le conduit du gaz, sont fixés 50 à 54 tubes épais *b*, munis de robinets : ces tubes ont 50 centimètres de haut et 1 centimètre de diamètre et chacun d'eux se termine par un bras transversal de 15 centimètres de long et autant de large. Sur chacun de ces bras sont vissés 5 becs de gaz ordinaires (en papillon, brûlant 4 pieds cubes de gaz pour donner l'effet maximum de lumière) et sur chacun desquels on peut poser des brûleurs en argile. Ceux-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 des dimensions indiquées ci-dessus a 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 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 102

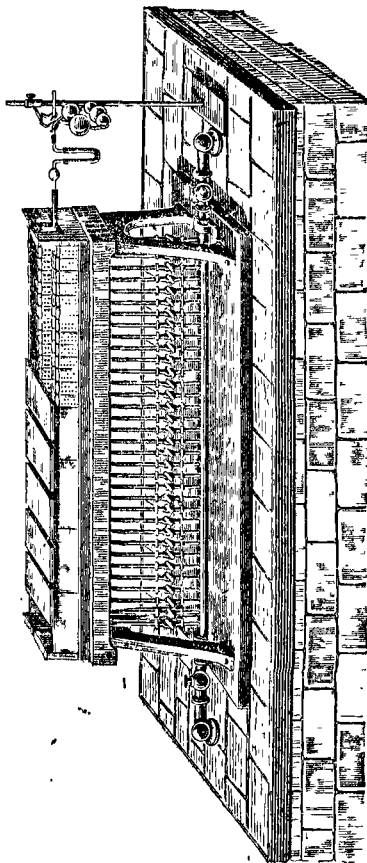


Fig. 102.

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 3 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. 101).

II. Pratique de l'analyse.

a. On pèse d'abord l'appareil à potasse, puis le tube à chlorure de calcium, et on met de la substance environ 0^{gr},550 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. On ferme avec un bon bouchon que par précaution on pourra recouvrir d'une feuille d'étain.

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. 105) avec de l'oxyde de cuivre, soit en puisant directement l'oxyde



Fig. 105.

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 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 presser 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 à 4 centimètres pleins, et 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, et 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 (*).

(*) J'ai vu dans le laboratoire de G. J. Mulder remplir le tube d'une autre façon qui n'est pas mauvaise. On introduit le tube vertical dans un support à

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 105. Si on n'y par-

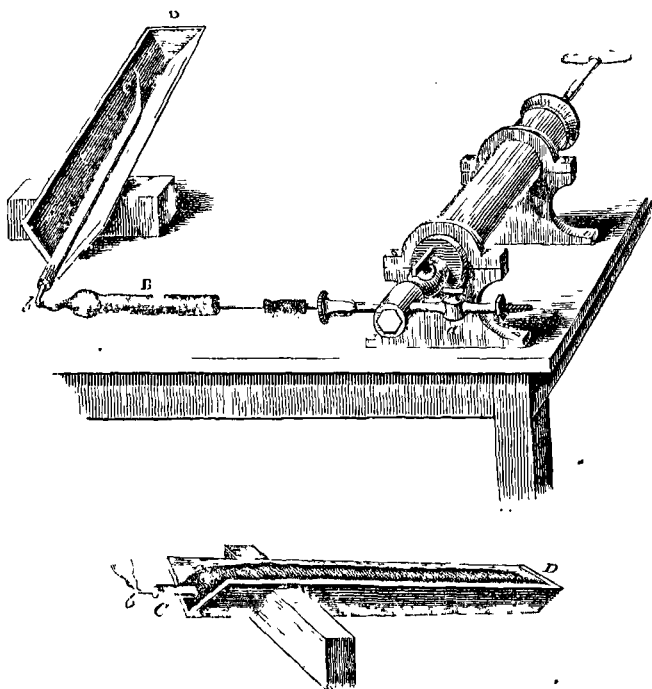


Fig. 104.

venait 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 (fig. 104), ou le réunit au moyen d'un bouchon au tube à chlorure de calcium B et à la pompe pneumatique, et on enveloppe le tube à combustion de sable chaud sur toute sa longueur. On enlève l'air lentement, 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 on a soin d'empêcher par un petit tampon d'asbeste ou de tournure de cuivre que de l'oxyde soit entraîné par les gaz.

ment (si 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 le chlorure de calcium et 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.

d. On réunit l'extrémité *b* (fig. 105) du tube à chlorure de calcium pesé au tube à combustion à l'aide du bouchon desséché, on place le tube dans le fourneau, on adapte l'extrémité β du tube à chlorure au tube à potasse au moyen d'un tube en caoutchouc et on ferme les

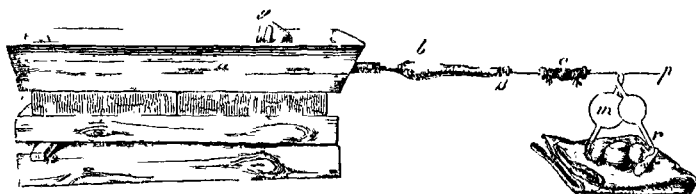


Fig. 105.

jointures avec du cordonnet 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 pouces, 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 105 montre la disposition générale de l'appareil.

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 (*s*) 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 3 centimètres, on suspend l'écran simple en avant du fourneau pour garantir le bouchon, et on place l'écran double sur le tube à 6 centimètres environ de la partie

antérieure (voir la *fig.* 105); on replace le petit morceau de bois *s* sous la boule *r* du tube à potasse et 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 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 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 $\frac{1}{2}$ à 1 seconde. La figure 106 représente l'état normal de l'appareil à potasse pendant l'opération.

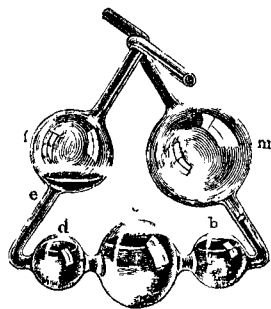


Fig. 106.

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 *ae* 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 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 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, 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.

La figure 107 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.* 107), on a l'avantage de pouvoir mesurer le volume d'air qui a passé à travers l'appareil.

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 on calcule les résultats qui, en général, sont très-justes. Le carbone est presque 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 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 traversent 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 mettant derrière le tube à chlorure un petit tube rempli d'amiante imbibé d'acide sulfurique.

Dans la plupart des cas la quantité d'hydrogène trouvée est un peu trop élevée, et s'élève à 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

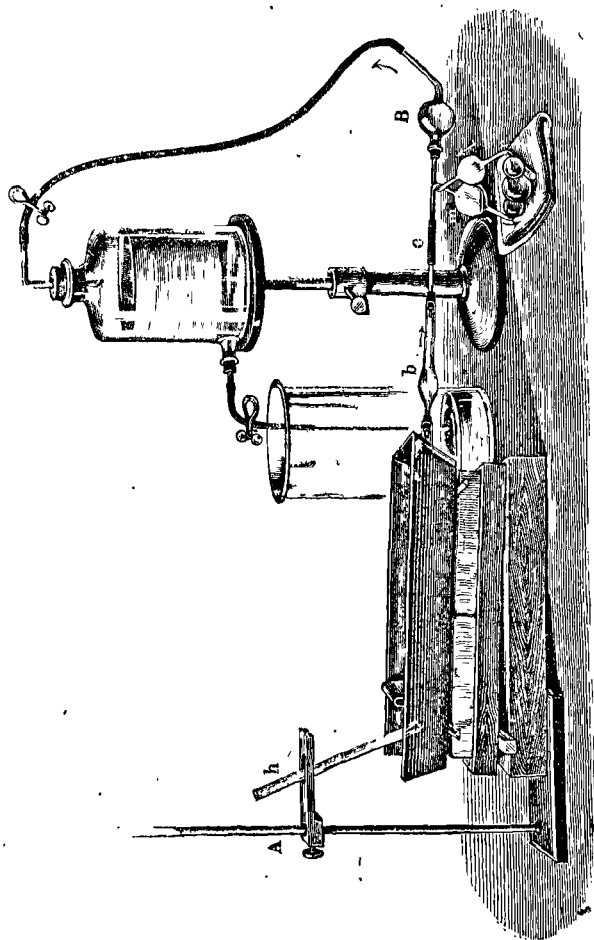


Fig. 407.

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 être mélangée avec de l'oxyde de cuivre chaud sans qu'on n'ait 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 fermé, que le mélange de la substance avec l'oxyde de cuivre ne se fait plus dans le mortier mais dans le tube lui-même, et qu'enfin on évite de faire le vide dans le tube, puisque par 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 intérieur 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.* 108).

On y verse l'oxyde encore chaud et on ferme hermétiquement avec un bouchon. On épargne du temps en prenant de suite autant d'oxyde 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.* 109), et 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, même de la poussière qui le recouvrirait, on introduit le tube par l'extrémité ouverte aussi avant que possible dans le tube à combustion et en tenant le tout incliné comme le montre la

(*) *Kolbe, Dictionnaire de chimie, supplément, p. 186. — A. Strecker, Dictionnaire de chimie, 2^e édition, p. 812.* LIAD - Université Lille 1

figure 110, 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.



Fig. 108.

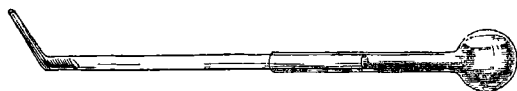


Fig. 109.



Fig. 110.

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 on pèse en ayant 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 l'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. 111), auquel on im-

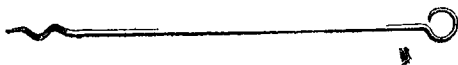


Fig. 111.

prime 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 qui ne s'agglomèrent pas, qu'on n'en peut plus distinguer les moindres parcelles. — On procède alors à la combustion comme il est dit dans les 104

Corps solides.

β. *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 on a soin qu'au moment de s'en servir la température soit environ encore à 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 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 oxydé 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 se mélange 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*).

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, qu'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 (5 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 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 on reprend comme d'ordinaire

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 de fragments de potasse hydratée et 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 Strass, Erdmann et Marchand, Wöhler* 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.

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. La figure 112 représente l'appareil de *Hess* chauffé à l'esprit-de-vin. Si l'on préférerait l'emploi du gaz, comme cela se fait généralement aujourd'hui, il n'y aurait que l'appareil de chauffage à modifier. On peut très-bien se servir aussi du fourneau à charbon de la figure 97. Du reste le mode de chauffage n'a aucune influence et l'exactitude des résultats est la même, pourvu que la température soit suffisamment élevée et assez longtemps maintenue au point convenable.

a. Dans l'appareil de *Hess*, *aa* est un auget rempli à moitié avec de l'alcool, dont le niveau est maintenu constant à l'aide du réservoir *c*. *bb* sont des supports en tôle pour de larges mèches plates : ils ont à peu près la largeur de l'auget et peuvent y être transportés à droite ou à gauche. *dd* sont des écrans qui concentrent la chaleur et en même temps favorisent le tirage.

Le tube à combustion *cc* est posé sur de la magnésie calcinée et dans une rigole étroite en tôle.

B est un gazomètre plein d'oxygène (§ 66. 3.). Le robinet *e*, qu'on peut manœuvrer facilement au moyen d'un long levier, est relié à l'appareil à boules *f* rempli d'acide sulfurique concentré. Le tube en laiton qui suit le robinet porte une tubulure latérale qui, au moyen d'un tube en caoutchouc, est en communication avec un second gazomètre plein d'air (on ne l'a pas dessiné sur la figure). Le tube *g* (il vaut mieux en mettre deux ou trois) contient des fragments d'hydrate de potasse. *cc* représente le tube à combustion de 60 centimètres environ de longueur et ouvert aux deux bouts. Il communique, au moyen de deux bouchons en liège, en arrière avec le tube à potasse *g*, en avant avec le tube à chlorure de calcium *h*. *i* est un appareil à potasse et *h* est plein de potasse hydratée en morceaux.

La disposition suivante (fig. 113) est aussi fort commode pour dessécher et purifier l'oxygène et l'air atmosphérique. Le petit ballon *a*, fermé avec un bouchon en caoutchouc percé de trois trous, contient de la lessive de potasse concentrée. En ouvrant la pince *b* ou la pince *c*, le gaz du gazomètre correspondant arrive dans le ballon et on peut beaucoup mieux régler le courant avec la pince à vis qu'avec tout autre robinet.

Le gaz sortant par *d* traverse le tube *e* rempli de chaux sodée, le tube *f* plein de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique et enfin le tube *g* contenant des fragments d'hydrate de potasse. Si l'on a soin de renouveler de temps en temps la potasse de *a*, et de fermer les pinces *b* *c*

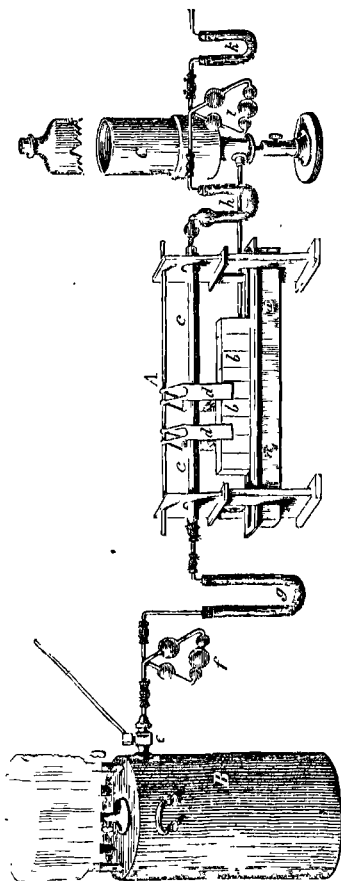


Fig. 112.

et *h*, après chaque expérience, l'appareil peut servir fort longtemps.

On recuit l'oxyde de cuivre dans le tube même. On le ferme à la partie antérieure avec un bouchon assez épais de tournure de cuivre, on le remplit aux $\frac{2}{3}$ de sa longueur avec de l'oxyde, on réunit l'ouverture postérieure avec l'appareil à purification, uni lui-même aux gazomètres et on chauffe le tube au rouge faible suivant toute sa longueur

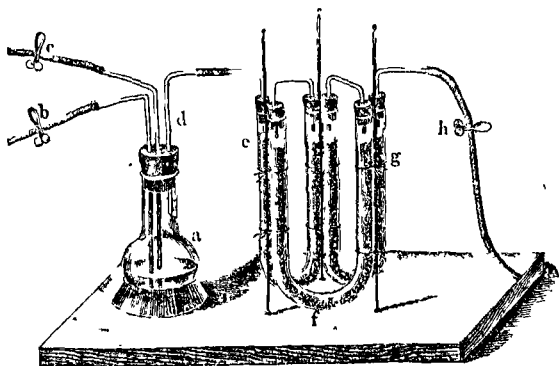


Fig. 115.

pendant qu'on y fait passer un courant lent d'air atmosphérique. Quand le recuit est complet, on éteint le feu, on réunit l'ouverture antérieure restée ouverte avec un tube à chlorure de calcium non pesé et on laisse refroidir dans un lent courant d'air. On ouvre le tube refroidi par l'extrémité postérieure. On introduit la substance à l'aide d'un long tube (voir § 175), on fait le mélange rapidement avec le fil de fer de la figure 111, on remplit le reste du tube avec de l'oxyde de cuivre recuit et refroidi dans un tube ou dans un ballon (fig. 108), en laissant toutefois environ 12 centimètres de vide, on frappe un peu le tube pour faire un petit canal longitudinal, on réunit de nouveau l'appareil au tube *g*, on enlève le tube à chlorure de calcium qu'on avait mis pendant le refroidissement et on le remplace par le tube *h* (*) pesé et on ajoute aussi les appareils *i* et *k* également pesés.

(*) Au lieu de dessécher le bouchon qui réunit le tube *h* au tube à combustion, Erdman et Marchand le recouvrent d'une feuille de plomb. La face postérieure du bouchon percé est couverte d'un disque rond en feuille de plomb, on relève les bords contre la face latérale du bouchon et on comprime fortement. On perce le plomb vis-à-vis l'ouverture du bouchon avec le tube étroit du tube à chlorure, en l'introduisant avec précaution, on le retire et on l'introduit par le côté opposé. Il arrive presque toujours alors qu'on peut faire passer le tube sans détacher la cuille de plomb, on plonge contre le liège à l'intérieur du trou.

On ouvre maintenant un peu le robinet *e* (du gazomètre à oxygène) de façon à faire passer dans l'appareil un courant lent de gaz et on le ferme brusquement pour s'assurer qu'il n'y a pas de fuite en examinant si la position du liquide dans les appareils à boules reste toujours la même.

Cela fait, on chauffe au rouge la partie antérieure du tube jusqu'où s'étend l'oxyde de cuivre pur, puis la partie postérieure qui renferme aussi seulement de l'oxyde de cuivre, en ayant soin de protéger avec des écrans les bouchons et la partie du tube contenant le mélange. On fait alors passer un courant d'oxygène, mais extrêmement faible.

On commence alors à chauffer le mélange en allant lentement d'avant en arrière. On augmente lentement et peu à peu le courant d'oxygène, mais pas assez toutefois pour que l'oxygène traverse le tube à potasse *i*. Enfin, quand le tube est rouge dans toute sa longueur et qu'il ne se dégage plus de gaz, on ouvre un peu plus le robinet, jusqu'à ce que (quand tout le cuivre réduit est de nouveau oxydé) le gaz non absorbé commence à passer à travers la potasse. On ferme le robinet à oxygène, on ouvre un peu celui du gazomètre à air, on laisse refroidir lentement (en enlevant le charbon ou en éteignant peu à peu le gaz) et quand tout a été refroidi dans un lent courant d'air, on pèse le tube à chlorure de calcium, l'appareil à potasse et le tube à potasse qui lui est uni.

Un avantage particulier à cette méthode, c'est qu'après une première analyse terminée le tube à combustion est prêt pour en faire une seconde.

b. Pour la combustion de la plupart des matières il n'est pas nécessaire de les mélanger avec l'oxyde de cuivre, il vaut mieux les peser dans une petite nacelle en platine, en cuivre ou en porcelaine, et on a l'avantage de pouvoir doser les parties qui restent non brûlées (cendres), ce qui est utile dans bien des cas, par exemple, avec les charbons minéraux. On fait la pesée en plaçant la petite nacelle (fig. 114) dans un tube en verre fermé.



Fig. 114.

Pour faire la combustion, on met en avant du tube un tampon en tournure de cuivre, on remplit le tube d'oxyde de cuivre en laissant vide une longueur d'environ 20 centimètres, on place un bouchon en asbeste pour empêcher l'oxyde de tomber. On chauffe le tube au rouge en y faisant passer un courant d'air pour dessécher, on laisse refroidir après avoir mis en avant un tube à chlorure de calcium non pesé, on introduit jusque contre le tampon d'asbeste la petite nacelle contenant la substance pesée, on réunit le tube à l'appareil à purification du côté du gazomètre et en avant avec le tube à chlorure et l'appareil à potasse, tous deux pesés. On chauffe l'oxyde de cuivre au rouge. Quand on ap-

proche de la nacelle, on ouvre un peu le robinet qui amène l'oxygène. On chauffe peu à peu vers la nacelle et enfin on élève avec précaution la température de son contenu en ayant soin que le courant d'oxygène ne soit ni trop lent ni trop rapide. A la fin on augmente le courant gazeux et on laisse refroidir dans un courant d'air très-lent.

Cette dernière méthode a encore ceci d'avantageux que le tube à combustion peut, sans y rien changer, servir mieux encore que dans le procédé précédent, car il n'y a qu'à remplacer la petite nacelle avec la substance.

Cette manière d'opérer a été employée avec avantage par *Wähler*, *Piria*, *Hoffmann*, *Strecker* et d'autres : depuis plusieurs années elle est en usage dans mon laboratoire.

Piria (*) a apporté quelques modifications. Il enveloppe d'argile, puis d'une feuille de laiton le tube qui a 80 à 84 centimètres de long et 15 à 16 millimètres de diamètre. Il peut servir alors au moins pour 8 à 12 combustions. Les trois premiers quarts antérieurs de la longueur sont remplis avec de l'oxyde de cuivre en grains, puis vient une spirale en cuivre pour empêcher la chute de l'oxyde, à la suite la nacelle et enfin deux spirales en feuilles de cuivre oxydé à la surface. Pour la combustion on chauffe d'abord la partie antérieure, puis la partie postérieure et en dernier la nacelle (qu'on avait jusque-là garantie avec des écraus). — Les appareils à absorption pesés sont unis à un aspirateur par l'intermédiaire d'un tube protecteur plein de potasse : cet aspirateur a pour but de graduer la pression dans l'intérieur et d'empêcher par là la perte d'acide carbonique par les bouchons.

J'indiquerai dans un paragraphe particulier (§ 192.) la méthode de *Cloëz* pour pouvoir la donner dans son ensemble.

Corps solides.

γ. *Volatils, ou qui subissent une modification à 100°, par exemple qui perdent de l'eau.*

§ 179.

Si avec de pareilles substances on opérât comme il est dit aux § 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 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 :

(*) *Cimento*, *RISLILLIAD* - Université Lille 1

toutefois il faut avoir la précaution de le laisser refroidir dans un tube fermé.

Quant à la méthode de *Cloëz*, voir le § 192.

b. Corps liquides.

z. *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 pour celles qui le sont beaucoup. Il faut en outre un tube ou un ballon, comme au § 175, pour y puiser l'oxyde de cuivre, et en outre 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 30 centimètres de longueur et 8 millimètres de diamètre, comme le montre la figure 115, on fond en *d* et on souffle A en boule comme dans la figure 116. 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 liquide, 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-volatile, les portions qui arrivent tout d'abord dans la boule encore chaude se transformant subitement en vapeurs repoussent le liquide ; mais quand ces vapeurs sont condensées le tube adhésif se rétrécit et le



Fig. 115.



Fig. 116.

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

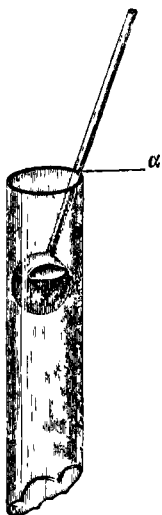


Fig. 117.

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 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. 117). 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 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 précautions, et il faut un peu modifier la manière que nous avons indiquée. D'abord on chauffe au rouge la moitié antérieure 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 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 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 inévitablement projetée hors de l'appareil. — Enfin on entoure tout le tube de charbon et 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-carbonés, 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, on achève l'opération avec 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).

5. Si l'on doit faire l'analyse dans l'appareil décrit au § 178 (dans un courant d'oxygène), 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 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 que brise 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 qu'on ne peut pas éviter.

6. Nous dirons au § 192 comment on analyse les liquides volatils par le procédé de Cloëz.

Corps liquides.

β. *Liquides fixes* (huiles grasses, etc.).

§ 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 ; 2. ou l'on fait la combustion dans l'appareil décrit au § 178.

1. Dans le premier cas on agit en général suivant le § 176 ou 177. On pèse la substance dans un petit tube que l'on maintient avec un pied en laiton sur le plateau de la balance (fig. 118). Pour faire le mélange on introduit d'abord dans le tube à combustion, sur une longueur de 6 centimètres, de l'oxyde de cuivre mêlé 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 ballon), 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 on procède au chauffage. Il est bon de prendre un tube



Fig. 118.

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



Fig. 119.

pulvériser et par 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. 119*), on les y fond, on pèse de nouveau et 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 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, on les pèse dans une nacelle en porcelaine, en cuivre ou en platine, que l'on introduit dans le tube et 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 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.

5. Quant à la méthode de l'Université de *Paris*, voir le § 192.

APPENDICE à A, du § 174 au § 182.

§ 182.

1. Appareils modifiés pour absorber l'acide carbonique.

a. On a souvent modifié l'appareil à potasse de *Liebig*. Je ne parlerai pas des dispositions peu en usage et je ne ferai mention ici que du tube à boules de *Geissler* (fig. 120).

Il peut se soutenir seul sans support, il offre la garantie que le gaz traverse trois fois la potasse, et il rend à peu près impossible la projection du liquide au dehors. Il est donc préféré par beaucoup de chimistes. On le remplit et on le vide très-simplement. Pour le remplir on plonge *a* dans la lessive de potasse et on aspire par *b*; pour le vider on le retourne et au besoin on souffle par *a*.

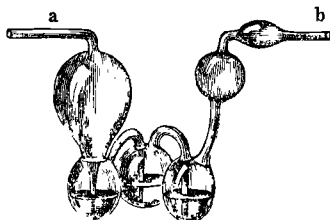


Fig. 120.

pour le remplir on plonge *a* dans la lessive de potasse et on aspire par *b*; pour le vider on le retourne et au besoin on souffle par *a*.

b. G. J. Mulder remplace le tube à boules par un appareil à absorption dont nous avons déjà parlé à la page 366. Au tube à chlorure de calcium on réunit d'abord un petit tube en U *a* (fig. 121) qui contient de petits morceaux de verre humectés par 6 à 10 gouttes d'acide sulfurique concentré et dont chaque branche est fermée par un tampon d'asbeste. A la suite on fixe le tube en U *b* rempli aux 7/8 avec des fragments de chaux sodée (environ 20 grammes), et le dernier huitième en haut de la seconde branche avec du chlorure de calcium (3 grammes) : enfin on fait communiquer avec le tube *c* plein de fragments d'hydrate de potasse. On

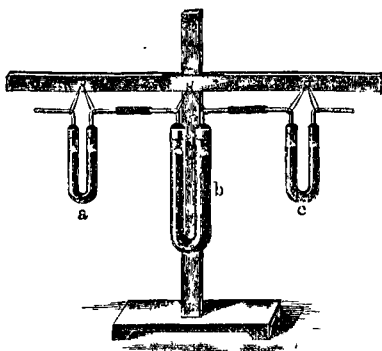


Fig. 121.

pèse *a* et *b* ensemble, mais on ne pèse pas *c* qui ne sert qu'à garantir *b*. Le tube à acide sulfurique n'a d'autre but que de permettre de suivre la marche du dégagement gazeux : il suffit qu'il y ait assez d'acide sulfurique pour remplir juste la partie coudée et fermer la

communication des deux branches. Dans les bonnes opérations son poids ne doit pas augmenter de plus d'un milligramme, et le plus souvent l'augmentation n'est pas appréciable. Si l'on a soin, une fois l'opération terminée, de fermer les tubes avec de petits capuchons en caoutchouc, ils peuvent 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 il reste incolore, dans le second il brunit par l'action des carbures d'hydrogène non brûlés, et alors on ne peut pas compter sur les résultats. — L'absorption de l'acide carbonique par la chaux sodée est aussi rapide que complète : en faisant passer un courant d'acide carbonique dix fois plus rapide qu'il ne l'est dans les analyses élémentaires organiques, il n'y en a pas trace qui sorte du tube. On reconnaît en outre que l'absorption se fait à la chaleur qui se développe : l'eau qui pourrait se dégager de la chaux sodée est arrêtée par le chlorure de calcium qui achève de remplir la seconde branche. Il faut recouvrir tous les bouchons avec de la cire à cacheter. — Un tube à chaux sodée pèse environ 40 grammes. — La première fois on l'emploie seul ; si on en fait usage une seconde fois, il faudra le faire suivre d'un second tube semblable que l'on aura pesé. Rarement ce dernier augmente de poids, et dès lors on peut encore faire usage une troisième fois du premier (uni au second). Si dans la troisième opération le second tube a augmenté de poids, on met le premier de côté et on emploie pour la quatrième fois l'autre tout seul, etc. — Si après la combustion on a fait passer dans l'appareil un courant d'oxygène, les tubes à la fin sont pleins de ce gaz. Si on a eu soin de les remplir également d'oxygène avant la première pesée, on peut à la fin éviter d'y faire passer un courant d'air. — Pendant les pesées, *Mulder* ferme les tubes avec de petits capuchons en caoutchouc.

L'appareil à absorption de *Mulder* est très-convenable quand l'acide carbonique est mélangé avec un autre gaz. Il assure une absorption complète, ne laisse perdre aucune trace de vapeur d'eau et fait que l'expérience est encore exacte quand même il y aurait un dégagement subit et trop rapide de gaz.

2. Dosage direct de l'oxygène.

Comme nous le voyons d'après ce qui précède, on ne dose l'oxygène que par différence dans les analyses organiques élémentaires. Autrefois il n'y avait pas de moyens pour le mesurer directement ; aujourd'hui on connaît plusieurs procédés, mais on fera bien de ne les appliquer que dans des cas exceptionnels, parce qu'ils sont longs et exigent les plus grandes précautions pour donner des résultats exacts. J'indiquerai d'abord la méthode de *Baumhauer*, la première en date, puis je dirai quelques mots de celle de *Schiff* et de celle de *Mauméné*.

a. Suivant *Baumhauer* (*) on chauffe dans un tube ouvert aux deux bouts la substance organique mélangée, comme à l'ordinaire, avec de l'oxyde de cuivre. L'acide carbonique et l'eau sont absorbés ainsi que cela se fait. Les deux bouts de l'appareil communiquent avec des tubes parfaitement divisés, dont l'un (celui qui est derrière l'appareil) est rempli d'oxygène. La combustion terminée, on fait passer cet oxygène sur l'oxyde de cuivre et le cuivre réduit chauffés au rouge, ce qui oxyde de nouveau ce dernier. L'appareil une fois refroidi, on mesure dans le second tube divisé le volume de l'oxygène, comme on l'avait fait avant la combustion, et on pèse l'acide carbonique et la vapeur d'eau. Après avoir fait les corrections de température et de pression, on retranche le volume d'oxygène restant du volume primitif et la différence donne la quantité d'oxygène prise par le cuivre réduit. Comme le volume de tout le gaz contenu dans l'appareil ne peut pas être parfaitement connu, les résultats ne peuvent être exacts que si la pression et la température sont presque les mêmes au commencement et à la fin de l'opération : il faut aussi que le volume des tubes n'ait pas changé. Toutefois les résultats cités par *Baumhauer* dans l'analyse de l'acide oxalique et de l'oxalate de plomb sont très-satisfaisants.

0^{gr},9895 d'acide oxalique donnent 0^{gr},969 d'acide carbonique et 0^{gr},205 d'eau. Le volume corrigé du gaz de tout l'appareil était de 485,90 CC. avant la combustion et 360,33 CC. après. En calculant d'après cela la composition en centièmes de l'acide oxalique on trouve :

	CALCULÉ		TROUVÉ
Carbone.	42 . . .	26,66 . . .	26,71
Hydrogène.	1 . . .	2,23 . . .	2,28
Oxygène.	52 . . .	71,11 . . .	71,32
	45 . . .	100,00 . . .	100,51

Dans l'analyse de l'oxalate de plomb on a obtenu 16,50 pour 100 d'oxygène, et le calcul donne 16,26.

b. *Maumené* (**) brûle la substance, non pas avec de l'oxyde de cuivre, mais avec de la litharge qu'il mélange avec 1/4 de phosphate de chaux pour empêcher la fusion. On obtient, comme d'ordinaire, de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau, puis en même temps du plomb métallique. Pour le recueillir on mélange, après la combustion, le contenu du tube avec une quantité double de litharge pure, on met le tout dans un creuset, on couvre avec une couche de lithargé pure et on chauffe jusqu'à fusion. Le métal obtenu est purifié et pesé. On obtient

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XC, 228.

(**) *Compt. Rend.*, LXXV, 154 - Université Lille 1

l'oxygène de la substance en ajoutant celui contenu dans l'acide carbonique et dans l'eau, et en retranchant celui qui correspond au poids de plomb trouvé.

c. La méthode de *Stromeyer* (*) repose sur le dosage du cuivre réduit pendant la combustion et aussi du protoxyde de cuivre formé. Il traite le résidu par une dissolution de perchlorure de fer et d'acide chlorhydrique, ou mieux de sulfate de peroxyde de fer et d'acide sulfurique, et dose avec le caméléon le protoxyde de fer formé. $\text{Cu} + \text{Fe}^2\text{Cl}^5 = \text{CuCl} + 2\text{FeCl}$, ou $\text{Cu}^2\text{O} + \text{Fe}^2\text{Cl}^5 + \text{HCl} = 2\text{CuCl} + \text{HO} + 2\text{FeCl}$. Ainsi que le bioxyde de cuivre se soit transformé en cuivre métallique ou en protoxyde, pour 1 équiv. d'oxygène cédé on obtient 2FeCl ou 2FeO. — En ajoutant donc l'oxygène de l'acide carbonique et celui de l'eau, et en retranchant 1 équiv. d'oxygène pour 2 équiv. de protoxyde de fer, on aura l'oxygène contenu dans la substance. — Comme l'oxyde de cuivre qu'il faut employer doit être tout à fait exempt de protoxyde, on le prépare en chauffant dans un ballon (et non pas dans un creuset) du carbonate basique de cuivre. Cet oxyde ainsi obtenu est bien moins convenable pour le dosage du carbone et de l'hydrogène, parce que l'acide carbonique et la vapeur d'eau se dégagent très-rapidement. Aussi *Stromeyer* conseille-t-il de ne pas réunir en une seule opération le dosage de l'oxygène et celui du carbone et de l'hydrogène, mais de faire les deux avec des essais particuliers. En outre comme cet oxyde est bien plus facilement réductible, il en faut beaucoup moins que de l'oxyde en grains. Avec les matières organiques qui renferment assez d'oxygène pour transformer l'hydrogène en eau, il faut prendre environ trois fois plus d'oxygène que le calcul n'en indique, et il en faudra quatre fois plus pour celles dont l'hydrogène est en excès. Pour plus de sécurité on en prendra même plus que le stricte nécessaire. — On mélange l'oxyde de cuivre à la moitié de son poids de carbonate de soude sec. Ce mélange devient fluide au rouge et brûle les dernières parcelles de charbon; il transforme en outre le soufre en sulfate de soude. Avec le chlore on a du chlorure de sodium, et il ne faut pas oublier que l'oxygène de la soude est chassé et sert à la formation de l'acide carbonique et de l'eau. Avec les corps azotés la méthode ne saurait être employée sans réflexions; des composés nitreux donnaient parfois trop de cuivre réduit, parce que certains oxydes d'azote échappaient à la décomposition; mais avec d'autres matières azotées les résultats ont été assez exacts.

On mélange, à l'aide d'une petite spatule, la substance avec l'oxyde de cuivre et le carbonate de soude dans une petite capsule émaillée, on introduit la matière dans le tube au moyen d'un entonnoir, puis on recouvre d'oxyde de cuivre. Ce dernier doit être grenu comme la

(*) *Ann. d. Chim. Phys.* — *Ann. d. Chim. Phys.* — Université Lille 1

poudre de guerre : pour lui donner cette texture on en fait une pâte d'une consistance convenable avec de l'eau et $\frac{1}{10}$ de carbonate de soude, on la fait passer à travers une passoire en tôle dont les trous ont environ 2 millimètres de diamètre, on fait sécher à l'abri de la poussière. On réunit le tube à combustion au moyen d'un bouchon ou d'un tube en caoutchouc avec un tube effilé ouvert en avant : on chauffe lentement d'avant en arrière. Quand tout le tube est au rouge on fond l'ouverture du petit tube et on laisse refroidir. On met le contenu du tube principal et le morceau de petit tube dans une fiole à digestion dans laquelle on verse une dissolution de sulfate de peroxyde de fer renfermant 8 pour 100 de peroxyde bien exempt de protoxyde et d'acide azotique. On prend deux fois plus de ce liquide qu'il n'en faudrait d'après le calcul fait sur le dosage ordinaire de l'oxygène par différence (que l'on se propose ici de contrôler), et on ajoute de l'acide sulfurique étendu fait avec de l'acide distillé et en quantité plus que suffisante pour saturer le carbonate de soude et dissoudre le bioxyde de cuivre. On ferme la fiole à digestion avec la soupape en caoutchouc de *Mohr* (à moins que l'on ne préfère faire passer un courant d'acide carbonique) et l'on chauffe avec précaution jusqu'à ce que tout le cuivre soit dissous. Si, par suite d'une trop forte chaleur, il reste des taches rouges après le verre, on verse après refroidissement la solution sulfurique dans un ballon jaugé d'un litre, on chauffe les taches rouges avec un peu de perchlorure de fer et d'acide chlorhydrique et on mélange les deux solutions. On étend d'eau. Si la liqueur n'a pas la couleur du sulfate de cuivre mais une couleur vert jaunâtre, c'est qu'il n'y a pas assez d'acide sulfurique, et on en ajoute. Enfin on achève de remplir avec de l'eau jusqu'au trait de jauge, on mélange et on prend, pour déterminer le titre, $\frac{1}{4}$ de litre que l'on étend encore avec $\frac{1}{4}$ de litre d'eau. Pour corriger l'erreur provenant de ce qu'un liquide contenant du sulfate de peroxyde de fer et du sulfate de cuivre exige pour se colorer plus de caméléon que l'eau pure, on dissout $\frac{1}{4}$ de la quantité d'oxyde de cuivre employé (fin et en grains) dans de l'acide sulfurique étendu, on y ajoute $\frac{1}{4}$ de la solution de sulfate de peroxyde de fer et on fait de tout cela $\frac{1}{2}$ litre, dans lequel on verse de la dissolution de caméléon étendue au dixième jusqu'à décoloration et coloration en rouge. Les analyses citées comme exemples à l'appui par l'auteur sont satisfaisantes (*).

(*) Pour rendre la méthode plus claire, je vais donner les détails d'une analyse. 0,202 grammes de sucre de canne furent traités par 5 grammes de CuO , 1,5 grammes de NaO.CO^2 et 5,0 grammes d'oxyde de cuivre en grains. On fit dissoudre dans 50 CC. d'une solution de sulfate de peroxyde de fer à 8 pour 100 de Fe^2O^3 , et 8 CC. d'acide sulfurique hydraté distillé, et le tout fut étendu à 1 litre. 250 CC., étendus pour en faire 500, exigèrent, dans deux essais, 48,6 CC. d'une dissolution de caméléon, dont 17,5 CC. = 1 gramme de sulfate double de fer et d'ammoniaque. 250 CC. de ce caméléon pour colorer

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 et 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 opérerait 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 et en azotate). 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 de 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 mo-

en rouge 1/2 litre du liquide formé en dissolvant 0,75 grammes de CuO fin, 0,75 grammes de CuO en grains dans de l'acide sulfurique étendu et en ajoutant 12,5 CC. de la solution de fer et l'eau nécessaire. Retranchant ces 0,9 CC. des 48,6, il reste 47,7 qui, multipliés par 4, donnent 190,8 = 0,225071 O. Cela fait pour 1 atome de sucre (C⁶H¹²O⁶) 5,000000 (24 atomes) quantité réelle.

déré): 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. *Schrætter, Lautemann, Journ. f. pract. Chem.* LXVII, 516.) Pendant l'expérience on chauffe d'abord cette portion au rouge et on l'y maintient pendant toute la durée de l'analyse. Les méthodes ordinaires restent, du reste, 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, il faut avoir soin de maintenir constamment la partie antérieure du tube à une température suffisamment élevée. — 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.

2. Si les matières azotées doivent être brûlées dans l'appareil décrit au § 178, 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. 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 on ouvre un peu le robinet du gazomètre à air pour que le refroidissement se fasse dans un courant d'air bien lent.

3. Nous décrirons au § 192 la manière dont *Cloëx* dose le carbone et l'hydrogène dans les substances azotées.

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 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. IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

a. Dosage de l'azote en volumes.

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 détermine seulement le rapport entre l'acide carbonique et l'azote mélangés qui se dégagent et 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 30 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. 124).

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 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 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 d'un des tubes gradués complètement rempli de mercure (**), on

(*) *Analyse des matières organiques*, 2^e édit., p. 66.

(**) Pour remplir le tube à dégagement de façon qu'il ne reste pas de bulles

le remplit aux $\frac{5}{4}$ de gaz, on l'enlève en laissant échapper le mercure et 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

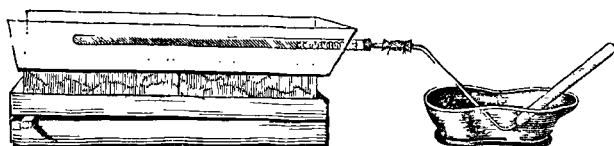


Fig. 122.

préliminaire, on remplit les tubes gradués les uns après les autres (fig. 122), en conduisant la combustion lentement et régulièrement. Il faut avoir un appareil qui permette de supporter à la fois 6 à 8 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 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. 123), afin 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 β , 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

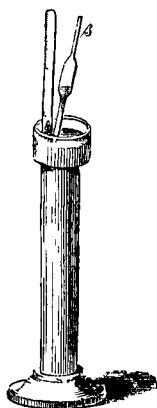


Fig. 123.

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.

(*) Voir un de ces appareils dans la description du laboratoire de Giessen par J. P. Hoffmann, 1842.

amène le niveau intérieur à être le même que le niveau extérieur et 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 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, surtout 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.,

(*) Voir l'article de *Kolbe* dans le *Dictionnaire de chimie*, supplément de la première édition. RIS - LILLIAD - Université Lille 1

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 124, 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 5 centigrammes de la matière à analyser (il n'est pas nécessaire de peser exactement) et 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.

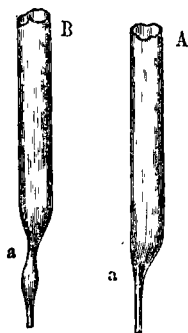


Fig. 124.

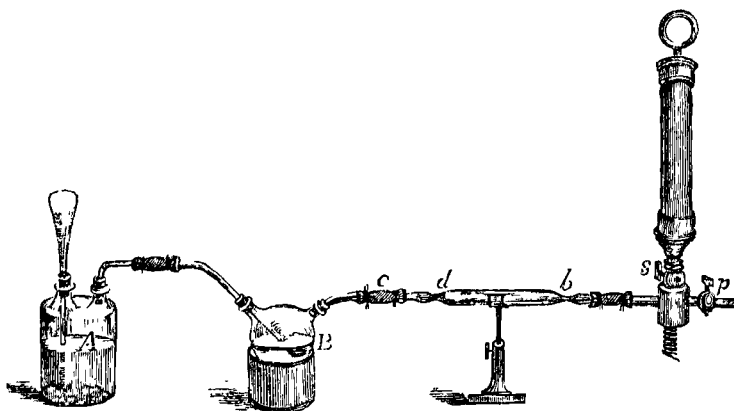


Fig. 125.

Cela fait on réunit le tube, comme le représente la figure 125, d'une part avec le ballon B à moitié rempli d'acide sulfurique destiné à dessécher l'hydrogène qui se dégage du flacon A, d'autre part avec une pompe pneumatique, dont le robinet *p* est ouvert.

Lorsqu'on ouvre le robinet *p*, 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 boursouffure, fondre le verre au chalumeau en *d*. On fait alors le vide autant que possible et on ferme également en *b* en fondant le verre.

Si 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. 126*) faite en forte tôle.

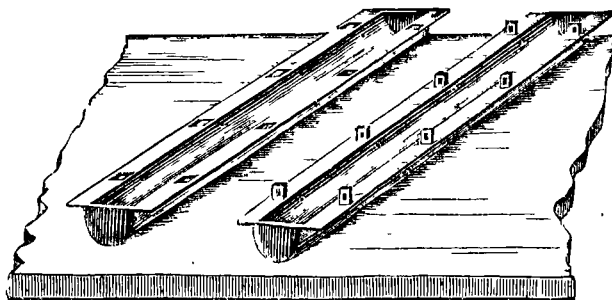


Fig. 126.

Les deux moitiés s'adaptent exactement l'une sur l'autre et forment un espace cylindrique creux de 30 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 combustion dans le milieu d'une des demi-enveloppes, on le recouvre avec l'autre, aussitôt que le plâtre commence à se soli-

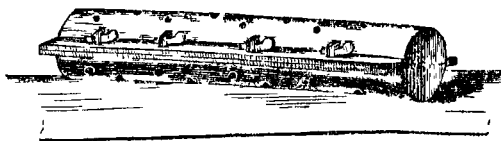


Fig. 127.

difier et on maintient fermé avec de petites chevilles (*fig. 127*). La paroi latérale de chaque partie de l'enveloppe est percée de 10 à 12 trous pour livrer passage à l'air. Université Lille 1

Lorsque le plâtre est complètement solidifié, on chauffe lentement la forme au rouge sombre dans un fourneau convenable. Quand on ne sent plus l'odeur des poils brûlés et que la forme entourée de charbon est complètement rouge, on couvre les charbons de cendres et 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 bulleuse, 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^{gr},1 à 0^{gr},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 un vide dans l'appareil), on place l'éprouvette graduée remplie de mercure au-dessus de l'ouverture du tube à dégagement et on procède à la combustion de la matière organique. On recueille 90 à 100 CC. de gaz dont la moitié sert à l'analyse et le reste à essayer s'il n'y aurait pas du bioxyde d'azote. Les résultats donnés par *Gottlieb* ne laissent rien à désirer (*).

(*) Le procédé de dosage absolu de l'azote de *Heintz* (*Journ. f. prakt. Chem.*, LV, 229) repose sur le même principe.

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 CC. 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^{gr},500 à 0^{gr},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 (*).

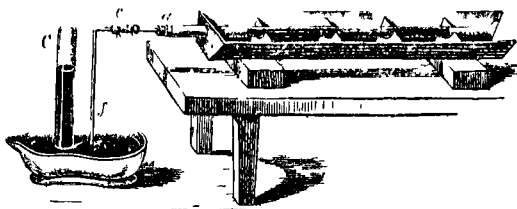


Fig. 128.

Après avoir formé un petit canal le long de la partie supérieure du tube, en le frappant à plat sur la table, on le réunit au tube abducteur *ef* (fig. 128), on le place dans le fourneau et 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,

(*) *Melsens* emploie des tubes de 1,10 à 1,20 mètre qu'il remplit ainsi : bicarbonate de soude 10 cm., oxyde de cuivre en grains 20 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., tournure de cuivre 15 cm.

on plonge l'extrémité ouverte du tube à dégagement sous le mercure et sous un tube à essai rempli de lessive de potasse, 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 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 on transporte celle-ci en la fermant au moyen d'une petite capsule en porcelaine pleine de mercure dans un vase en verre large, élevé et plein d'eau. Le mercure et la potasse tombent au fond et sont remplacés par de l'eau. On plonge l'éprouvette dans l'eau, on rétablit le niveau intérieur sur le même plan horizontal que le niveau extérieur, on mesure le volume, on note la température, la pression et 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.

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 $\frac{1}{2}$ CC. de gaz non absorbable.

Avec les substances difficilement combustibles, *Strecker* (**) 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

(*) 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'obturbateur. De cette façon l'opération est facile, la lessive ne touche pas les mains. — *Strömeyer* recommande d'ajouter du carbonate de soude à l'oxyde de cuivre, pour s'opposer à la production des composés oxygénés de l'azote. (*Ann. der Chem. und Pharm.*, CXVII, 230.)

(**) *Dictionnaire de Chimie*, L. AUBIN, Université Lille 1

se sublime à la partie antérieure du tube et il se forme de l'arséniure de cuivre.

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 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 15 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'amianté pour repousser toutes les parcelles du mélange qui auraient pu rester adhérentes à la paroi 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 ou mieux par l'oxyde de carbone, voir page 589, 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 on prépare l'appareil destiné à recueillir le mélange gazeux.

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.* - Université Lille 1

Il est représenté dans la figure 129. Il est en verre fort et a une capacité de 200 CC., 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

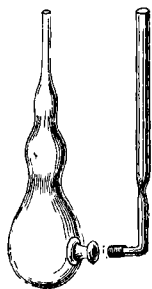


Fig. 129.

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 baguette en verre. Ce tube à dégagement étant lui-même bien serré contre le caoutchouc 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 on examine si le niveau reste constant. S'il en est ainsi on remplit tout le vase avec du mercure et 16 à 17 CC. de lessive concentrée de potasse, on le retourne dans la cuve et on le fixe comme l'indique la figure 150.

On chauffe la partie postérieure du tube à combustion 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 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 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.

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 du vase un tube à dégagement tel que celui représenté dans la figure 129.

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 on abandonne pendant deux heures pour que l'absorption de l'acide carbonique soit complète.

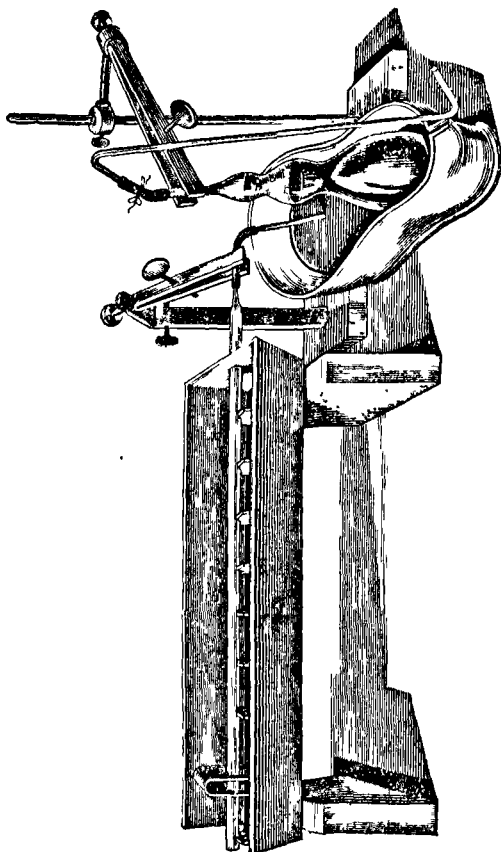


Fig. 150.

Dans l'intervalle on réplit de mercure le tube gradué après y avoir déposé 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 on verse du mercure

par le tube vertical (*fig. 131*). 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 commencement (le contenu du tube

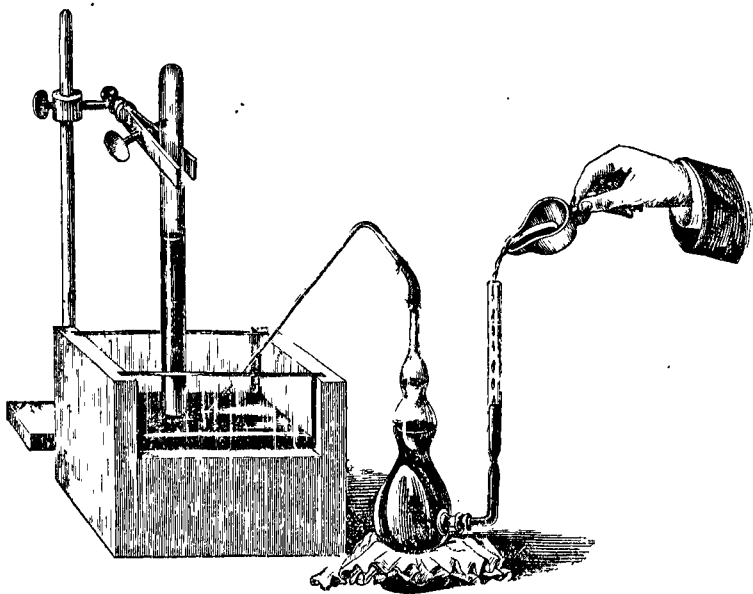


Fig. 151.

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 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 on calcule son poids. — Les résultats que *Simpson* donne pour l'analyse des alcaloïdes, du salpêtre et du chlorhydrate d'ammoniaque sont très-satisfaisants.

β. *Dosage de l'azote en le transformant en ammoniacque, 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'ammoniacque. — Avec les matières très-azotées, comme l'acide urique, le mellon, etc., au commencement de la décomposition tout l'azote n'est pas employé à faire de l'ammoniacque : 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 ammoniacque.

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 ammoniacque, par exemple : $C^2Az + 4H_2O = 2CO^2 + AzH^3 + H$. 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 carbure d'hydrogène facilement condensables, dans tous les cas des gaz qui étendent en quelque sorte l'ammoniacque. Or cette sorte de dilatation 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 le sucre pur.

Le dosage de l'ammoniacque 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'ammoniacque ou la quantité correspondante d'azote.

Certains composés organiques azotés ne donnent pas d'ammoniacque avec la chaux, tels que les matières 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 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. Tout ce qu'il faut pour peser la substance et la mélanger avec l'agent décomposant (§ 174).

2. 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 (§ 66. 4.). Pour que le mélange soit bien sec, on chauffe dans une capsule en platine ou en porcelaine une quantité de chaux sodée suffisante pour remplir le tube. Avec les matières non volatiles on fera bien de l'employer chaude.

4. De l'asbeste. — Avant de l'employer 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 132. On le remplit d'acide chlorhydrique de densité 1,13 en plongeant une

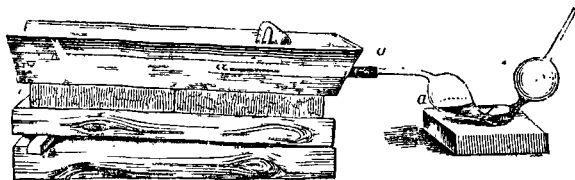


Fig. 132.

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 132.

Pour éviter que l'acide universel du tube à combustion, on fera

mieux de donner à l'appareil la forme de la figure 153, recommandée par *Arendt et Knop*.

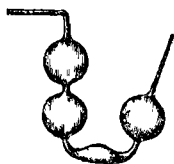


Fig. 153.

6. Un bon bouchon mou, bien percé, fermant hermétiquement le tube à combustion et à travers lequel passe le tube *d* de l'appareil à boules.

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.

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, on en mélange une certaine quantité 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, puis le mélange (environ 20 centimètres), ensuite la chaux sodée employée pour laver le mortier (5 centimètres), et enfin de la chaux sodée pure (12 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, on le réunit à l'aide d'un bouchon avec l'appareil à boules et on le place dans le fourneau à combustion (fig. 152).

On s'assure d'abord que l'appareil ferme bien en approchant un charbon allumé de la boule *a* 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. On chauffe d'abord la partie antérieure du tube, puis on avance progressivement les charbons absolument comme dans une analyse ordinaire (§ 174). — On a soin de maintenir toujours rouge la partie antérieure : on évite de cette façon la formation des carbures d'hydrogène volatils dont la présence dans l'acide chlorhydrique est toujours désagréable. On maintient le tampon d'amianté assez chaud pour que de l'eau ne puisse 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 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 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 (*).

S'il fallait opérer avec des liquides volatils, on les pèserait dans une ampoule en verre et 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 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 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 100° et pesé le sel double

(*) Si l'on voulait éviter cette aspiration, on pourrait, suivant *Bouis*, placer au fond du tube une couche d'oxalate de chaux desséchée à 110°.

(**) 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 éthéré, d'éther auquel on ajoute quelques gouttes d'alcool (A. WREIDENHAGEN - Université Lille 1

de platine, on le lave avec le mélange d'alcool et d'éther et on le pèse (§ 99. 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 foncé, jaune brun. C'est ce qu'on observe 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. — Pour essayer si le sel est pur, on peut du reste le transformer en platine métallique suivant le § 99. 2.

Les résultats sont exacts, plutôt un peu plus faibles (environ 0,1 à 0,2 pour 100) que trop forts. Cela peut tenir à ce que des traces de sel ammoniac en vapeurs ont été entraînées par les gaz non condensés (*). Il se peut aussi que la combustion n'ait pas été 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.

γ. Modification de la méthode Varrentrapp et Will, par Peligot.

§ 187.

Cette modification consiste à recevoir l'ammoniaque formée dans une quantité connue d'acide sulfurique ou d'acide oxalique et de déterminer, à l'aide de la lessive de soude 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. 3.).

On fera usage, pour plus de commodité, de l'acide oxalique normal ou de l'acide sulfurique normal (§ 215). 10 CC. de ces acides renferment 0^{gr},63 d'acide oxalique cristallisé ou 0,49 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^{gr},5 d'une substance qui contient

(*) 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. Université Lille 1

de 10 à 20 pour 100 d'azote. On peut mettre l'acide dans l'appareil de la figure 133 ou 134. Dans ce 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 lavage; après la combustion on reverse dans le vase à précipité, on lave les boules avec soin et on procède à la neutralisation. Il est plus commode de prendre le récipient de la figure 134. 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 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 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.

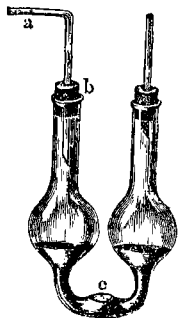


Fig. 134.

La lessive de soude doit être bien exempte d'acide carbonique. Je l'étends d'ordinaire de façon qu'il en faut 3 CC. pour 1 CC. d'acide.

Cette méthode est surtout précieuse pour les analyses techniques et pour les recherches de chimie agricole. Si l'on est bien habitué à prendre le titre, si les liqueurs d'essai sont bien faites et les vases exactement gradués, les résultats ne le cèdent pas en exactitude à ceux que donne le procédé du § 186.

C. ANALYSE DES COMPOSÉS ORGANIQUES SULFURÉS.

§ 188.

Si l'on voulait y doser le carbone par la méthode ordinaire en le brûlant 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 par *Fischer* et *Ullmann*. 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 111), 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, et dans les deux cas avec la même rigueur.

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 exemples, 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 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 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, 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 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 un filtre. Après la calcination, le sulfate de baryte doit toujours être traité comme il est dit à la page 321, sans cela les résultats sont toujours trop forts.

(*) Voir aussi *IRIS* 2. 121. — Université Lille 1

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. 111*, page 571), 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 le 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.

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 ($\text{KO}, \text{CrO}_5 + \text{NaO}, \text{CrO}_5 + \text{NaO}, \text{CO}_2$), 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 108, page 571 (****). 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 on chauffe comme à

(*) *Supplément au Dict.ouv. 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.*, LXXVI, 90.

(****) 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 on examine attentivement s'il n'y a pas de précipité.

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 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, on sépare par filtration l'oxyde de chrome (qui retient de l'acide sulfurique) formé pendant la combustion, on le lave d'abord avec 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 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. 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 le xanthogénamide il a trouvé 50,2 de soufre au lieu de 30,4, 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 5 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 avant de l'écran est rouge, on l'enlève et on chauffe le mélange de façon que la décomposition soit terminée en 10 ou 15 minutes et 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 con-

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXIV, 250.
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

tient 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.

b. Méthodes par la voie humide.

1. Suivant *Beudant, Daquin et Rivot* (*) on peut facilement doser le soufre dans les matières organiques, en les chauffant avec de la lessive de potasse pure, ajoutant 2 volumes d'eau et faisant passer un courant de chlore. Après l'oxydation, on acidule, on chasse l'excès de chlore en chauffant et on précipite la liqueur filtrée avec du chlorure de baryum. C'est ainsi que *C. J. Merz* a analysé dans mon laboratoire des copeaux de corne, en même temps qu'il a employé la méthode a. 1. de *Liebig*, et il a reconnu que ce procédé est fort commode et très-exact (**).

2. Suivant *Carius* (***) . — Ce chimiste a étudié avec beaucoup de soin et en détail le dosage du soufre (du phosphore, du chlore, du brome, de l'iode, de l'arsenic et d'autres métaux) : nous lui devons les méthodes suivantes qui n'offrent pas de difficultés à un expérimentateur habile et qui ont, surtout sur les autres, le grand avantage de ne pas exiger un grand nombre de réactifs, mais seulement en général une quantité peu considérable d'acide azotique. Les nombreuses analyses faites à titre d'essais sont très-satisfaisantes.

α. Méthode qui s'applique à toutes les substances sulfurées (organiques ou inorganiques), à l'exception de celles qui, à la pression ordinaire et en s'oxydant avec l'acide azotique, donnent des acides analogues à l'acide sulfovinique.

On pèse la substance (0^{gr},15 à 0^{gr},40) dans un tube fermé à la lampe. On introduit les liquides dans les ampoules, comme il est dit à la page 579. La figure 155 représente de petites boules remplies de liquide. On y laissera peu d'air, les pointes seront recourbées et le verre en sera très-aminci. — Pour les corps solides on emploie de

(*) *Comptes rendus*, 1835, 853.

(**) Dans 100 parties de corne séchée à 100°, on a trouvé, d'après la méthode de *Liebig*, dans deux analyses : 5,57 et 5,345 pour 100 de soufre, et 5,31 avec 5,55 d'après la méthode de *Beudant, Daquin et Rivot*.

(***) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, université Lille 1

petits tubes à boule (fig. 136) en verre mince de 2 à 3 millimètres de diamètre : on met la substance en poudre dans le tube pesé et en quantité telle que la boule soit presque remplie. On pèse et on ferme à la lampe en ayant la précaution de ne pas décomposer la substance et de ne pas laisser trop d'air. La figure 137 représente un tube préparé.

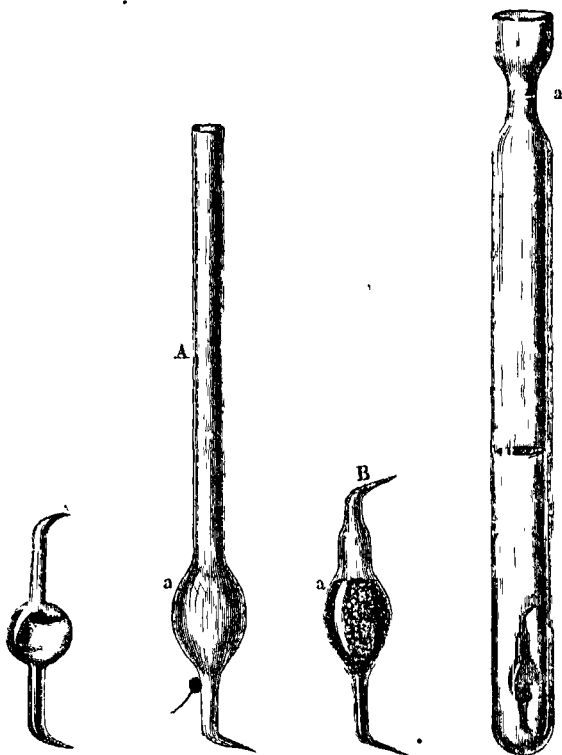


Fig. 135.

Fig. 136.

Fig. 137.

Fig. 158.

On met la petite ampoule avec la quantité d'acide azotique suffisante pour l'oxydation dans un tube en verre de Bohême à base de potasse, fermé à un bout, ayant 10 à 12 millimètres de diamètre intérieur et dont on choisit la longueur de telle façon que lorsqu'il sera fermé à la lampe, la longueur de la partie vide soit au moins égale à celle occupée par la substance et l'acide azotique. On amincit la partie supérieure en forme de col (fig. 158) et on étire en *a*, en un tube capillaire étroit, à paroi épaisse.

Pour savoir la quantité d'acide azotique à employer, il faut considérer la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation de la substance. On prend assez d'acide de densité 1,2 pour que l'oxygène contenu dans AzO^3 soit à peu près 4 fois ce qu'il faut pour produire l'oxydation, en admettant que tout l'oxygène combiné à l'azote sera employé (1 gramme d'acide azotique de densité 1,2 contient $0^r,215$ de cet oxygène). Avec les corps qui exigent peu d'oxygène on prendra en moyenne environ 20 fois leur poids d'acide et avec ceux qui en demandent beaucoup on ira jusqu'à 60 fois.

Le tube étant rempli et étiré, on le soutient en son milieu par une pince en fer, on chauffe le liquide à l'ébullition et on promène la flamme le long du tube jusqu'à ce que la vapeur d'acide azotique sorte avec violence. Quand tout l'air est ainsi chassé, on ferme le tube capillaire. Après le refroidissement, on agite le tube jusqu'à ce que les pointes de l'ampoule se cassent en laissant une ouverture d'environ 1 millimètre; cela est nécessaire pour que l'oxydation soit rapide et complète. En secouant fortement le tube froid et purgé d'air, le choc du liquide pourrait casser la pointe capillaire, si elle n'était pas très-étroite (comme

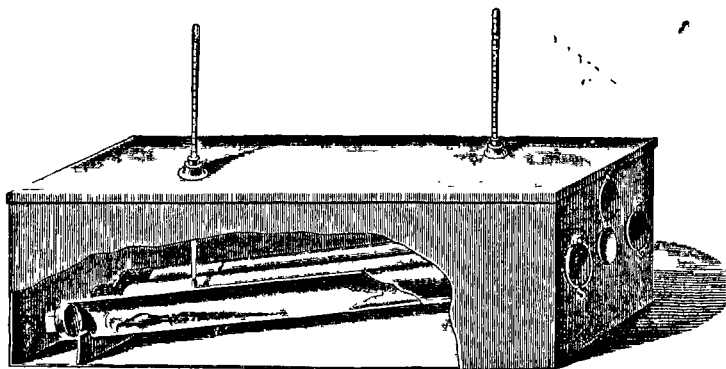


Fig. 159.

dans un thermomètre) et à paroi assez épaisse. On enferme maintenant le tube de verre dans un tube en fer chauffé avec un bain d'air, de paraffine ou de métal : on aura la précaution de fermer incomplètement le tube de fer en avant et de tourner cette extrémité du côté d'un coin de la chambre ou contre un mur, ou bien de la couvrir d'une petite boîte en bois pour qu'il n'arrive pas d'accident, s'il y avait une explosion. Je me sers, pour ces expériences, d'une boîte en cuivre dans laquelle sont placés les tubes de fer comme ceux qu'on emploie pour les

conduites de gaz : cette caisse est remplie de paraffine, dans laquelle plonge un thermomètre qui passe par une tubulure pratiquée à la paroi supérieure. — *Carius* se sert d'un hain d'air en tôle (fig. 159) contenant également quatre tubes.

Suivant que la substance est plus ou moins oxydable on chauffe de 120° à 140°; pour celles qui sont très-difficiles à oxyder on élève la température à 180° et on la maintient de 1 à 8 heures. Après le refroidissement on chauffe la pointe du tube avec précaution d'abord pour chasser le liquide qui s'y trouve condensé, puis on la porte au rouge; elle se ramollit et crève par l'action des gaz intérieurs qui se dégagent alors. Si l'on n'est pas certain que l'oxydation soit complète, on referme la pointe quand le dégagement gazeux a cessé et on chauffe de nouveau. Si en ouvrant la pointe il ne sort plus de gaz c'est que la matière est complètement oxydée. — On verse le liquide acide dans un vase, on l'étend d'eau et on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Le sulfate de baryte calciné doit être purifié, avant la pesée, d'après la méthode de la page 521.

β. Méthode applicable aux corps exceptés en α.

Pour les corps dont le soufre ne peut pas être transformé complètement en acide sulfurique par l'acide azotique dans les circonstances indiquées en α, *Carius* détermine l'oxydation par un moyen qui arrive au but par la voie sèche. On dissout la substance dans environ 20 fois son poids d'acide azotique de densité 1,2 : on neutralise le liquide avec du carbonate de soude, on ajoute du carbonate de soude cristallisé en quantité égale à une fois ou une fois et demie le poids de la substance, on évapore la dissolution à siccité dans une capsule en argent, on fond le résidu à une douce chaleur, on dissout dans l'eau et on neutralise avec de l'acide azotique. Après avoir enfin ajouté au liquide chaud très-étendu une goutte d'acide chlorhydrique pour précipiter le peu d'argent enlevé à la capsule, on filtre et on précipite avec le chlorure de baryum. — On a obtenu ainsi de très-bons résultats avec l'éthylsulfite d'ammoniaque, le naphthylsulfite de soude, le bisulfure de cacodyle, etc.

Lorsque les substances donnent des cendres dans lesquelles, par conséquent, il pourrait y avoir des sulfates, il faut les faire bouillir avec de l'acide chlorhydrique et essayer la dissolution filtrée avec du chlorure de baryum. S'il se forme un précipité de sulfate de baryte, il faut retrancher le soufre qu'il renferme de celui que l'on a obtenu par une des méthodes précédentes; la différence fait connaître alors la quantité de soufre qui fait partie du composé organique.

D. DOSAGE DU PHOSPHORE DANS LES COMPOSÉS ORGANIQUES.

§ 189.

Mulder, qui s'est beaucoup occupé du dosage du phosphore dans les matières organiques, emploie le procédé suivant.

On dissout une portion pesée de la substance en la faisant bouillir dans de l'acide chlorhydrique, on filtre si c'est nécessaire et on dose par le procédé de *Berthier* (§ 134. I. d.) l'acide phosphorique qui peut se trouver dans le liquide. On fait bouillir une seconde portion pesée de la substance avec de l'acide azotique et on opère de même. Si dans les deux cas on trouve la même proportion pour 100 d'acide phosphorique, c'est que la substance ne contient que de l'acide phosphorique : mais si dans le second cas on trouve plus d'acide phosphorique, la différence provient du phosphore oxydé par l'acide azotique et qui se trouvait non oxydé dans la matière.

On ne peut rien trouver par l'incinération et l'analyse des cendres. La vitelline qui, traitée par l'acide azotique, donne 3 pour 100 d'acide phosphorique, laisse à peine 0,3 pour 100 de cendres.

Les méthodes indiquées au § 188. a. 1. 2. 4. et b. 1. et 2. peuvent aussi servir à doser tout le phosphore dans les matières organiques. — *Carius*, qui produit l'oxydation par l'acide azotique dans un tube fermé, suivant le § 188. b. 2. α . ou, s'il le faut, suivant le § 188. b. 2. β ., neutralise la solution acide avec de l'ammoniaque, ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque et précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien (§ 134. b.). Si les substances renferment du soufre et du phosphore, on précipite d'abord l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, on enlève l'excès de baryte par l'acide sulfurique, et enfin on dose l'acide phosphorique dans le liquide filtré et concentré par évaporation.

E. ANALYSE DES SUBSTANCES ORGANIQUES RENFERMANT DU CHLORE (DU BROME OU DE L'IODE).

§ 190.

En brûlant ces substances avec l'oxyde de cuivre, il se forme du chlorure de cuivre qui, dans la méthode ordinaire de combustion, se condense dans le tube à chlorure de calcium et rend inexact le dosage de l'eau. — On évite cette cause d'erreur et d'autres encore en employant le chromate de plomb et en opérant exactement suivant le § 176. Le chlore forme du chlorure de plomb et reste à cet état dans le tube.

Si l'on brûle avec de l'oxyde de cuivre dans un courant d'oxygène, le chlorure de cuivre est transformé par l'oxygène en oxyde de cuivre et en chlore libre, dont une portion est retenue par le chlorure de calcium, l'autre par la potasse. — Pour éviter cet inconvénient, *Stædelér* (*) propose de remplir la partie antérieure du tube avec de la tournure de cuivre bien décapée, que l'on maintient au rouge pendant la combustion : de cette façon le chlore est retenu. Il faut interrompre le courant d'oxygène aussitôt que le cuivre commence à s'oxyder. — Suivant *A. Vœlker* (**) on évite le dégagement de chlore en mélangeant l'oxyde de cuivre avec 1 5 d'oxyde de plomb.

Quant au dosage du chlore, on le fait suivant a. en chauffant la substance avec des alcalis ou des terres alcalines, qui retiennent le chlore à l'état de chlorure, ou suivant b. en oxydant la substance avec l'acide azotique dans un tube fermé à la lampe.

a. Comme par la calcination du marbre on peut avoir facilement de la chaux exempte de chlore, il vaut mieux l'employer pour ces analyses : toutefois il faudra s'assurer que réellement elle ne renferme pas de chlore. Dans un tube à combustion fermé à un bout et de 40 centimètres de longueur on met d'abord une couche de 6 centimètres de chaux, puis la substance, et par-dessus 6 centimètres de chaux : on fait le mélange, on remplit de chaux, on forme un canal longitudinal et on chauffe à la manière ordinaire. Si la substance est liquide et volatile, on la renferme dans une ampoule en verre. Quand la décomposition est achevée on dissout dans de l'acide azotique et on précipite avec de l'azotate d'argent (§ 141). *Kolbe* recommande d'opérer de la manière suivante. La décomposition achevée on enlève les charbons, on ferme le tube avec un bouchon : après l'avoir bien débarrassé des cendres, on le plonge encore chaud, par la partie postérieure, dans un vase à précipité aux deux tiers rempli d'eau distillée : le tube se brise en morceaux et se vide complètement. Comme dans la calcination de substances très-riches en azote il peut se former du cyanure de calcium ou de sodium, il faut nécessairement séparer le cyanure d'argent du chlorure d'après le § 169. 6. b. (*Neubauer et Kerner*) (**). Dans les substances chlorées acides (acide chlorspiroylique), le dosage du chlore peut se faire plus simplement. Il suffit de les dissoudre dans un excès de lessive de potasse étendue, d'évaporer la solution et de chauffer le résidu au rouge pour transformer tout le chlore en chlorure soluble (*Lævig*).

Les matières organiques iodurées ou bromurées s'analysent de la même façon.

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, XLIX, 355.

(**) *Chem. Gaz.* 1840, 242.

(*) *Ann. der Chem. und Pharm.*, Cl, 521, 514.

b. *Carius* a montré qu'on pouvait appliquer au dosage du chlore, du brome ou de l'iode la méthode déjà indiquée plus haut (§ 188. b. 2. a.) Dans un travail plus récent il a modifié et perfectionné le procédé à propos de la nécessité où l'on est d'ouvrir le tube, après l'oxydation, sous une dissolution d'hyposulfite de soude (*). Outre la substance et l'acide azotique (§ 188. b. 2. a.), on met dans le tube de l'azotate d'argent en léger excès, on ferme à la lampe et on chauffe. Tout le chlore, le brome ou l'iode de la matière organique se sépare sous forme de sel d'argent. Il ne peut se former ni acide bromique ni acide iodique en présence de l'acide azoteux qui se produit et qui les réduit. La décomposition des matières organiques se fait avec une facilité extraordinaire en présence de l'azotate d'argent et avec la plupart des corps elle s'opère en partie à froid. Il n'y a qu'avec les composés des séries aromatiques que la séparation complète des halogènes est difficile : avec ces substances il est bon d'ajouter du bichromate de potasse. Dans ce cas l'oxydation est facile et complète et se fait aux dépens seuls de l'acide chromique. Dans ce dernier cas on peut facilement et entièrement éliminer le chromate d'argent, qui se forme en même temps, en étendant fortement et en chauffant le liquide acide avant de séparer le chlorure d'argent par filtration. — On pèse le précipité avec les fragments de l'ampoule et on retranche le poids de cette dernière. *Carius* conseille de neutraliser, avant la filtration, avec du carbonate de soude pur la plus grande partie de l'acide azotique libre.

c. Dans les combinaisons renfermant du chlore, du brome ou de l'iode facilement décomposables, comme par exemple les produits de substitution des acides, on peut doser les halogènes en mettant la substance assez longtemps en contact avec de l'eau et de l'amalgame de sodium, puis on précipite avec la solution d'argent le liquide acidulé avec de l'acide azotique (*Kékulé*).

Lorsque la substance organique renfermant du chlore, du brome ou de l'iode doit être brûlée avec de l'oxyde de cuivre et de l'oxygène gazeux, *K. Kraut* recommande de mettre en avant du tube à combustion, devant la couche de cuivre métallique, des bandelettes d'argent roulées en spirales sur une longueur d'environ 15 centimètres. De cette façon on peut faire passer le courant d'oxygène sans craindre que le chlore arrive dans le tube à potasse, tandis qu'autrement il faut faire bien attention afin que du chlore ne soit pas chassé du protochlorure de cuivre qui se forme tout d'abord. Avec les substances iodurées il est superflu d'employer les lamelles d'argent en même temps que le cuivre. — On peut se servir souvent du même argent; après un long usage il suffit de chauffer les lames au rouge dans un courant d'hydrogène.

(*) *N. Jahrb. f. Pharm. u. Med.*, 28, université Lille 1

Dans l'analyse des *corps organiques bromurés* les procédés donnés plus haut ne conduisent pas toujours au but; c'est ce qu'a reconnu *Gorup-Besanez* dans l'analyse de la dibromotyrosine. La proportion de carbone était toujours trop faible de plusieurs centièmes, parce que le bromure métallique enveloppe le carbone en fondant et empêche son oxydation, et cela quel que soit le procédé de combustion employé, chromate de plomb et chromate de potasse, oxyde de cuivre et oxygène, etc. Le moyen suivant lui a donné de bons résultats. Dans un tube à combustion étiré en une longue pointe en forme de baïonnette on met d'abord 15 centimètres d'oxyde de cuivre, puis un tampon d'asbeste, ensuite dans une petite nacelle en platine le mélange de la substance en poudre fine avec son poids d'oxyde de plomb très-sec; on pousse un nouveau bouchon d'asbeste et on introduit par-dessus de l'oxyde de cuivre en grains, puis du chromate de plomb ou de la tournure de cuivre. On chauffe au rouge d'abord la partie antérieure, puis la partie postérieure, et enfin avec précaution et peu à peu la place où se trouve la nacelle. Par ce moyen tout ce qui est combustible distille, arrive en vapeurs sur l'oxyde de cuivre et s'y brûle. Dans la nacelle il ne reste qu'un mélange de bromure de plomb et d'oxyde de plomb. On termine la combustion avec l'oxygène en ayant soin de ne pas chauffer trop fort la nacelle et de ne pas continuer le courant d'oxygène plus qu'il n'est nécessaire. — Il faut prendre garde aussi qu'il ne distille du bromure de cuivre dans le tube à chlorure de calcium.

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., et 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 en 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). Les substances qui contiennent des sels su-

sibles ne se brûlent souvent pas complètement, même quand on les maintient longtemps au rouge, parce que le sel fondu enveloppe le charbon et le préserve de l'action de l'oxygène. Dans ce cas on réussit mieux en carbonisant d'abord, lavant avec de l'eau et incinérant ensuite le résidu. Il faut naturellement évaporer à siccité la dissolution aqueuse pour ajouter ce qu'on en obtient au résidu de l'incinération. (Voir au chapitre des spécialités 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 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 en ajoutant 1/10 de bichromate de potasse. Je recommande cette méthode tout particulièrement : des expériences exactes ont montré qu'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, on peut, avec un seul essai, doser les cendres, le carbone et l'hydrogène. À l'acide carbonique obtenu il faut ajouter celui que les cendres ont pu retenir et que l'on dosera soit comme dans les carbonates alcalins, soit avec le verre de borax (§ 139. II. c.).

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 des tournures de cuivre 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* (§ 188. b. 2. a.). Dans la dissolution azotique on dose le métal à la façon connue. Si les corps renferment en outre du chlore ou du soufre, on peut d'abord précipiter les métaux avec le carbonate de soude, autant toutefois que c'est possible, puis dans le liquide filtré doser les acides. — L'analyse est incommode si pendant l'oxydation il se forme des précipités insolubles, par exemple du sulfate de baryte; il faut alors séparer mécaniquement les fragments de verre, ce qui n'offre pas de difficulté quand ils sont gros. Dans d'autres cas il faut soumettre à une analyse spéciale ce précipité mélangé à de petites parcelles de verre.

APPENDICE AUX §§ 171 A 192.

§ 192.

Méthode modifiée par Cloëz pour doser le carbone, l'hydrogène ainsi que l'azote.

Cloëz (*) a décrit, dans ces derniers temps, 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. 140) est en fer étiré et a 20 à 22 millimètres de diamètre et 115 centimètres de longueur; 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 et 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

(*) Ann. de chimie et de physique, 4^e série, t. 11, p. 391.

partie postérieure en CE a 50 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 concentré (fig. 61, page 207), 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



Fig. 141.

toute la longueur enfermée dans le fourneau et 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. 141), on enlève le bouchon A, on enlève la nacelle et on la laisse refroidir dans un tube de fer fermé ne servant qu'à cet usage, à moins que l'on préfère la laisser refroidir dans le tube à combustion même. Quand la température est assez abaissée 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. 142)



Fig. 140.

on met une portion de l'oxyde de cuivre dans une petite main en feuille de laiton (*fig. 145*). On rasant rapidement la substance à brûler sur toute la surface de l'oxyde

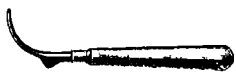


Fig. 142.



Fig. 3.

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 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 de l'opération et 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 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 dont l'extrémité est effilée. 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 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 plus longue sans doute 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 de *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 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.

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 parlant 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 base 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. 144*), que l'on pèse, on y fait passer longtemps un courant lent de gaz acide chlorhydrique parfaitement sec, à la fin (en maintenant le tube à la température de 100°) (*fig. 32*, page 51) 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 dissou-

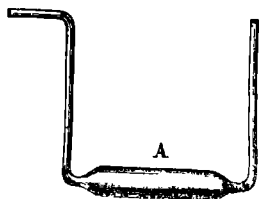


Fig. 144.

dre 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 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 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. — On en prend 6 à 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 CC., 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 ser-

vira pour cela de l'appareil figuré au § 174 (fig. 105). 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 145.

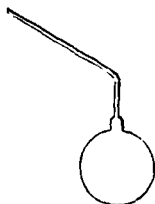


Fig. 145.

On coupe la pointe et on fond les bords à la lampe à alcool. — (Comme il faudra plus tard fondre rapidement et fermer ainsi 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. 146, page 627).

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. 147).

5. Du mercure en quantité plus que suffisante pour remplir le ballon.

6. Un tube de 100 CC. 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 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 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 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 figure 147. Maintenant on élève graduellement la température jusqu'à 30 ou 40° au-dessus du point d'ébullition de la substance et 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 com-

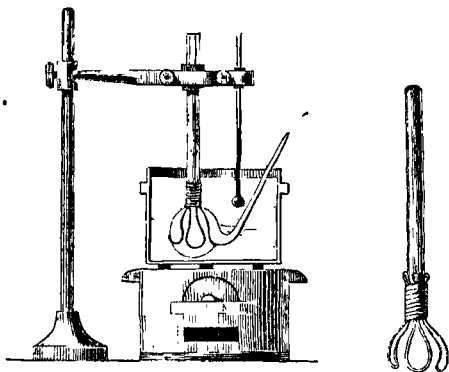


Fig. 146.

plètement (au bout d'un quart d'heure environ). Si quelques gouttes de liquide se condensent 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 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 peu de 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 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 également. 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. Procédé de Gay-Lussac.

Dans ce procédé 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 cette méthode est celui modifié par H. Schiff (*). L'appareil se recommande par sa simplicité, mais on ne peut l'employer que pour des températures inférieures à 200°, et surtout pour les températures au-dessous de 100°.

L'éprouvette destinée à mesurer le volume de la vapeur (fig. 147) a 30 ou 35 centimètres de longueur et 2 centimètres de diamètre : à partir de l'ouverture elle est partagée en millimètres, et à l'aide d'une table de graduation on connaît le volume correspondant aux divisions (page 21). — L'éprouvette extérieure en verre *b* a 40 centimètres de longueur et une largeur convenable : à l'intérieur elle est partagée en millimètres, suivant sa hauteur. La griffe en plomb *c* enchâsse le haut du tube gradué : son poids doit être suffisant pour maintenir plongé le tube rempli de vapeur : avec les dimensions que nous supposons à l'appareil il faut environ 150 grammes. Sur le côté cette masse de plomb porte un petit crochet pour soutenir un thermomètre.

Dans l'éprouvette on verse une couche de mercure de 15 millimètres. On remplit le tube gradué complètement de mercure, qu'on fera bien d'y faire bouillir, on le retourne sur une cuve à mercure peu profonde. On met un poids connu de la substance dans une ampoule en verre mince (fig. 148) que l'on fait monter en haut du tube et, au moyen d'une cuillère en fer à long manche redressé, on porte le tube dans l'éprouvette.

Pour briser l'ampoule et produire la vapeur, on remplit l'éprouvette jusqu'au bord avec un liquide qui, suivant le point d'ébullition de la substance, sera ou de l'eau chaude ou une solution saline, ou mieux de la glycérine étendue ou une dissolution de chlorure de calcium dans de la glycérine étendue. Il faut déterminer la densité de ce liquide chaud

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.* 1, 520.

(*H. Schiff* se sert pour cela d'un aréomètre). L'éprouvette repose sur un trois-pieds fort, placé au fond d'un large vase en verre destiné à recevoir le liquide qui s'écoulera pendant la formation et la dilatation de la vapeur : en outre on le remplit du liquide chaud jusqu'au niveau du mercure dans le cylindre extérieur, afin que ce métal prenne la même température que le reste. Au bout de quelques minutes le volume de la vapeur devient stationnaire. On note le baromètre et le thermomètre, la hauteur du niveau du mercure dans les deux éprouvettes et on fait les calculs comme au § 204.

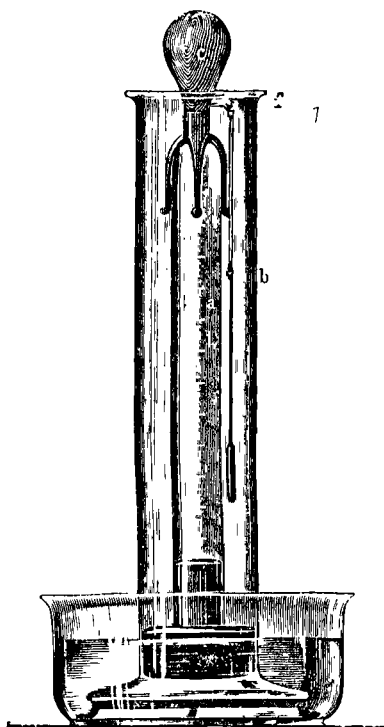


Fig. 147.

C. La détermination des densités des vapeurs des corps ayant un point d'ébullition très-élevé se fait d'après la méthode de *Deville* et *Troost* (voir le travail original de ces savants).



Fig. 148.

§ 195.

5. 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 même de la chimie organique et nous n'en parlerons pas ici parce qu'on ne peut plus y appliquer de méthodes expérimentales générales.

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 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 on a séparé le mercure à l'état métallique (§ 118. 1.). — 2^{rs},945 de chlorure ont fourni 2^{rs},499 de mercure :

$$\begin{aligned} 2,945 : 2,499 &= 100 : x \\ x &= 84,85 \end{aligned}$$

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 des 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	
	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^o 5, à la fin du volume, donne en grammes le poids d'un

litre des principaux gaz supposés 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 des 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

$$1 \times (1 + 10 \times 0,005665) = 1,05665 \text{ CC.}$$

Quel est le volume à 10° de 100 CC. de gaz à 0°? On trouvera

$$100 \times (1 + 10 \times 0,005665) = 100 \times 1,05665 = 105,665 \text{ CC.}$$

Quel est à 0° le volume de 1 CC. de gaz à 10°? On aura

$$\frac{1}{(1 + 10 \times 0,005665)} = 0,965 \text{ CC.}$$

Quel volume occupent à 0° 105,665 CC. à 10°?

$$\frac{105,665}{1 + (10 \times 0,005665)} = 100 \text{ CC.}$$

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 la dilatation de 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.

β. Réduction d'un volume de gaz de densité connue à la pression de 0,760 ou toute autre.

Suivant la loi de *Mariotte*, les volumes des gaz sont en raison inverse des pressions qu'ils supportent.

Supposons qu'un gaz occupe 10 CC. 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 CC., quel sera son volume à 760? Il sera plus grand et donné par la proportion :

$$\begin{aligned} 760 : 780 &= 100 : x \\ x &= 102,65 \text{ CC.} \end{aligned}$$

Quel est à la pression de 760 millimètres le volume de 100 CC. mesuré à 750 millimètres? On posera :

$$\begin{aligned} 760 : 750 &= 100 : x \\ x &= 98,68 \text{ CC} \end{aligned}$$

Pour réduire à la pression de 1000 millimètres le volume de 150 CC' de gaz mesuré à la pression de 760 millimètres, on trouvera :

$$\begin{aligned} 1000 : 760 &= 150 : x \\ x &= 114. \text{ CC.} \end{aligned}$$

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 qui 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
5	5,619	24	22,211
4	6,052	25	25,582
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	50	51,602
10	9,126	51	55,464
11	9,751	52	55,419
12	10,421	53	37,473
15	11,150	34	59,650
14	11,882	35	41,895
15	12,677	36	44,268
16	15,519	57	46,758
17	14,409	38	49,568
18	15,551	59	52,105
19	16,545	40	54,969
20	17,596		

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 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 CC. 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 746,525 millimètres.

Nous sommes ramenés au calcul de β . et nous dirons :

$$760 : 746,525 = 100 : x$$

$$x = 98,20 \text{ CC.}$$

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^{rs},5 ont donné à l'analyse 50 CC. de gaz azote sec à 0° et à 760 millimètres?

Nous trouvons dans la table que 1 litre (1000 CC.) d'azote à 0° et à la pression 760 millimètres pèse 1^{rs},25456. Nous poserons donc :

$$1000 : 1,25456 = 50 : x$$

$$x = 0,0376.$$

et en outre :

$$0,5 : 0,0376 = 100 : x$$

$$x = 7,52.$$

La substance analysée renferme donc 7,52 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, combien y a-t-il d'hydrogène?

Un équivalent d'eau est formé de

$$\begin{array}{r} 1 \text{ partie en poids d'hydrogène,} \\ 8 \text{ parties en poids d'oxygène,} \\ \hline 9 \text{ parties en poids d'eau.} \end{array}$$

Nous poserons donc :

$$9 : 1 = 1,000 : x$$

$$x = 0,1111 \dots$$

Cette proportion donne

$$\frac{1}{9} \times 1,000 = x$$

$$\text{c'est-à-dire } 0,1111 \dots \times 1,000 = x$$

ou autrement :

$$\bullet \quad \text{Eau} \times 0,11111 \dots = \text{hydrogène.}$$

Exemple :

Dans 517 d'eau combien y a-t-il d'hydrogène?

$$517 \times 0,11111 = 57,444.$$

La proportion précédente donne encore :

$$\frac{9}{1} = \frac{1,000}{x}$$

donc

$$x = \frac{1,000}{9}$$

ou en langage ordinaire :

Eau divisée par 9 = hydrogène.

Exemple :

Dans 517 d'eau combien y a-t-il d'hydrogène?

$$\frac{517}{9} = 57,444.$$

De cette façon on peut trouver pour chaque combinaison des nombres constants par lesquels on la multipliera ou la divisera pour trouver un élément 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 15,96 ou en le multipliant par 0,06269 : 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 :

$$\frac{\text{acide carbonique} \times 5}{11} \quad \text{carbone,}$$

parce que :

$$22 : 6 = \text{acide carbonique trouvé} : x$$

et que

$$22 : 6 = 11 : 3.$$

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 1 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, 1/10 et 7/100, de la façon suivante :

Pour 5 unités. 0,55555
 Pour 0,1. 0,01111, savoir 1/10 de 1 partie.
 Pour 0,07. 0,0077778, savoir 1/100 de 7 parties.
 0,5744388.

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. 1,111, 10 fois 1 partie.
 Pour 7 parties. 0,77778
 57,44388

5. Calcul des résultats en centièmes et en poids dans les analyses indirectes.

§ 200.

D'après ce que nous avons dit à la page 430 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'exemple pour les autres.

a. Dosage indirect de la soude et de la potasse.

Il est fait soit en pesant les deux sulfates et y dosant l'acide sulfurique total, soit en pesant les deux chlorures et y déterminant la quantité de chlore.

On peut calculer l'analyse de diverses manières, j'en indiquerai deux.

α. On a trouvé 1^{er},9761 pour le poids des deux sulfates de potasse et de soude et dans ce poids de sulfate il y a 1^{er},000 d'acide sulfurique.

Premier procédé de calcul :

Si 1^{er},000 d'acide sulfurique n'était combiné qu'à la potasse, la quantité de sulfate serait 2,17775, d'après la proportion :

$$40 : 87,11 = 1,000 : x \quad x = 2,17775.$$

La différence entre ce nombre et celui trouvé pour les deux sulfates, savoir 2,17775 — 1,9761 = 0,20165, vient de ce que dans le mélange une partie du sulfate de potasse est remplacée par du sulfate de soude. Cette portion est proportionnelle à la différence trouvée et s'obtiendra en faisant le raisonnement suivant :

La différence entre l'équivalent de KO,SO⁵ et celui de NaO,SO⁵ (16,11) est à l'équivalent du sulfate de soude (71) comme la différence trouvée est au sulfate de soude que renferme le mélange.

$$\text{Ainsi} \quad 16,11 : 71 = 0,20165 : x \\ x = 0,8887 = \text{NaO,SO}^5$$

$$\text{et} \quad 1,9761 - 0,8887 = 1,0874 = \text{KO,SO}^5.$$

De là cette règle :

On multiplie l'acide sulfurique trouvé par 2,17775, on retranche du produit la somme des sulfates et en multipliant le reste par 4,4072 on a la quantité de sulfate de soude.

Deuxième procédé de calcul :

Soit p — le sulfate de potasse et s = le sulfate de soude, on a l'équation :

$$p + s = 1,9761$$

ou

$$p = 1,9761 - s.$$

Dans 1 partie de sulfate de soude il y a 0,56538 d'acide sulfurique et dans 1 partie de sulfate de potasse il y en a 0,45919.

Par conséquent la quantité 1^{er},000 d'acide sulfurique qu'il y a dans le mélange doit être égale à 0,56538 multiplié par le nombre d'unités de sulfate de soude, plus 0,45919 multiplié par la quantité de sulfate de potasse. Cela nous donne la seconde équation :

$$p \times 0,45919 + s \times 0,56538 = 1,000$$

ou

$$p = \frac{1,000 - s \times 0,56538}{0,45919}$$

remplaçant p par sa valeur donnée plus haut :

$$1,9761 - s = \frac{1,000 - s \times 0,56538}{0,45919}$$

ou en chassant le dénominateur :

$$1,9761 \times 0,45919 - s \times 0,45919 = 1,000 - s \times 0,56538$$

$$s \times 0,45919 - s \times 0,56538 = 1,000 - 0,90741.$$

ou

$$s = \frac{1,000 - 0,90741}{0,56338 - 0,45919} = \frac{0,09259}{0,10419} = 0,8887.$$

Il y a donc dans le mélange 0^{sr},8887 de sulfate de soude, et par conséquent $1,9761 - 0,8887 = 1,0874$ de KO,SO^s .

On peut poser la formule suivante, en désignant par a le poids des deux sulfates, p le poids de sulfate de potasse, n celui de sulfate de soude et s celui d'acide sulfurique :

$$n = \frac{s - a \times 0,45919}{0,10419}$$

et

$$p = a - n.$$

Supposons que nous ayons trouvé 20 grammes des deux sulfates et 10^{sr},5 pour l'acide sulfurique total, quel est le poids de chaque sel?

$$n = \frac{10,5 - 20 \times 0,45919}{0,10419} = \frac{10,5 - 9,1838}{0,10419} = \frac{1,3162}{0,10419} = 12,65$$

$$p = 20 - 12,65 = 7,57.$$

Il y a donc 12^{sr},65 de sulfate de soude et 7,57 de sulfate de potasse dans les 20 grammes du mélange.

β . Je suppose qu'on ait trouvé 5 grammes de chlorure de potassium et de sodium, renfermant 1,6888 de chlore :

Cherchons la quantité de chlorure de potassium qu'on aurait si tout ce chlore était uni au potassium :

Éq. du chlore	:	Équiv. de KCl	=	Chlore trouvé	:	x
35,45	:	74,57	=	1,6888	:	x
	:	x	=	5,5514	:	

Si tout le chlore était uni au potassium on devrait avoir 5,5514 de chlorure 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 $5,5514 - 5,000 = 0,5514$ et sera donnée par la proportion suivante :

La différence des équivalents de KCl et de NaCl (16,11) est à l'équivalent de NaCl (58,46) comme la différence trouvée est au chlorure de sodium cherché; par conséquent :

$$16,11 : 58,46 = 0,5514 : x$$

$$x = 2,000 \text{ NaCl}$$

$$\text{et } 5 - 2 = 1,000 \text{ KCl}$$

De là la règle simple :

On multiplie le chlore du mélange par 2,1029, on retranche du produit la somme des chlorures, et on multiplie la différence par 5,6288 : cela donne le chlorure de sodium.

Si l'on veut avoir directement le sodium et le potassium, on peut se servir des formules suivantes :

Soit x le potassium, y le sodium, S le mélange des sels et A le chlore trouvé.

$$x = \frac{(S - A) \times 1,54 - A}{0,63} \quad y = \frac{A - (S - A) \times 0,91}{0,63}$$

$$1,54 = \frac{\text{Cl}}{\text{Na}} \quad 0,91 = \frac{\text{Cl}}{\text{K}} \quad 0,63 = \frac{\text{Cl}}{\text{Na}} - \frac{\text{Cl}}{\text{K}}$$

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 carbonate et 0,7585 gr. d'acide carbonique.

Équiv. de CO^2	:	Équiv. de SrO, CO^2	—	CO^2 trouvé	:	x
22		73,75		0,7585		
				x		2,47498.

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 (24,75) des équivalents de SrO, CO^2 et de CaO, CO^2 est à l'équivalent (50) de CaO, CO^2 comme la différence trouvée est au carbonate de chaux cherché, ainsi :

$$25,75 : 50 = 0,47498 : x$$

$$x = 1$$

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 3,3525, on retranche du produit la somme des carbonates, on multiplie la différence par 2,10526 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 gr. 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 :

$$44,54 : 187,97 = 0,1 : x$$

$$x = 0,422025$$

Dans les 2 grammes du mélange il y a donc 0,422025 de bromure d'argent et par conséquent $2 - 0,422025 = 1,577975$ gr. de chlorure d'argent.

Règle générale : il faut multiplier la perte de poids par $\frac{187,97}{44,54}$ ou 4,22025 pour avoir la quantité de bromure d'argent. Avec ces données on peut maintenant d'après les §§ 199 et 196 calculer la quantité en poids et en centièmes de chlore et de brome.

APPENDICE A 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 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 sera 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 des parties devrait reproduire juste le poids du tout. Mais, ainsi que nous l'avons vu (§ 96), 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

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

 99,50

Berzelius 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	40,43
	<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 substance 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 »

Somme. . . 97,50 pour 100 de A.

Moyenne. . . 48,75 »

Il serait faux de dire :

$$2 + 50 = 52 \text{ AB donnent } 0,99 + 24,00 = 24,99 \text{ de A}$$

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 grande approximation 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 :

$$8 : 16 = 1 : x \\ x = 2.$$

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 en centièmes :

$$\begin{array}{r} 27,275 \text{ carbone} \\ 72,727 \text{ oxygène} \\ \hline 100,000 \text{ acide carbonique.} \end{array}$$

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

$$\begin{array}{rcl} 8 & : & 72,727 \quad - 1 : x \\ \text{(Équiv. de O)} & & \text{(quantité de O dans} \\ & & \text{l'équiv. supposé 100)} \\ & & x = 9,0910 \end{array}$$

et en outre

$$\begin{array}{rcl} 6 & : & 27,275 \quad - 1 : x \\ \text{(Équiv de C).} & & \text{(quantité de C dans} \\ & & \text{l'équiv. supposé 100)} \\ & & x = 4,5455 \end{array}$$

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 nombre quelconque, plus commodément 100, pour équivalent du composé et 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 qui 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.

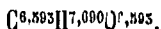
La composition en centièmes de la mannite est :

$$\begin{array}{r} 39,56 \text{ carbone} \\ 7,69 \text{ hydrogène} \\ 52,75 \text{ oxygène} \\ \hline 100,00 \end{array}$$

Nous poserons les proportions suivantes :

$$\begin{array}{rcl} 6 & : & 39,56 = 1 : x & x = 6,595 \\ 1 & : & 7,69 = 1 : x & x = 7,690 \\ 8 & : & 52,75 = 1 : x & x = 6,595 \end{array}$$

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 on ne pourrait pas exprimer ces rapports par des nombres plus simples.

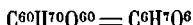
On répondra à cette question par un calcul facile qu'on peut faire de bien des façons : on peut poser le proportion :

$$6,595 : 7,690 = 60 : x$$

(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 :

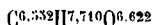


La composition de la mannite en centièmes sur laquelle nous nous sommes appuyés ayant été calculée d'après la formule, celle-ci ne laisse aucun doute. Mais prenons maintenant les résultats d'une analyse réelle.

Oppermann a obtenu avec 1,593 gr. de mannite, brûlée par l'oxyde de cuivre, 2,296 d'acide carbonique et 1,406 d'eau. On en déduit :

59,51	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 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 ⁶ H ⁷ O ⁶	D'après C ⁸ H ⁹ O ⁸	
C ⁶	59,56	C ⁸ 59,67	59,51
H ⁷	7,44	H ⁹ 7,44	7,71
O ⁶	52,75	O ⁸ 52,89	52,98
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	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.

I. 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.	59,551
Oxygène.	<u>55,56</u>	Acide hyposulfurique.	<u>60,449</u>
Acide hyposulfurique	100,00	Hyposulfate de potasse	100,000

(Équivalent de la potasse — 47,11).

La proportion

$$59,551 : 60,449 \text{ — } 47,11 : x$$

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 mannite (§ 202), prendre un équivalent hypothétique puisque nous connaissons le véritable, et nous poserons :

$$100 : 44,44 \text{ — } 72 : x$$

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 52 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 hydrosulfurique est



2. Détermination de la formule rationnelle de l'acide benzoïque.

Stenhouse avec 0,3807 d'acide benzoïque séché à 100° a obtenu 0,9575 d'acide carbonique et 0,1698 d'eau.

0,4287 de benzoate d'argent séché à 100° donnent 0,202 d'argent. De ces résultats on a déduit les compositions suivantes :

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 115,97).

$$50,67 : 49,33 = 115,97 : x$$

$$x = 112,904$$

C'est l'équivalent de l'acide benzoïque anhydre, par conséquent celui de l'acide hydraté est $112,904 + 9 = 121,904$. Nous poserons donc :

$$100 : 68,67 = 121,904 : x \quad x = 85,711$$

$$100 : 4,95 = 121,904 : x \quad x = 6,035$$

$$100 : 26,58 = 121,904 : x \quad x = 51,158$$

$$\frac{85,711}{6} = 15,95$$

$$\frac{6,035}{1} = 6,035$$

$$\frac{51,158}{8} = 4,02$$

On voit de suite qu'on peut remplacer 15,95 par 14, — 6,035 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	26,38
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

3. Détermination de la formule rationnelle de la théïne.

Avec de la théïne 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. Brûlé avec l'oxyde de cuivre, un mélange gazeux tel que $\text{CO}^2 : \text{Az} = 4 : 1$.
3. Avec 0,5828 du sel double de chlorhydrate de théïne et de chlorure de platine, 0,145 de platine.

D'après cela on calcule la composition en centièmes suivante :

Carbone.	49,05
Hydrogène.	5,14
Azote.	28,61
Oxygène.	17,20
	<hr/>
	100,00

et pour équivalent de la théïne 196,91.

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 :

$$0,145 : 0,5828 \quad 98,94 \text{ (équivalent du Pt)} : x \\ x = 405,23$$

et alors l'équivalent de la théïne en retranchant de 405,23 un équivalent de chlorure de platine (169,86) plus un équivalent d'acide chlorhydrique (56,46), ce qui donne :

$$405,23 - (169,86 + 56,46) = 196,91.$$

Nous arrivons maintenant aux proportions suivantes :

$$\begin{aligned} 100 : 49,05 = 196,91 : x & \quad x = 96,584 \\ 100 : 5,14 = 196,91 : x & \quad x = 10,121 \\ 100 : 28,61 = 196,91 : x & \quad x = 56,556 \\ 100 : 17,20 = 196,91 : x & \quad x = 55,868 \end{aligned}$$

or

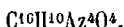
$$\frac{96,584}{6} = 16,09 \text{ ou } 16$$

$$\frac{10,121}{1} = 10,12 \quad 10$$

$$\frac{56,556}{14} = 4,02 \quad 4$$

$$\frac{53,868}{8} = 4,25 \quad 4$$

Ce qui conduit à la formule :



Elle donne :

	calculé.	trouvé.
Carbone.	49,47	49,05
Hydrogène.	5,15	5,14
Azote.	28,89	28,61
Oxygène.	16,49	17,20
	100,00	100,00

Le sel double de platine donne pour le platine :

	calculé.	trouvé.
	24,70	24,53

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 à 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.	17,95
Oxyde d'ammonium.	15,25
Acide sulfurique.	46,00
Eau.	20,84
	100,00

1 éq. NaO = 31 p. en poids renfermant	8 O,	dans 17,93 il y en a	4,65
1 éq. AzH ⁴ O = 26	»	»	4,68
1 éq. SO ³ = 40	»	»	27,60
1 éq. H ² O = 9	»	»	18,52

Les quantités d'oxygène dans les parties constituantes du sel sont donc entre elles comme

$$4,65 : 4,68 : 27,60 : 18,52$$

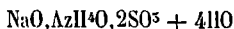
ou

$$1 : 1,01 : 5,97 : 4.$$

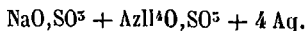
Au lieu de quoi on peut sans erreur prendre :

$$1 : 1 : 6 : 4$$

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
Magnésic.	51,65.	14,601
Protoxyde de fer.	8,56.	
Eau.	4,04.	5,590
	<hr/>	
	100,40.	

$$5,590 : 14,601 : 29,957$$

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 :

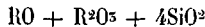
	quantités d'oxygène.	
Acide silicique.	59,60	31,79
Alumine.	24,28	11,22
Peroxyde de fer	1,58	0,48
Chaux.	5,77	1,61
Magnésie.	1,08	0,43
Soude.	6,53	1,68
Potasse.	1,08	0,18
	99,92	

$$3,90 : 11,70 : 51,79 = 1 : 3,0 : 8,15$$

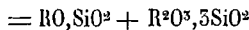
ou on peut admettre

$$= 1 : 5 : 8$$

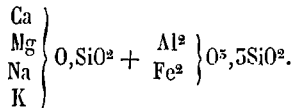
Appelant R l'équivalent d'un métal, nous arriverons à la formule :



ou



que l'on peut aussi écrire ;



On voit dès lors que ce minéral n'est autre que la leucite (KO, SiO² + Al²O⁵, 3SiO²) 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 :

$$\begin{array}{r} 2 \times 0,0693 = 0,1386 \\ + 1,1085 \\ \hline = 1,2469 \end{array}$$

Mais comme il y a 2 vol. de vapeur, pour avoir le poids spécifique il faut diviser par 2 et on aura $\frac{1,2469}{2} = 0,62345$.

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 5,512. Comment reconnaitrons-nous si la formule est exacte au point de vue du rapport des équivalents?

La densité de la vapeur de carbone est	0,851
» de l'hydrogène	» 0,0693
» de l'oxygène	» 1,108
10 équiv. C = 10 vol. = 10 × 0,851 =	8,510
8 équiv. H = 16 vol. = 16 × 0,0693 =	1,109
1 équiv. O = 1 vol. = 1 × 1,108 =	1,108
	10,527

Cette somme 10,527 est le double de la densité trouvée ($\frac{10,527}{2} = 5,263$), 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 volumes de vapeur. Ainsi suivant *Liebig* ce serait 2 volumes et la formule serait $C^{10}H^{16}O$, 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 $C^{14}H^{16}O^4$: *Dumas* et *Mitscherlich* ont trouvé 4,26 pour 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,

$$\begin{array}{rcl}
 14 \text{ vol. de carbone} & = & 11,654 \\
 12 \text{ vol. d'hydrogène} & = & 0,851 \\
 4 \text{ vol. d'oxygène} & = & 4,432 \\
 \hline
 & & 16,897 \\
 & & \underline{\quad 4} & = 4,224.
 \end{array}$$

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 :

$$28,88 \qquad 14,44 \qquad 7,22$$

suivant que la formule correspond à 4, 2 ou 1 volume de vapeur.

28,88 correspond à une formule représentant 4 volumes.

14,44 » » » 2 »

7,22 » » » 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 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 $C^4H^6O^2=46$.

$$\frac{46}{2,1} = 21,9$$

$$\frac{46}{1,6133} = 28,5.$$

(*) *Compt. rend.*, XLIV, 1547.

(**) *Dictionnaire de Chimie* de l'Université de Lille 1

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 28,88.

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 28,88, nous obtenons 4,224, 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 = 5,112. Si nous multiplions par 28,88, nous aurons 89,87, 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 :

Température de l'air.	13°,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 CC.
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, sa capacité est de 295 CC.

Ramenons à 0° et à 760 millimètres les 295 CC. d'air qui sont à 13°,5 et à la pression de 742 millimètres.

Nous aurons, d'après le § 198 :

$$760 : 742 = 295 : x$$

$$x = 288 \text{ CC. (vol. de l'air à } 13^{\circ},5 \text{ et à } 760 \text{ millim.)}$$

en outre :

$$\frac{288}{1 + 13,5 \times 0,00566} = \frac{288}{1,04941} = 274 \text{ CC. (à } 0^{\circ} \text{ et à } 760 \text{ millim.)}$$

Comme 1 CC. d'air à 0° et à 760 millimètres pèse $0^{\text{er}},00129366$, les 274 CC. pèseront $0,00129366 \times 274$ ou $0^{\text{er}},35446$.

2. Combien pèse la vapeur ?

Au commencement on a taré le ballon plus l'air qu'il renferme. Quand on fait la pesée on place sur la balance le ballon plus la vapeur (et non plus l'air) ; pour avoir le vrai poids de la vapeur il ne faut pas retrancher la tare du poids du ballon plein de vapeur, car (verre + vapeur) — (verre + air) ne donne pas la vapeur ; mais il faut retrancher d'abord de la tare le poids de l'air, ou bien l'ajouter à celui du ballon plein de vapeur. Faisons la dernière opération :

$$\text{Poids de l'air dans le ballon} = 0^{\text{er}},35446$$

$$\text{Augmentation de poids du ballon} = 0^{\text{er}},70800$$

$$\text{Poids de la vapeur} = 1^{\text{er}},06246$$

3. Quel est le volume qu'occuperait la vapeur à 0° et à 760 millimètres ?

D'après ce qui précède nous savons que $1^{\text{er}},06246$ de vapeur occupe 295 CC. 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, $295 + \frac{295 \times 259}{35000} = 297 \text{ CC.}$

Faisons maintenant les réductions de température et de pression. La proportion

$$760 : 742 = 297 : x$$

donne $x = 290 \text{ CC.}$ (volume de la vapeur à 760 millimètres et à 259°), et l'équation

$$\frac{290}{1 + 259 \times 0,00566} = x$$

donne $x = 156 \text{ CC.}$ volume de la vapeur à 0° et à 760 millimètres.

Ainsi 154,6 CC. de vapeur de camphre à 0° et à 760 pèsent 1^{er},06246.
Par conséquent 1 litre (1000 CC.) pèse 6^{es},87231, parce que

$$154,6 : 1,06246 = 1000 : 6,87231.$$

Maintenant 1 litre d'air à 0° et à 760 millimètres pèse 1^{er},29566, par conséquent le poids spécifique de la vapeur de camphre, par rapport à l'air, est 5,312 puisque

$$1,29566 : 6,87231 = 1 : 5,312.$$

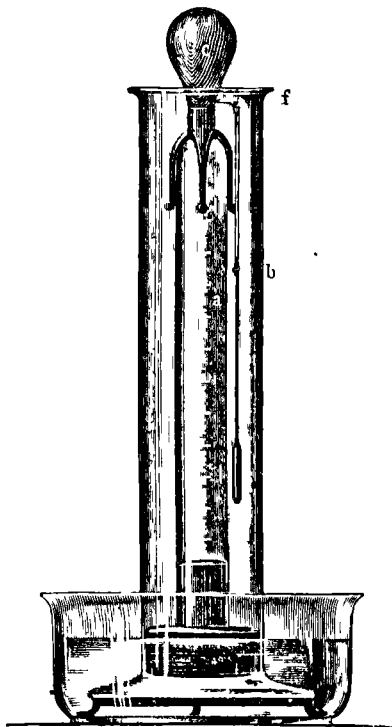


Fig. 149.

Suivant B. — Nous prendrons pour exemple la densité de la vapeur d'éther.

$$\text{Ampoule + éther} = 0^{\text{es}},5445$$

$$\text{Ampoule vide} = 0^{\text{es}},2040$$

$$\text{IRIS - Poids de l'éther} = 0^{\text{es}},1405$$

Température de la dissolution de glycérine dans l'éprouvette extérieure.	= 100°
Densité de cette dissolution à 100°.	= 1
Hauteur barométrique.	= 752 mill.
Distance des deux niveaux de mercure.	= 50 mill.
Hauteur de la colonne de mercure dans l'éprouvette extérieure.	= 60 mill.
Distance du fond de l'éprouvette extérieure à son bord supérieure <i>f</i>	= 400 mill.
Volume de la vapeur, mesuré d'après la table de graduation du tube divisé.	= 60 CC.

La hauteur de la dissolution de glycérine à 100° et de densité 1 est $400 - 60 = 340$ millimètres; elle correspond à une colonne de mercure de 25 millimètres. La vapeur d'éther est donc sous la pression de $752 + 25 - 50 = 727$ millimètres; 60 CC. de vapeur d'éther à 100° et sous la pression de 727 pèsent 0,1405. Nous n'avons plus qu'à calculer combien 60 CC. d'air pèsent dans les mêmes conditions.

1000 CC. à 0° et à 760 millimètres pèsent 1^{er},29356. Ces 1000 CC. portés à 100° deviennent 1366,5 CC. (§ 198. α.), toujours à 760 millimètres, et en les ramenant à 727 millimètres (§ 198. β.) ils occupent 1428,5 CC. Comme ils pèsent toujours 1^{er},29356, 60 CC., dans les mêmes conditions pèseront 0^{er},05453.

La densité de la vapeur d'éther sera donc : $\frac{0,1405}{0,05453} = 2,586$.

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. *Bases* : soude, chaux, magnésie.

b. *Acides* : acides sulfurique, azotique, silicique, carbonique et chlore.

c. *Matières 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 grammes ou CC. (**). — On acidule avec de l'acide azotique et on précipite par le nitrate d'argent. On ne filtre que quand le précipité s'est complètement déposé (§ 111. I. 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 éva-

(*) 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 mesurer l'eau en volumes. En prenant des nombres entiers de centimètres cubes on facilite beaucoup les calculs.

poration, 1000 grammes ou CC. d'eau et dans le résidu, sans le filtrer, on dose le chlore suivant le § 141. I. b. α., avec la solution d'argent et addition de chromate de potasse.

2. Dosage de l'acide sulfurique. — On emploie 1000 grammes ou CC. — On acidule l'eau avec de l'acide chlorhydrique et on y verse du chlorure de baryum. On filtre après dépôt complet (§ 132. I. 1.). Pour de petites quantités d'acide on réduit l'eau acidulée à $1/2$, $1/4$, $1/6$ de son volume avant de verser le chlorure de baryum.

3. Dosage de l'acide azotique. — Si la recherche de l'acide azotique dans le résidu de l'évaporation de l'eau donne une réaction de laquelle on puisse conclure qu'il y a une quantité de cet acide qu'on pourra mesurer, on évapore 1000 ou 2000 CC. de l'eau dans une capsule en porcelaine et avec un peu d'eau on fait arriver le résidu dans un ballon pas trop grand (il ne faut pas s'occuper des parcelles de carbonate de chaux qui restent adhérentes aux parois de la capsule, car tous les azotates sont solubles) : s'il le faut, on évapore encore le liquide dans le ballon, et dans le reste réduit on dose l'acide azotique suivant le § 149. d. β. ou le § 149. e. La première méthode est peu convenable lorsqu'il y a des matières organiques dans le résidu de l'évaporation ; — la seconde suppose que l'on a d'abord chauffé l'eau évaporée avec de la lessive de potasse, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs alcalines, avant d'ajouter le métal qui doit fournir l'hydrogène naissant et avant de recueillir l'ammoniaque qui provient de l'acide azotique.

4. 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 CC., 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. (32).

5. Dosage du résidu total et de la soude.

a. On évapore à siccité avec précaution, dans une capsule en platine pesée, 1000 grammes ou CC. d'eau. On commence en chauffant directement sur la lampe et 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.

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 10 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. I.) 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.

6. Dosage direct de la soude. — Si l'on veut doser directement la soude, la méthode suivante conduit assez promptement au but.

On réduit environ à $\frac{1}{6}$ de leur volume 1250 grammes ou CC. de l'eau en évaporant dans une capsule, on ajoute 2 à 3 CC. de lait de chaux pur et léger, de façon que le liquide soit fortement alcalin, on chauffe quelquel temps et on verse le contenu de la capsule dans un ballon jaugé de $\frac{1}{4}$ de litre. (Il n'est pas nécessaire de faire tomber dans le ballon toutes les parcelles du précipité, il suffit de recueillir tout le liquide et de bien laver le résidu insoluble.) On laisse refroidir, on achève de remplir le ballon jusqu'au trait de jauge, on agite, on laisse déposer, on filtre à travers un filtre sec, on mesure 200 CC. du liquide, qui correspondent à 1000 grammes de l'eau primitive, on les verse dans un ballon jaugé de $\frac{1}{4}$ de litre, on y verse du carbonate et un peu d'oxalate d'ammoniaque, puis de l'eau jusqu'au trait de jauge, on agite, on laisse déposer, on filtre à travers un filtre sec, on mesure 200 CC. du liquide filtré, qui correspondent à 800 grammes de l'eau primitive, on ajoute un peu de sel ammoniac (pour transformer en chlorure de sodium, pendant la calcination, le peu de sulfate de soude qui pourrait encore rester), on évapore, on chauffe au rouge et on pèse suivant le § 18. 3. (*) le chlorure de sodium qui reste.

7. D'après les nombres obtenus de 1 à 6, 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 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 représentent 22 parties d'acide carbonique. — Si l'on voulait, comme contrôle, doser directement l'acide carbonique, il faudrait évaporer 1000 CC. d'eau dans un ballon, jusqu'à réduction considérable de volume, on ajouterait un peu de teinture de tournesol, puis de l'acide chlorhydrique ou azotique titré et on opérerait comme il est dit à la page 356. bb.

8. Contrôle. — On ajoute les quantités de soude, de chaux, de

(*) L'erreur, qui provient de ce que dans tous ces lavages on néglige le volume occupé par le précipité, est si faible qu'on peut n'en pas tenir compte : elle élève le résultat au plus de $\frac{1}{500}$.

magnésie, d'acide sulfurique, d'acide azotique, d'acide silicique, d'acide carbonique et de 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 5. 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 d'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.

9. Dosage de l'acide carbonique libre. — Dans les eaux de fontaine on le fera plus commodément d'après le procédé décrit au § 139. γ. (page 358). 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 ou qui forme des bicarbonates.

10. 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 on conclut la matière organique d'après la perte de poids. Or on n'a rien de certain sur l'état où se trouve le carbonate de magnésie desséché à 180°, une fois qu'on a 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, on a cherché dans ces derniers temps à employer le permanganate de potasse pour résoudre cette question et on a essayé de conclure, d'après la quantité de ce sel réduit par l'eau, la proportion au moins comparative de matière organique. *Forschhammer* (*) chauffe à l'ébullition un volume connu de l'eau à analyser ; au moyen d'une burette graduée, il verse une dissolution étendue de permanganate de potasse jusqu'à ce que la coloration rouge faible persiste et il laisse refroidir : puis il ajoute à un volume égal d'eau distillée de la même solution de caméléon, jusqu'à ce qu'il obtienne la même coloration ; il obtient ainsi par différence la quantité de permanganate de

(*) *Institut*, 1849, 383. IRIS - ILLIAD - Université Lille 1

potasse réduit par les matières organiques de l'eau. — *Em. Monnier* (*) - emploie une dissolution de 1 gramme de permanganate de potasse dans un litre d'eau distillée, qui a été purifiée par une distillation sur un peu de permanganate. Il chauffe 70° 500 CC. de l'eau à essayer à, ajoute 1 CC. d'acide sulfurique pur, puis la dissolution titrée de caméléon jusqu'à ce que la coloration apparaisse permanente mais faible. Il retranche du résultat le nombre de CC. qu'il faut pour amener à la même coloration 500 CC. d'eau distillée purifiée et traitée de même, et il obtient ce qu'a réduit la matière organique cherchée.

Des épreuves comparatives de ce genre ont quelquefois de la valeur; mais elles ne peuvent pas conduire à une évaluation numérique de la quantité de matière organique, parce que les eaux naturelles peuvent renfermer d'autres substances qui réduisent le permanganate de potasse, entre autres des azotates, de l'hydrogène sulfuré, des sels de protoxyde de fer, etc.; en outre les matières organiques ont une action réductrice qui varie avec leur nature.

II. L'eau à analyser est trouble

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 on pèse le contenu du filtre après dessiccation ou calcination. Avec l'eau clarifiée on opère comme il est dit en I.

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 on l'unit au calcium. — Si au contraire il y a trop de soude, on la suppose unie à l'acide sulfurique. — L'*acide sulfurique*, ou au moins le reste, sera compté avec la chaux. — L'*acide azotique* en général est supposé uni à la chaux. On laisse la *silice* libre et le reste de la *chaux* et de la *magnésie*, on le calcule en carbonate tantôt simple, tantôt acide.

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, 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.

Au lieu de calculer sur 1000 parties d'eau, on ramène parfois à 10,000 parties.

Pour les besoins industriels il suffit quelquefois de déterminer la dureté de l'eau (proportion relative de chaux et de magnésie) avec une

(*) *Compt. rend.*, L, 1864.

dissolution titrée de savon. *Fehling* et *Faiszt* ont décrit cette méthode qui a été employée, pour la première fois, par *Clarck* : on n'obtient de résultats concordants qu'en suivant ponctuellement les règles prescrites.

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, oxyde de thallium, ammoniacque, chaux, baryte, strontiane, magnésic, alumine, protoxyde de fer, protoxyde de manganèse (oxyde de zinc, protoxyde de nickel, protoxyde de cobalt, oxyde de cuivre, oxyde de plomb, oxyde d'antimoine).
- 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).
- 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 minimales. 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.

(*) Voir le *Traité d'analyse quantitative*.

(**) 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.

Je partage ce qui suit en deux parties, savoir : 1° Pratique de l'analyse; 2° Calcul 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 de 200 à 250 CC. en capacité.
2. Quatre ballons à ébullition d'environ 300 CC. Chacun contient environ 3 gram. d'hydrate de chaux (page 357) bien exempt d'acide carbonique 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.
5. Un bon thermomètre à échelle bien visible.
4. Environ 8 flacons en verre blanc de 2 à 3 litres, fermant avec de bons bouchons : il vaut mieux des flacons à l'émeri ou des bouchons en caoutchouc bien lavés.
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, baguettes en verres, tube de verre, tubes de caoutchouc, limes, ciseaux, coutaux, 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'iodure de potassium. — Elle doit être très-étendue; elle renfermera, pour le mieux, 0,001 gram. d'iode par CC. On peut la préparer en ajoutant 4 vol. d'eau à 1 vol. de la dissolution de *Bunsen* (§ 146 1 ou 3).
13. De l'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 671.

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 CC. 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 224), 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. L'appareil décrit 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, 11.

e. *Si la source est profonde et s'il faut puiser de l'eau à diverses profondeurs.*

19. Il faut reporter l'appareil que nous indiquons page 668.

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 à la page 680.

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, on décante et 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 de 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 essaye la réaction de l'eau avec les divers papiers réactifs (les meilleurs sont le papier de tournesol bleu et le papier très-faiblement rougi) et on fait attention si le papier qui aurait été rougi redevient bleu 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'autrefois 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 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.

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 en touchant avec les vases les dépôts du fond ou des parois du bassin. Si 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 papier de Suède, afin que la filtration se fasse promptement. Fréquemment on peut éviter de filtrer en remplissant les flacons de 6 à 7 litres, les 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 étiquette.

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

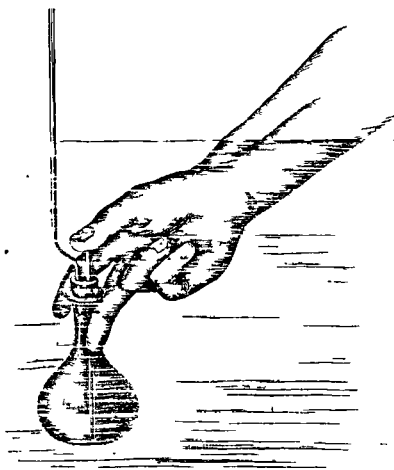


Fig. 150.

le flacon ou le ballon comme il est représenté dans la figure 150. 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 lesté 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, ou en noue les bords au-dessous du fond en y suspendant un poids et 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 151.

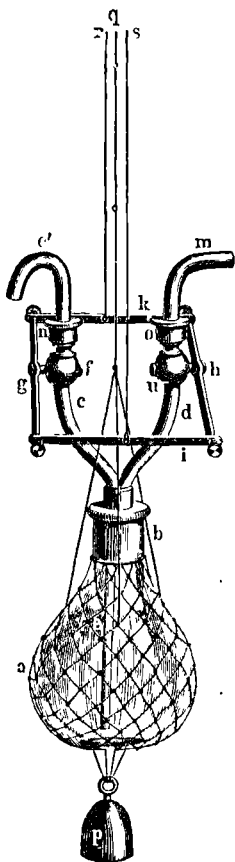


Fig. 151.



Fig. 152.

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. 152) courte, fendue, ayant la forme d'une demie-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 *g*, munie de nœuds qui permettent de mesurer la profondeur à laquelle on descend. Les deux autres cordons *r* et

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 on descend l'appareil à la profondeur voulue. Pendant cette opération une personne Q dirige l'appareil, une seconde R tire le cordon *r* et une troisième S soutient seulement le cordon *s*, et 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, *k* s'abaisse et les robinets sont ouverts. L'eau pénètre par *e'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 on remonte l'appareil 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 on ouvre les robinets (*).

7. Pour doser la quantité totale d'acide carbonique (**), on remplit, autant que la disposition de la source le permet, la pipette préalablement lavée avec l'eau minérale elle-même, puis on la verse dans le ballon (§ 207, 2) contenant de l'hydrate de chaux ou de l'hydrate de chaux et du chlorure de calcium, on ferme le ballon, on ficelle le bouchon et on remplit de même les trois autres ballons.—Si la pipette peut être

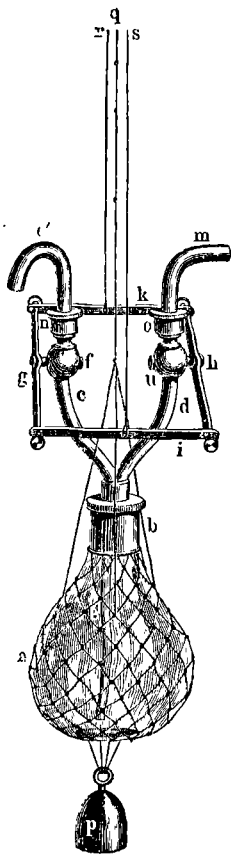


Fig. 153.

(*) L'appareil dont se sert *Fresenius* a les dimensions suivantes: capacité du ballon, 100 CC.; diamètre des tubes en laiton, 7 millimètres; ouverture des robinets, 5 millimètres; longueur des leviers, 90 millimètres; longueur des traverses, 105 millimètres; poids lestant, 2,5 kilogr.

(**) Voir au § 139. 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.

facilement remplie, il n'est pas nécessaire de peser immédiatement les ballons; cependant il vaudrait mieux le faire, cela est plus exact et alors comme il n'est pas besoin de remplir complètement la pipette, le travail est plus prompt.

Si l'eau minérale coule par un tube ou un robinet, on met sans plus de préparatifs sous l'orifice d'écoulement le ballon pesé contenant la chaux, etc., on le remplit presque jusqu'au col et on le ferme. On comprend qu'ici il est indispensable de peser le ballon avant le remplissage.

Si l'on veut doser l'acide carbonique dans l'eau puisée à une certaine profondeur au moyen de l'appareil de la figure 151 et qui peut dans ce cas être sursaturée d'acide carbonique, l'opération est très-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 et, par précaution, du chlorure de calcium pour décomposer 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 son robinet, puis ensuite lentement celui de l'ouverture *f*. Lorsqu'on a vidé environ le quart du contenu, on referme les robinets, on bouche le ballon à analyser 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 puiseur, on y verse environ 50 CC. d'eau de chaux ou d'un lait de chaux clair, on agite assez longtemps et on verse le liquide et l'eau de lavage dans le ballon à analyser. On ferme celui-ci et on ficelle le bouchon.

On peut mesurer la contenance du ballon *a* le plus simplement en le remplissant de nouveau et le vidant dans un vase taré dont on mesure l'augmentation de poids.

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. 1 a. — Si l'eau de la source contient des carbonates alcalins et beaucoup d'acide carbonique libre, on n'a pas à changer le mode d'analyse; il n'est pas nécessaire dans ce cas d'ajouter de l'acide acétique ou du chlorure de baryum, parce que le bi-carbonate de soude n'a pas d'action sur la solution d'iode. — Si l'on veut contrôler le dosage volumétrique par une analyse en poids, on choisira le

Pour savoir dans l'eau minérale quelle est la partie du composé sulfuré trouvé qu'il faut calculer comme acide sulfhydrique, ou comme sulphydrate 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 de bichlorure de mercure, 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'iodure 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, soit à l'état de sulfure d'arsenic, soit avec la solution d'iode. Il faut faire agir l'hydrogène dans un lieu froid et à l'ombre.

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 (Exemp. 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 (Exemp. analyt., n° 105), mais on dose le soufre qu'il contient suivant le § 148. II, 2. Ensuite dans une nouvelle quantité d'eau on chasse l'acide sulfhydrique libre, puis ensuite celui combiné à l'état de sulfure, on les dose tous deux en recueillant les gaz dans une dissolution d'argent ammoniacale et 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

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXIV, 125.

(**) Voir mes analyses des eaux minérales de Weilbach. (*Journ. f. Prakt. Chem.*, LXX, 8.)

(***) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXI, 27.

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 sulhydrique 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 on chasse l'acide sulhydrique 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 on en conclut l'acide hyposulfureux, voir § 168 (259). 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 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 on dose le protoxyde de fer avec la solution étendue de permanganate de potasse (§ 207. 16). On prend pour cela 300 CC. 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 sulhydrique ou si elle contient des matières organiques, ce procédé ne peut plus s'appliquer (**). — Si l'eau est riche en chlorures métalliques, les ré-

(*) 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 même essayer chaque petite source avec assez d'exactitude.

(**) Lorsqu'il n'y a que de l'acide sulhydrique 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'acide dissolution d'iode qui corres-

sulfats seront trop élevés, d'après ce que nous avons dit à la page 422, 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 154. 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 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-percha 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.

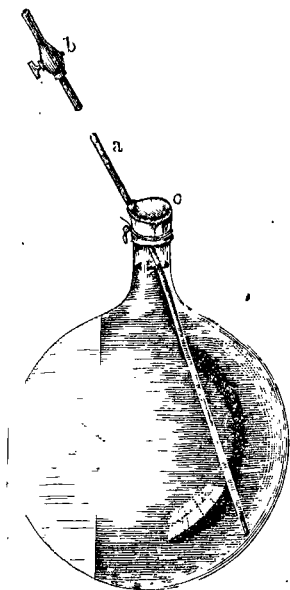


Fig. 154.

Cela fait, on réunit rapidement le ballon à un robinet en caoutchouc *a* (fig. 155), page 674, on le remplit d'eau et 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

pend à un volume donné d'une solution de permanganate de potasse, quant à leur action sur un volume égal d'une solution aqueuse très-étendue d'acide sulfhydrique. On traite 500 CC. de l'eau minérale par la solution d'iode, puis 500 CC. 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 qu'on remarque parfois en essayant avec le permanganate de 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.

(**) *Méthode de l'analyse des eaux minérales*. Université Lille 1

longtemps et on ferme enfin avec la fermeture précédente en caoutchouc.

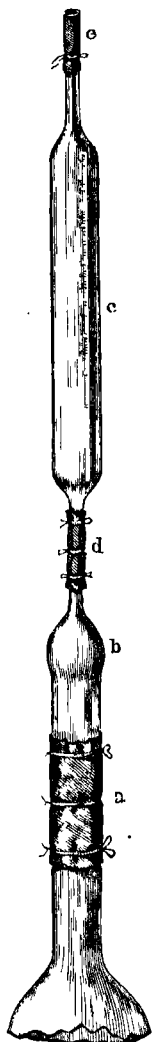


Fig. 133.

Ensuite on réunit l'autre extrémité du robinet *a* avec le tube *b*, dans lequel on met un peu d'eau, et 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 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 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 1/2 heure en ne dépassant pas la 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 ferme celle-ci, on détache le tube *c* du tube *b* et en plongeant l'extrémité *e* 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 on fermerait de nouveau l'extrémité *e* : on serait

(*) Méthode gazométrique - Université Lille 1

couler dans un vase jaugeé 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 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 156 (*), 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 connu par la

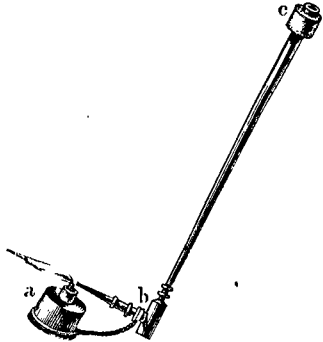


Fig. 156.

première expérience, peu importe que les tubes destinés au transport contiennent ou non tout le gaz expulsé et qu'il en reste dans la boule *b*.

b) Comme nous l'avons dit, ce procédé ne peut guère convenir pour les eaux *riches en acide carbonique*. Dans ce cas, l'acide carbonique qui se 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 CC., 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 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

(*) *a* est une petite lampe qui contient environ 5 gr. d'huile: au moyen d'un fil métallique faible et d'un collier, elle est fixée au chalumeau. On peut, en courbant le support, donner à la flamme la direction convenable: l'embouchure est munie d'un bouchon pour qu'on puisse tenir le chalumeau entre les dents et le diriger facilement sans se servir des mains.

dans la figure 158. La partie *a* a environ 5 CC. 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 dépourvue du 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



Fig. 157.

gaz non absorbé par la potasse est si faible qu'on peut à peine le mesurer.

14. Si l'on veut connaître exactement la nature du gaz qui se dégage librement de la source, on le recueille dans des tubes d'environ 50 à 60 CC. On les réunit soit avec un tube en caoutchouc, soit avec un bouchon à un entonnoir, ainsi qu'on le voit dans la figure 158. En *a* les tubes sont élargis de façon à n'avoir que la grosseur d'un fêtu de paille. Si l'on voulait recueillir de grandes quantités de gaz on ferait usage d'une fiole à médecine (fig. 159) 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.

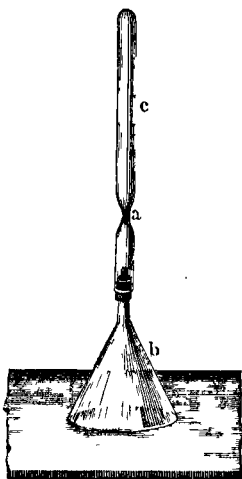


Fig. 138.

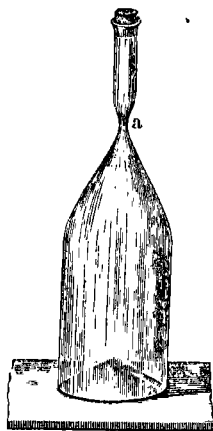


Fig. 139.

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 l'humidité et 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 on n'a pas à craindre de boursouffure 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. 164) et qu'on descend dans la source au moyen d'une corde (*R. Bunsen*) (*). Ou

(*) *Méthode gazométrique*, page 5.

réunit le bec de 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

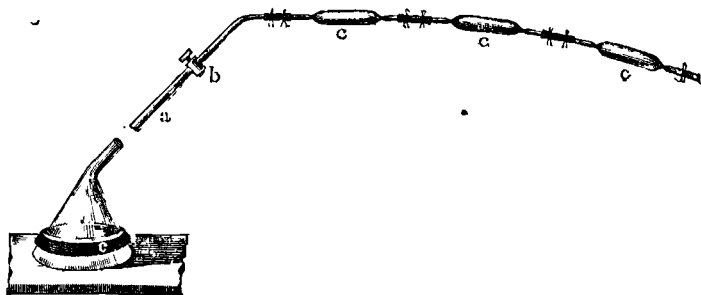


Fig. 160.

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 que tout l'air atmosphérique a été chassé. Ces tubes, qui ont une capacité d'environ 40 à 60 CC., 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 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 les 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 500 CC. On a soin de remplacer d'abord la première eau de remplissage par de l'eau du robinet, et on fait arriver le gaz 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 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 de grandes éprouvettes, on ne peut mesurer le résidu gazeux que quand la partie supérieure du récipient est rétrécie, comme dans la figure 161.

Pour ne recueillir que les gaz non absorbables, je me sers toujours de l'entonnoir auquel est adapté 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 163 : 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 162 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.

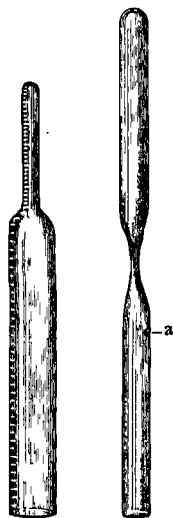


Fig. 161. Fig. 162.

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 on y introduit une suffisante quantité d'une solution ammoniacale de bichlorure de cuivre : on ferme de nouveau, on agite, on laisse reposer et enfin on recueille le sulfure de cuivre sur un filtre et on en déduit suivant le § 148. II. 2. a. la quantité de soufre (qu'on calculera en acide sulfhydrique). En retranchant du volume total des gaz absorbés par la potasse trouvé en 11 cette quantité d'acide sulfhydrique, la différence fera connaître le volume d'acide carbonique.

13. Pour prendre le Acide spécifique de ces eaux minérales fortement

gazeuses, on prend des flacons comme celui de la figure 163. Ils ont une capacité de 200 à 400 CC. Le col est fermé par un tube tant cy-

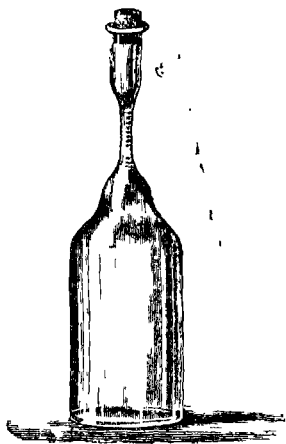


Fig. 163.

lindrique 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 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 bien d'en préparer deux. — Dans le cas où l'on n'en aurait pas de pareils, on peut prendre des fioles à

médecine à col étroit, ou des bouteilles à vin ordinaires, qui n'ont pas besoin d'être munies d'échelles sur le col.

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 du premier volume de cet ouvrage (*).

(*) Les eaux minérales conservées longtemps dans des 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 dont l'acide carbonique libre chasse l'acide sulfhydrique.

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, nous étudierons d'abord l'analyse de celles qui ne le sont pas, parce que nous aurons à dire presque tout ce qui conviendrait aux premières et nous supposerons qu'on a à la fois toutes les substances qu'on rencontre en général dans les eaux salines. — Il faudra ensuite indiquer en quoi la méthode change pour les eaux alcalines et pour les eaux sulfureuses.

Comme l'évaporation des grandes quantités d'eau nécessaires pour doser les substances qui sont en faible proportion demande beaucoup de temps, on fait bien de procéder de suite à cette opération, en même temps qu'on se livre aux autres recherches analytiques.

On évapore donc peu à peu le contenu de trois grands flacons, environ 20 kilogrammes d'eau, dans une capsule en platine ou en bonne porcelaine (mais dans ce dernier cas il ne faut ni rechercher, ni doser l'alumine dans cette portion) : on ajoute à l'eau assez d'acide chlorhydrique tout à fait pur pour que le liquide ait une légère réaction acide. Il faut, autant que possible, faire l'évaporation dans un local bien propre, où personne ne pénètre, en chauffant avec la lampe à gaz ou à alcool, ou bien au bain de sable : il n'est pas nécessaire d'insister sur la nécessité de faire cette opération avec une grande propreté, et par conséquent il ne faut pas la confier à des mains étrangères. Quand le liquide commence à être suffisamment concentré, on continue l'évaporation au bain-marie ou sur un bain de sable très-légèrement chauffé, jusqu'à ce que la masse soit complètement desséchée.

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 distillée 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. 164*), 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.

b. Avec les eaux fortement gazeuses, cette méthode n'est pas appli-

cable 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 analystes 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.

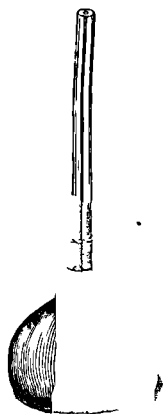


Fig. 13.

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 centimètres 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 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.

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 avec les vases qui ont servi à prendre la densité. Toutefois je préfère employer la balance, parce que dans ce cas on peut toujours prendre des quantités d'eau exprimées par des nombres entiers de grammes.

1. Dosage de la totalité des éléments fixes.

Suivant le degré de concentration de l'eau minérale, on en pèse de 200 à 1000 grammes dans un ballon, ou bien on prend le contenu d'un des flacons qu'on pèsera d'abord plein, que l'on videra et que l'on pèsera ensuite. Il faut nécessairement employer ce dernier moyen s'il s'est formé un dépôt qu'on chassera dans la capsule avec de l'eau distillée. On conduit l'évaporation avec précaution dans une capsule en platine pesée, en versant l'eau de temps en temps et en ayant soin de ne jamais chauffer jusqu'à l'ébullition. Si l'eau est très-gazeuse, il faut avoir soin de couvrir toujours la capsule avec un grand verre de montre. On peut faire l'évaporation directement au-dessus de la lampe. On achève au bain-marie, on sèche le résidu au bain d'air ou d'huile à 180°, jusqu'à ce que son poids soit constant et on le note (*). — On remplit ensuite la capsule à moitié avec de l'eau distillée, et en la maintenant couverte avec une capsule en verre, on y ajoute de temps en temps une goutte d'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'on soit sûr qu'il y en a suffisamment pour transformer tous les sels en sulfates; on évapore à siccité, on calcine (§ 97. 1.) et on pèse. Le nombre ainsi obtenu est un bon contrôle de l'analyse (voir plus bas). Avec les résidus très-riches en carbonate de chaux, il vaut mieux ajouter d'abord de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence, puis ensuite évaporer avec l'acide sulfurique.

2. Dosage de l'acide sulfurique.

Si le chlorure de baryum forme immédiatement un trouble notable dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, on ajoute de cet acide à 500 grammes d'eau, puis du chlorure de baryum, on laisse reposer 24 heures et on dose le sulfate de baryte suivant le § 132. I. 1. Si dans l'essai on n'obtient qu'un trouble léger, on réduit 1000 à 2000 grammes à la moitié, au quart et même moins encore de leur volume après addition d'acide chlorhydrique et on achève comme il est dit plus haut.

(*) La quantité de chlorure de magnésium subit dans cette opération une légère perte, parce qu'une partie est décomposée par la vapeur d'eau en acide chlorhydrique qui s'en va et en magnésie qui reste. Cette erreur toutefois est peu de chose et peut être négligée la plupart du temps, d'autant plus que, d'après ce que nous avons dit § 205, I. 8, le poids total des éléments fixes ne peut jamais égaler la somme des éléments trouvés séparément. Si l'on voulait cependant éviter cette cause d'erreur autant que possible, on pourrait, comme le conseille *Mohr*, évaporer l'eau après addition d'un poids connu de carbonate de soude calciné, ou, suivant la méthode de *Tillmann*, avec une quantité connue de sulfate de potasse. Dans ce dernier cas, il se forme avec $MgCl$ et $2(KO.SO^3)$ le sel double $KO,SO^3 + MgO,SO^3$ et KCl .

3. Dosage simultané du chlore, du brome et de l'iode.

On acidule de 100 à 1000 grammes de l'eau avec de l'acide azotique, on précipite avec de l'azotate d'argent et on dose le précipité suivant le § 141. I. a. — S'il y avait peu de chlore, il faudrait concentrer l'eau avant d'ajouter l'acide azotique. — Si par l'évaporation il se formait un précipité, il faudrait ou le séparer par filtration ou le dissoudre avec l'acide azotique avant d'ajouter la solution d'argent.

4. Détermination de la quantité totale de chaux, de magnésie, de fer, de silice et d'alcalis.

On pèse un des flacons (§ 207. 4.) qui ont été remplis à la source avec de l'eau parfaitement limpide et au besoin filtrée, on verse avec précaution, et sans en perdre une goutte, un peu de cette eau dans un vase à précipité et, aussi bien dans le flacon que dans le vase, on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès. On ferme le flacon avec un verre de montre, le vase à précipité avec une lame de verre et on les chauffe tous deux doucement jusqu'à ce que tout l'acide carbonique soit chassé. On évapore à siccité le contenu des deux vases dans une capsule en platine ou en porcelaine et de cette façon on sépare la *silice* suivant le § 140. II. a. Pour essayer si elle est pure, on la traite par l'acide fluorhydrique et sulfurique, comme il est dit à la page 570. S'il y a un résidu il peut être du sulfate de baryte, quelquefois aussi de l'acide titanique. Dans le dernier cas il se dissout quand on le fond avec du bisulfate de potasse et qu'on reprend la masse par de l'eau, mais dans le premier il ne change pas.

On fait bouillir la dissolution chlorhydrique avec un peu d'acide azotique et on précipite avec l'ammoniaque le *peroxyde de fer* qu'il pourrait y avoir, et un peu d'alumine, suivant le § 159. 5. a. (62). Si le précipité a bien la couleur du peroxyde de fer hydraté, il renferme aussi tout l'acide phosphorique. On le dissout, après quelques lavages sur le filtre, dans un peu d'acide chlorhydrique, on lave le filtre, on précipite de nouveau la dissolution avec de l'ammoniaque, on filtre à travers le même filtre, on lave, on calcine au rouge et on pèse le précipité. Il est formé de peroxyde de fer + alumine + acide phosphorique, si ces substances se trouvent dans l'eau; il peut aussi renfermer des traces de silice. On le dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et, comme contrôle, on y dose le fer avec le protochlorure d'étain (§ 113. 5. b.) ou bien on le fond avec du bisulfate de potasse, on dissout dans l'eau, on réduit la dissolution par le zinc et on dose le fer avec le permanganate de potasse (§ 113. 5. b.). Dans un cas comme dans l'autre,

il faut retrancher du précipité de peroxyde de fer le poids de silice qui reste, pour l'ajouter à la silice déjà séparée. — Si l'on trouve une différence entre le peroxyde de fer mesuré volumétriquement et celui donné par la pesée, ce n'est pas une raison pour la reporter sur le dosage de l'alumine et de l'acide phosphorique, parce que ces substances sont en général en très-petites quantités dans la quantité d'eau relativement faible sur laquelle on opère.

Dans le liquide séparé par filtration du précipité de fer, on dose la *chaux* (et en même temps la strontiane qui pourrait se précipiter avec elle) et la *magnésie* avec l'oxalate d'ammoniaque pur (exempt de potasse ou de soude) en suivant le § 154. (32). Il faudra par une double précipitation débarrasser la chaux de la magnésie, et on précipitera ensuite cette dernière terre après avoir expulsé les sels ammoniacaux. Pour précipiter la magnésie on emploiera du phosphate d'ammoniaque pur (exempt de potasse ou de soude), qu'on ajoute en léger excès.

Enfin, lorsque d'après la méthode du § 153. 4. b. (21) on aura enlevé l'acide phosphorique (et le peu d'acide sulfurique qui pourrait encore y être) on dosera les *alcalis* à l'état de chlorures (§§ 97. 98.). Après s'être assuré de la pureté de ces derniers sels (page 433, remarque) on y dosera la potasse suivant le § 152. 1. a. (1).

Cette méthode est en général applicable tant que la quantité de manganèse est assez faible pour ne pas avoir d'influence sensible sur le dosage de la chaux et celui de la magnésie avec lesquelles le protoxyde se précipite. Dans le cas contraire, après la séparation de la silice et du fer, il faudrait précipiter le manganèse par le sulfhydrate d'ammoniaque d'après le § 159 (59), avant de procéder à la recherche de la chaux, etc.

Souvent on préfère ne doser d'après le § 154. (52) que la chaux et la magnésic dans le liquide séparé par filtration de l'oxyde de fer et chercher les alcalis dans une nouvelle quantité d'eau. Dans ce cas, on en fait bouillir 500 à 1000 grammes avec du lait de chaux pur dans une capsule en argent, on concentre le liquide filtré, on précipite la chaux avec le carbonate et un peu d'oxalate d'ammoniaque, on filtre, on évaporé à siccité dans une capsule en platine, on chasse les sels ammoniacaux en chauffant modérément au rouge, on traite le résidu par l'eau, on ajoute de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque, on laisse déposer quelque temps, on sépare par filtration du précipité qui se forme toujours (reste de chaux et de magnésie), on évapore dans une capsule en platine pesée et on dose les alcalis à l'état de chlorures. S'il y a peu d'acide sulfurique dans l'eau, il suffit d'ajouter à la fin un peu de sel ammoniac au liquide qu'on évapore et qui renferme les alcalis; mais s'il y avait beaucoup d'acide sulfurique, il faudrait, tout au commencement avant de traiter par le lait de chaux, ajouter du chlorure de baryum en quantité équivalente à celle de l'acide sulfurique.

En outre il ne faut jamais perdre de vue, à propos des chlorures alcalins, ce qui est dit dans la note de la page 452.

5. Dosage de la chaux qui reste dissoute dans l'eau après l'ébullition (*).

On tare ou on pèse un ballon d'environ 1500 CC. de capacité, on y verse 1000 grammes de l'eau minérale, on chauffe à l'ébullition et on maintient dans cet état pendant une heure en remplaçant, de temps en temps, l'eau vaporisée par de l'eau distillée. Après refroidissement complet on pèse le ballon avec son contenu, on en retranche le poids du ballon vide et on a le poids du liquide bouilli. On filtre à travers un filtre sec, sans laver le précipité, on pèse le liquide filtré et on y dose la chaux par une double précipitation avec l'oxalate d'ammoniaque suivant le § 154. (52) : on calcule la quantité de chaux réelle dissoute après l'ébullition dans 1000 grammes d'eau minérale en posant la proportion :

Le poids du liquide séparé du précipité par filtration à travers un filtre sec donne la quantité de chaux qu'on a pesée, combien en donnerait le poids de tout le liquide pesé après le refroidissement (qui contient toute la chaux restant dissoute dans 1000 grammes d'eau minérale) ?

En faisant deux fois ce dosage, on obtient des résultats parfaitement concordants. Quant à l'erreur provenant de ce que le carbonate de chaux est un peu soluble dans l'eau, on ne peut pas l'éviter. On pourrait, il est vrai, essayer une correction, mais elle ne serait pas certaine, parce que les eaux minérales renferment des proportions varia-

(*) J'ai abandonné et remplacé par la méthode décrite plus haut celle dans laquelle on dose la chaux précipitée par l'ébullition et celle qui reste en dissolution, et qui consiste à filtrer l'eau bouillie, laver complètement le précipité avec de l'eau et déterminer la chaux dans le précipité et dans le liquide filtré. On reconnaît facilement que la quantité de chaux trouvée dans la dissolution doit être un peu trop forte et celle du précipité un peu trop faible, par la simple raison que le peu de chlorhydrate d'ammoniaque qu'il y a presque toujours dans les eaux salines est décomposé à l'ébullition par le carbonate de chaux, et qu'en outre le carbonate de chaux n'est pas complètement insoluble dans l'eau. La dernière cause d'erreur sera naturellement plus grande encore si on lave le carbonate de chaux précipité. Dans ces conditions, on n'a pas à s'inquiéter de la correction que semblerait exiger la méthode décrite dans le texte, parce que l'eau, après l'ébullition, contient un peu de carbonate de chaux en suspension; cela n'aurait sur le résultat qu'une influence sans valeur et qui serait tout à fait dans les limites des erreurs qu'on ne peut éviter. Quant à chercher quelle est la partie de la magnésie unie à l'acide carbonique, et quelle partie est combinée à l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, etc., en faisant bouillir l'eau et analysant le précipité et le liquide filtré, cela ne donne non plus rien d'exact; c'est en outre parfaitement inutile, car le calcul de l'analyse l'indique suffisamment.

bles de divers sels solubles qui ont sur la solubilité du carbonate de chaux une influence qu'il serait difficile d'apprécier.

6. 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 on fait l'analyse, on les chauffe quelque temps au bain-marie (page 358); mais si 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 365). 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. 120, page 583), 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 on obtient des résultats qui ne laissent rien à désirer (Exp. n° 106). 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 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 165. Le perce-bouchon *a* est muni d'une ouverture latérale *b*. En haut il est hermétiquement fermé

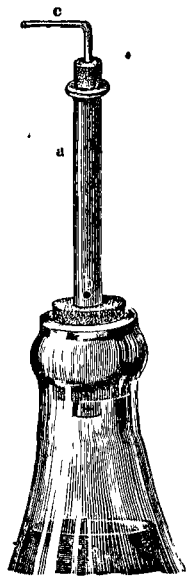


Fig. 165.

(*) Ce liquide doit être fortement alcalin et ne pas se troubler par l'addition d'une solution de chlorure de calcium.

(**) *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 20

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 (page 565) : 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 on fait passer par aspiration, dans l'appareil, un courant d'air débarrassé d'acide carbonique. L'augmentation de poids des tubes à absorption donne la quantité d'acide carbonique dégagé par la diminution de pression. Aussitôt après on soutire l'eau avec un siphon et on y dose l'acide carbonique d'après la page 557. β .

7. Dosage de la lithine, de la baryte, de la strontiane, de l'alumine, du protoxyde de manganèse, du protoxyde de fer (dosage de contrôle), et de l'acide phosphorique.

Pour doser ces éléments, on se sert du contenu pesé des trois grands flacons que l'on a évaporé tout au commencement, après avoir acidulé avec de l'acide chlorhydrique. Après l'évaporation à siccité et la dessiccation complète de la masse à 100° ou 110°, on traite le résidu par l'acide chlorhydrique et l'eau pour en séparer l'acide silicique, etc. (précipité I) : on fait bouillir la solution avec de l'acide azotique, on verse de l'ammoniaque, on fait bouillir jusqu'à ce qu'on ait chassé tout l'excès d'ammoniaque : on filtre, on lave un peu, on dissout le précipité sur le filtre dans l'acide chlorhydrique, on précipite encore une fois de même par l'ammoniaque et on sépare par filtration le précipité II, qui contient le peroxyde de fer, etc. Les liqueurs filtrées rassemblées sont versées dans un ballon pouvant bien se fermer et qui sera presque rempli : on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque, on laisse reposer au moins 24 heures à une douce chaleur : on sépare par filtration le précipité III, qui consiste, en grande partie, en sulfure de manganèse et qu'on lavera avec de l'eau additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque. — Les liquides nouveaux sont précipités par le carbonate d'ammoniaque, après addition d'ammoniaque; on laisse reposer 24 heures et on sépare le nouveau précipité IV, formé en grande partie par du carbonate de chaux et qu'on lavera avec de l'eau ammoniacale. — On évapore à siccité dans une capsule en porcelaine les liquides obtenus dans cette dernière précipitation, on met par portions le résidu dans une capsule en platine pour chasser les sels ammoniacaux en chauffant au rouge, on dissout dans l'eau le résidu, on humecte avec de l'acide

chlorhydrique, et on fait bouillir après addition de lait de chaux pur, jusqu'à forte réaction alcaline. On sépare par filtration le précipité V, formé de magnésie avec l'excès de chaux hydratée, on le lave : on précipite le liquide filtré avec du carbonate d'ammoniaque après addition d'un peu d'ammoniaque, et après avoir laissé déposer quelque temps on recueille sur un filtre le précipité VI qu'on lavera avec de l'eau ammoniacale. On évapore le liquide filtré à siccité, on chauffe encore légèrement au rouge le résidu pour chasser les sels ammoniacaux, on humecte avec de l'acide chlorhydrique (*), on reprend par un mélange d'alcool absolu et d'éther : on évapore après filtration, on reprend le résidu par de l'eau et on essaye après avoir concentré la dissolution si elle reste parfaitement limpide par addition d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque. Si cela n'arrivait pas, il faudrait, en recommençant les opérations précédentes, enlever de nouveau les traces de magnésie et de chaux qui seraient restées. Enfin, on évapore de nouveau à siccité, on reprend le résidu par de l'eau après avoir humecté avec de l'acide chlorhydrique et on dose la lithine à l'état de phosphate, d'après le § 100.

Nous allons indiquer maintenant les traitements ultérieurs des précipités I, II, III, IV, V et VI.

Précipité I. — Il est formé en grande partie de silice. Il peut aussi contenir du sulfate de baryte et du sulfate de strontiane. On le traite dans une capsule en platine par de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique, on évapore à siccité et on recommence cette opération si c'est nécessaire. S'il reste un résidu, on le fond avec un peu de carbonate de soude, on traite par l'eau, on filtre, on lave, on dissout dans l'acide chlorhydrique et on précipite par l'acide sulfurique. Quand le précipité est déposé, on le sépare sur un petit filtre d'avec la dissolution *a* et on le lave. On ferme le tube de l'entonnoir, on remplit ce dernier avec une dissolution de carbonate d'ammoniaque et on abandonne pendant 12 heures; on débouche l'entonnoir, on lave le résidu d'abord avec de l'eau, puis avec un peu d'acide chlorhydrique (dissolution *b*), enfin avec de l'eau et on pèse le sulfate de *baryte* qui est maintenant pur. — On traite les dissolutions *a* et *b* réunies par le carbonate d'ammoniaque et l'ammoniaque, on laisse reposer quelque temps, on sépare par filtration le précipité qui a pu se former (et qui peut contenir du carbonate de strontiane) et on le réunit au précipité IV.

Précipité II. — Il est formé en grande partie d'oxyde de fer: en outre il contient l'alumine et, s'il y a de l'oxyde de fer, tout l'acide phosphorique. On le dissout dans l'acide chlorhydrique, on ajoute à la dissolution de l'acide tartrique pur, puis de l'ammoniaque. Quand

(*) Le chlorure de lithium devient basique quand on le chauffe au rouge même faible, § 152 (7)S - LILLIAD - Université Lille 1

on s'est assuré qu'il ne se dépose plus de précipité dans la dissolution, on précipite le fer par le sulfhydrate d'ammoniaque en opérant dans un petit ballon fermé, presque rempli : on laisse reposer jusqu'à ce que le liquide paraisse d'un beau jaune, on filtre, on lave avec de l'eau additionnée de sulfhydrate d'ammoniaque et on dose le fer suivant le § 113. 2. On évapore à siccité le liquide filtré additionné d'un peu de carbonate de soude pur et d'un peu de salpêtre, puis on chauffe le résidu au rouge jusqu'à ce qu'il soit tout à fait blanc. On ajoute ensuite de l'eau et de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que tout soit dissous et on précipite le liquide clair par l'ammoniaque. S'il se forme un précipité (alumine hydratée ou phosphate d'alumine, ou un mélange des deux), on le sépare par filtration et on le pèse. Au liquide filtré on ajoute un peu de sulfate de magnésie. S'il se forme par là un nouveau précipité (qu'on dosera suivant le § 134. I. b.) de phosphate ammoniac-magnésien, on pourra, dans le calcul, regarder le précipité d'alumine comme du phosphate d'alumine ($\text{PhO}^3, \text{Al}^2\text{O}^3$). Mais s'il ne s'en forme pas, il faut dans ce précipité, doser l'acide phosphorique suivant le § 134. I. b. β . — J'insiste encore ici sur cette remarque que l'alumine trouvée ne peut être considérée comme provenant de l'eau qu'autant que l'évaporation aura été faite dans un vase en platine ou en argent.

Précipité III. — Il est en grande partie formé de sulfure de manganèse. Il peut renfermer des traces de sulfures de nickel, de cobalt, de zinc et aussi un peu de carbonate de chaux, etc. On le traite par l'acide acétique modérément concentré, on chauffe le liquide filtré pour chasser le peu d'acide carbonique qui pourrait s'y trouver, on précipite après addition d'ammoniaque par le sulfhydrate d'ammoniaque, on laisse reposer 24 heures et on dose le manganèse à l'état de sulfure (§ 109. 2.). S'il est resté une partie insoluble dans l'acide acétique, on essaye si elle renferme les métaux cités plus haut. On ajoute du carbonate d'ammoniaque au liquide séparé du sulfure pur de manganèse et on traite le précipité, s'il s'en forme un, comme le précipité IV.

Précipités IV, V et VI. — Le précipité IV est formé principalement de carbonate de chaux. Si on lui a ajouté les précipités V et VI, ainsi que les petites quantités de carbonates alcalino-terreux qu'on aurait obtenues dans le traitement des précipités I et III, les précipités renferment toute la strontiane et toute la baryte qui ont passé au commencement dans la solution chlorhydrique. — On chauffe au rouge, s'il le faut, par petites portions, le précipité séché ; on fait l'opération dans un vase en platine et on porte la température aussi haut que possible avec le chalumeau à gaz. On transforme ainsi le carbonate de baryte en baryte, le carbonate de strontiane en strontiane et une partie du carbonate de chaux en chaux (*Engelbach*) (*). On fait bouillir à

(*) *Zeitschr. f. analyt. Chem.*, Université Lille 1

plusieurs reprises, cinq à six fois, le produit de la calcination avec de l'eau que l'on renouvelle, mais qu'on verse chaque fois sur un filtre : on neutralise la solution avec l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité et on soumet à l'analyse spectrale une portion du résidu, qu'on aura soin de remettre dans la masse. S'il n'y a que de la *strontiane* et de la chaux, on précipite avec le carbonate d'ammoniaque, on transforme les carbonates en azotates et on les sépare suivant le § 154. B. 7. (54). — S'il y a de la baryte on sépare les trois terres alcalines suivant le § 154. B. 1. (26).

8. Dosage de l'iode et du brome; recherche des éléments qui ne sont qu'en très-petite quantité.

Pour doser le brome et l'iode, il vaut mieux employer le contenu de la dame-jeanne. Si l'eau renferme du carbonate de soude, on l'évapore telle quelle presque à siccité dans une marmite en fer propre et bien polie, sur un bon feu. Si l'eau ne contient pas de carbonate alcalin, on en ajoute jusqu'à réaction alcaline (*). Il faut bien entendu que le carbonate de soude soit tout à fait pur. — A l'aide d'une spatule en fer on enlève, autant que possible, la masse presque sèche, on reprend le résidu avec de l'eau et l'on évapore la solution dans une capsule en porcelaine. On broie les résidus mélangés et on les chauffe à plusieurs reprises avec de l'alcool à 97° pour 100, jusqu'à ce qu'on soit certain d'avoir dissous tout le bromure et l'iodure alcalin. Le liquide alcoolique séparé par filtration du résidu A. est distillé à siccité au bain-marie dans un petit ballon, après addition de deux gouttes de lessive de potasse pure : on fait bouillir la masse plusieurs fois avec de l'alcool absolu, on distille de nouveau à siccité le liquide séparé du résidu B et additionné d'une goutte de lessive de potasse pure et, pour détruire les matières organiques, on chauffe légèrement le résidu dans la cornue (**). On traite maintenant par l'eau, on filtre et surtout dans le cas où l'on n'est pas certain de la présence de l'iode, on traite la solution suivant le § 169 (254), parce que cette méthode permet non-seulement de découvrir l'iode, mais encore de le séparer et de le doser; en sorte qu'on pourra aussi bien ensuite doser également le brome. Du reste j'ai donné assez de détails à ce sujet au § 169. 3. (253 à 257) : je renvoie donc à cette partie de l'ouvrage.

Comme il pourrait être passé dans la solution alcoolique des traces des substances qu'il faudra chercher dans le résidu de l'évaporation de

(*) L'addition du carbonate de soude a pour effet d'empêcher la volatilisation de l'acide iodhydrique et de l'acide bromhydrique, qui proviendraient de la décomposition du bromure et de l'iodure de magnésium.

(**) Si l'on chauffait fortement ce résidu, il pourrait y avoir de notables pertes d'iode par suite de l'action décomposante des chlorures métalliques sur l'iodure de potassium.

l'eau, après la précipitation du brome on débarrasse le liquide filtré de l'excès d'argent au moyen de l'acide chlorhydrique; on évapore la solution à siccité, après l'avoir rendue alcaline avec du carbonate de soude, on mélange bien complètement ce petit résidu avec le résidu plus considérable A et l'autre B moins volumineux et on emploie cette masse saline pour doser les principes qui ne sont qu'en proportion très-minime (cæsium, rubidium, thallium, autres oxydes métalliques, acide borique, fluor, etc.), autant toutefois que l'analyse qualitative a appris qu'ils se trouvent dans l'eau en quantité appréciable. On ne pourrait pas obtenir un dosage exact du cæsium, du rubidium et du thallium en n'employant que la quantité d'eau contenue dans la bonbonne. Le thallium se précipite à l'état de sel double de platine avec les chlorures doubles de platine et de cæsium, de rubidium et de potassium. Après avoir fait bouillir plusieurs fois (six à huit) dans de petites quantités d'eau les précipités de platine obtenus en poudre fine dans le liquide concentré, il faut chercher le thallium aussi bien que le cæsium et le rubidium dans le résidu, après l'avoir réduit au rouge dans un courant d'hydrogène (*).

9. Dosage de l'ammoniaque.

L'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 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 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 ammoniaque 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

(*) C'est ainsi que *R. Böttger* a trouvé du thallium dans la masse saline provenant de l'évaporation des eaux-mères de *Nauheimer*. Si l'on précipite avec une quantité suffisante de chlorure de platine l'extract obtenu avec de l'alcool à 80 pour cent, on obtient du chlorure double de potassium et de platine renfermant du cæsium et du rubidium, tandis que l'extract aqueux du sel traité de même fournit du chlorure de platine et de potassium et du thallium.

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 tout l'ammoniaque passe à la distillation). On verse le liquide distillé dans un ballon en verre, réuni à un réfrigérant de *Liebig* et on en distille $\frac{1}{5}$. Pour doser l'ammoniaque on verse 5 ou 10 CC. d'acide sulfurique très-étendu et on mesure l'excès avec une lessive de soude, dont 5 CC. neutralisent 1 CC. 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.

10. Dosage de l'acide azotique.

On évapore une grande quantité d'eau après addition d'un excès de carbonate de soude pur, on sépare par filtration le précipité qui se forme, on le lave : on évapore la dissolution à siccité, on mélange bien intimement le résidu, on le pèse et dans une partie on dose l'acide azotique suivant le § 149. d. β . (page 425) ou e. (page 426). La seconde méthode est préférable à la première en présence des matières organiques.

11. 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 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 (**).

(*) *Compt. rend.*, XXXVI, 814.

(**) Voir le travail de *Mulder* sur l'acide crénique et l'acide apocrénique (*Journ. f. prakt. Chem.* XXXI, 584).

12. Recherche et dosage des autres matières organiques non volatiles.

Presque toutes les eaux minérales renferment de ces substances, quand même il n'y en aurait que des traces. Ces composés sont très-divers. Quelques-uns sont de la nature des résines : l'alcool les enlève du résidu de l'évaporation de l'eau et ils se séparent ensuite quand on distille l'extrait alcoolique avec addition d'eau. Si l'on en trouve, on peut en faire une sorte de dosage approximatif, comme nous l'avons indiqué à propos de l'iode et du brome (§ 209. 8.) (*). — Une autre classe de matières organiques ne se dissout pas dans l'alcool, mais se dissout quand on fait bouillir avec de l'eau le résidu de l'eau minérale. Si l'on veut en déterminer le poids, — et comme on ne connaît pas leur nature, on les désigne sous le nom de matières extractives, — on évapore à siccité avec du carbonate de soude l'extrait aqueux du résidu : de l'évaporation de l'eau minérale épuisé par l'alcool; on fait bouillir le résidu avec de l'eau, on filtre, on évapore la dissolution et on sèche complètement (à 140°) jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de diminution de poids. Ensuite on chauffe légèrement au rouge jusqu'à ce que la coloration noire qui s'était d'abord produite ait disparu. La différence de poids entre le résidu séché et le résidu calciné donne, avec peu d'exactitude toutefois, la quantité de matière extractive.

Parfois, après le traitement par l'alcool et par l'eau, il reste encore un peu de matière organique; si l'on voulait en évaluer la quantité par la différence entre le poids du résidu après dessiccation et après calcination, on aurait un résultat erroné, car pour ne citer qu'une cause d'inexactitude, nous dirons que le carbonate de magnésie perd son acide carbonique.

15. 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

(*) Ces recherches n'ont de valeur, bien entendu, que si l'alcool employé est tout à fait pur et s'il n'y a pas eu possibilité que l'eau prenne quelques éléments organiques aux bouchons et aux tubes de caoutchouc.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCIX, 257.

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 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 a 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 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'essaye avec la 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 on précipite avec précaution la baryte avec du sulfate d'argent. On laisse évaporer sous l'exsiccateur 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 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 des feuilles de papier à filtre, on sèche sur l'acide sulfurique et 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.

14. 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 (§ 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 21, figure 3, après qu'on a mouillé l'intérieur avec une goutte d'eau : on plonge sous le mercure le tube contenant

(*) Je rappellerai que le formiate de baryte peut être quelquefois mélangé avec de l'azotate de baryte.

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 415. 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 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 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 on essaye 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'analyses de gaz.

Pour reconnaître si le gaz qui reste après l'absorption de l'acide carbonique et de l'oxygène est bien du carbure d'hydrogène, et dans ce cas pour le doser, je me suis souvent servi avec succès du procédé suivant. On introduit une des branches d'un tube en U étroit dans l'éprouvette contenant le résidu gazeux et transportée sur l'eau : à l'autre

(*) 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 d'un fil de platine.

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 décimètres 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 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 on en 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 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 en ouvrant ensuite très-peu l'appareil on fait passer un très-lent courant d'air 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, et si la quantité de carbonate de baryte est suffisante pour être mesurée, on en peut conclure la proportion de gaz des marais.

Modifications. dans la méthode précédente, nécessitées par la présence d'un carbonate alcalin fixe.

§ 211.

I. Dans une eau minérale qui renferme un carbonate alcalin, il ne peut y avoir de sels de chaux et de magnésie solubles par eux-mêmes : toute la chaux et toute la magnésie qu'on y trouve doivent être regardées comme à l'état de carbonates dissous à la faveur de l'acide carbonique, quand bien même toute la magnésie ne serait pas précipitée par l'ébullition de l'eau. On n'a donc plus ici à s'occuper du dosage particulier de la chaux restée en dissolution après l'ébullition. — Pour le

reste on peut faire l'analyse suivant le § 209. Pour le dosage particulier des alcalis (page 685), on acidulera toujours l'eau d'abord et on chassera l'acide carbonique par la chaleur, avant de faire bouillir avec le lait de chaux (après addition d'une quantité de chlorure de baryum correspondant à celle d'acide sulfurique).

II. Si l'eau est tellement peu chargée que pour doser le chlore et l'acide sulfurique il faille l'évaporer fortement, je puis recommander le procédé suivant :

1. Dosage du chlore, du protoxyde de fer (protoxyde de manganèse), de la chaux et de la magnésie.

On réduit au cinquième dans une capsule en porcelaine l'eau de plusieurs flacons pesés (environ 5000 grammes). On lave et on évapore aussi l'eau de lavage. Peu importe qu'on enlève complètement ou non le dépôt ferrugineux qui pourrait se trouver au fond des flacons. On filtre l'eau concentrée à travers un filtre bien lavé avec de l'eau et un peu d'acide azotique et on lave le mieux possible le précipité avec de l'eau bouillante.

a. On acidule le *liquide filtré* avec de l'acide azotique, on précipite avec l'azotate d'argent et on mesure comme d'habitude le chlorure d'argent obtenu. On débarrasse la liqueur filtrée de l'excès d'argent à l'aide de l'acide chlorhydrique, on évapore et on précipite les traces de chaux et les petites quantités de magnésie, qui ne manquent jamais, par l'oxalate d'ammoniaque et le phosphate de soude (les précipités seront réunis aux masses principales pour être calcinés et pesés).

b. On réunit le *précipité* au résidu qui est au fond des flacons, on dissout dans l'acide chlorhydrique et on opère avec la solution suivant la méthode donnée au § 209. 4.

2. Dosage de la silice, de l'acide sulfurique et des alcalis.

On évapore dans une capsule en porcelaine le contenu de quelques flacons pesés, on les lave avec de l'acide chlorhydrique pour dissoudre le peroxyde de fer, etc., qui se serait déposé et on ajoute cette dissolution au liquide évaporé. On verse dans une capsule en platine la liqueur acide que l'on a maintenant et on achève l'évaporation à sec au bain-marie; on humecte avec de l'acide chlorhydrique, on évapore encore à siccité; on humecte de nouveau avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'eau, on chauffe et on sépare la *silice* par filtration.

On précipite le liquide filtré avec du chlorure de baryum, qu'on évitera de mettre en trop grand excès, et on sépare le *sulfate* de baryte par filtration.

On évapore presque à siccité le liquide filtré, on reprend le résidu par l'eau et on y ajoute avec précaution du lait de chaux *pur*, jusqu'à ce que la liqueur ait une forte réaction alcaline. On chauffe, on filtre, on précipite avec l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, on filtre, on évapore à siccité dans une capsule en platine, on chauffe légèrement au rouge pour chasser les sels ammoniacaux, on reprend par un peu d'eau, on précipite encore avec l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, on filtre, on évapore, on pèse enfin les chlorures alcalins purs et on sépare la potasse d'avec la soude, suivant le § 152.

Lorsque le travail a été bien conduit, on peut trouver indirectement, par le calcul, les carbonates alcalins avec beaucoup d'exactitude. J'ajouterai encore, quelques mots relativement au dosage direct.

a. On fait bouillir assez longtemps 300 à 400 grammes d'eau, on filtre et on lave le précipité à l'eau chaude. On mêle le liquide et les eaux de lavage, on partage le tout en deux portions égales et dans l'une on dose le chlore à la manière ordinaire, après addition d'acide azotique. — On ajoute à l'autre moitié de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction nettement acide, on évapore, on chauffe le résidu au rouge faible, on reprend par l'eau, on filtre et dans ce liquide on dose encore le chlore. Il est évident que dans le second cas on aura plus de chlore que dans le premier et que chaque équivalent de chlore en plus correspond à un équivalent d'acide carbonique uni à un alcali. Toutefois on obtient ainsi un peu plus qu'il ne faut, parce qu'il y a toujours dans le premier liquide filtré un peu de carbonate de magnésie et des traces de carbonate de chaux. Si l'on voulait faire la correction, il faudrait déterminer la petite quantité des terres alcalines qui étaient à l'état de chlorures dans la liqueur précipitée par le sel d'argent, calculer la quantité équivalente de chlore et la retrancher de la différence trouvée plus haut. — On ne peut pas transformer le carbonate de soude en chlorure en évaporant la dissolution avec le chlorhydrate d'ammoniaque, parce qu'un excès de sel ammoniac pourrait décomposer les sulfates alcalins, s'il y en avait, et on aurait alors plus de chlore que ce qui correspondrait aux carbonates alcalins seuls.

b. On commence par opérer comme en a., mais en prenant de préférence une quantité d'eau deux fois plus considérable. On partage aussi en deux parties égales ou en toute autre proportion connue le liquide filtré réuni aux eaux de lavage. On concentre fortement une des portions et on y dose volumétriquement (§ 220.) le carbonate alcalin (avec les traces de chaux et la petite quantité de magnésie); l'autre portion sert à doser les traces de chaux et magnésie, afin de corriger le résultat précédent, parce que dans le dosage par les liqueurs titrées, le carbonate de chaux et celui de magnésie agissent sur les acides comme un équivalent de carbonate de soude.

Remarques sur l'analyse des eaux sulfureuses.

§ 212.

Nous avons déjà dit plus haut (§ 208. S.) 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 § 167 (255).

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 et on précipite l'acide sulfurique formé avec le chlorure de baryum.

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 *Simmter*. 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 rouge le papier rouge de tournesol et le papier de soude. Si 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'hyposulfite 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 du sulfure de sodium ou du sulphydrate de 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 température 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. Streeker* (*).

2. — CALCUL DE L'ANALYSE DES EAUX MINÉRALES, CONTROLE ET REPRÉSENTATION DES RÉSULTATS.

§ 213.

Les résultats obtenus en 1. 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.

(*) *Ann. d. Chim. Lille*, Université Lille 1

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.

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 expriment en grammes la quantité des éléments contenus dans 1000 grammes d'eau.

1. Chlorure, bromure, iodure d'argent, ensemble.	28,97765
2 Brome et iode :	
a. Brome	0,002486
Bromure d'argent correspondant.	0,00584
b. Iode.	0,0000285
Iodure d'argent correspondant.	0,000055
3. Chlore :	
Chlorure, bromure et iodure d'argent.	28,97765
A en retrancher :	
Bromure d'argent	0,00584
Iodure d'argent.	0,00005
	<u>0,00589</u>

Reste : chlorure d'argent 28,97174

Chlore correspondant..	7,16264
4. Acide sulfurique..	0,01796
5. Acide carbonique en totalité.	5,52925
6. Acide silicique.	0,02655
7. Protoxyde de fer..	0,01458
8. Chaux et strontiane ensemble, à l'état de carbonates.	2,15885
9. Magnésie en totalité..	0,52129
10. Chaux et strontiane(*) restées dissoutes à l'état de carbonates après l'ébullition de l'eau.	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 à l'état de carbonates...	0,64655
	<hr/>
La différence donne la quantité de chaux précipitée par l'ébullition, évaluée en chaux	1,51252
12. Dosage de la chaux restée dissoute après l'ébullition : Somme de la chaux et de la strontiane restées dissoutes, à l'état de carbonates.	0,84701
A en retrancher la quantité de strontiane (v. 15), calculée en carbonate..	0,64655
	<hr/>
Différence.	0,01428
Chaux correspondante.	0,65205
	<hr/>
15. Baryte, strontiane et protoxyde de manganèse :	
a. Baryte	0,55395
b. Strontiane..	0,00066
c. Protoxyde de manganèse.	0,01002
14. Acide phosphorique..	0,00094
15. Lithine..	0,00045
Chlorure de lithium correspondant.	0,00764
16. Chlorure de sodium + chlorure de potassium + chlorure de lithium...	0,02165
17 Potasse.	10,22880
Chlorure de potassium correspondant.	0,21876
18. Soude :	
Somme des chlorures de potassium, sodium et lithium...	0,54627
	<hr/>
	10,22880

(*) Toute l'analyse a été dirigée par M. L. G. et M. A. D. Université Lille 1

A retrancher :

Chlorure de potassium.	0,34627	
Chlorure de lithium.	0,02165	0,36709
		<hr/>
Chlorure de sodium.		9,86090
Soude correspondante.		5,22899
19. Oxyde d'ammonium.		0,010655
20. Poids total des éléments fixes.		13,18458
21. Poids spécifique : 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 (15).		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 équivalente.		0,00692
		<hr/>
Sulfate de chaux.		0,01680
d. Bromure de magnésium :		
Brome trouvé.		0,002486
Magnésium correspondant.		0,000375
		<hr/>
Bromure de magnésium.		0,002859
e. Iodure de magnésium :		
Iode trouvé (2).		0,0000285
Magnésium correspondant.		0,0000027
		<hr/>
Iodure de magnésium.		0,0000512

f. Chlorure de calcium :	
Chaux trouvée (12) dans l'eau bouillie. . .	0,35595
dont combiné à l'acide sulfurique (c.). . .	0,00692
	<hr/>
Différence.	0,54705
Calcium correspondant. . .	0,24788
Chlore équivalent.	0,45949
	<hr/>
Chlorure de calcium	0,68757
g. Chlorure de potassium :	
Potasse trouvée (17).	0,21876
Potassium correspondant.	0,18161
Chlore équivalent.	0,16466
	<hr/>
Chlorure de potassium.	0,54627
h. Chlorure de lithium :	
Lithine trouvée (15).	0,00764
Lithium correspondant.	0,00556
Chlore équivalent.	0,01807
	<hr/>
Chlorure de lithium.	0,02165
i. Chlorhydrate d'ammoniaque :	
Oxyde d'ammonium trouvé (19)...	0,01065
Ammonium correspondant.	0,00757
Chlore équivalent.	0,01452
	<hr/>
Chlorhydrate d'ammoniaque.	0,02189
k. Chlorure de sodium :	
Soude trouvée (18).	5,22899
Sodium correspondant.	3,87957
Chlore équivalent.	5,98155
	<hr/>
Chlorure de sodium.	9,86090
l. Chlorure de magnésium :	
Chlore trouvé (5).	7,16264
Dont combiné au	
Calcium.	0,45949
Potassium.	0,16466
Lithium	0,01807
Ammonium.	0,01452
Sodium.	5,98155
	<hr/>
Différence.	0,54457
Magnésium correspondant. . .	0,18429
	<hr/>
Chlorure de magnésium.	0,72886

m. Phosphate de chaux :		
Acide phosphorique trouvé (14).		0,00045
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.		6,51161
o. Carbonate de magnésie :		
Magnésie totale (9).		0,52129
Magnésium correspondant.		0,19277
dont, combiné au		
Brome (d).	0,000575	
Iode (e).	0,000005	
Chlore (f)	0,184290	0,18467
		<hr/>
Différence.		0,00810
Magnésie correspondante		0,01550
Acide carbonique équivalent.		0,01485
		<hr/>
Carbonate neutre de magnésie.		0,02855
p. Carbonate de protoxyde de fer :		
Protoxyde de fer trouvé (7).		0,01458
Acide carbonique correspondant.		0,00879
		<hr/>
Carbonate neutre de protoxyde de fer.		0,02517
q. Carbonate de protoxyde de manganèse :		
Protoxyde de manganèse trouvé (18).		0,00094
Acide carbonique correspondant.		0,00058
		<hr/>
Carbonate neutre de protoxyde de manganèse.		0,00152
r. Silice :		
Silice trouvée (6).		0,02655
s. Acide carbonique libre :		
Acide carbonique total, suivant (5).		5,52925
dont, combiné en sels neutres :		
à la chaux (11).	0,66511	
à la magnésie (9).	0,01485	

au protoxyde de fer (p).	0,00879	
au protoxyde de mang. (q)..	0,00058	0,68955
	Différence.	2,65992
A retrancher ce qui est uni aux carbonates neutres pour en faire des bicarbonates.		0,68955
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.	0,00005
Chlorure de calcium.	0,68737
» de potassium.	0,54627
» de lithium.	0,02165
» 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.	0,02655
	<u>13,28961</u>

Le résidu de l'évaporation séché à 180° pèse 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 nombres. 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 les chlorure, bromure et iodure de magnésium, perdant un peu de leurs hydracides, se changent en

(*) Ces corps sont ici à l'état où on les a amenés dans le résidu desséché à 180°.

sels basiques, — en outre l'acide silicique évaporé avec des carbonates chasse de l'acide carbonique ; le carbonate de magnésic dans le résidu n'est pas à l'état neutre, mais à l'état basique, une partie de l'acide carbonique étant déplacée par la vapeur d'eau. On voit que toutes ces causes ont pour effet précisément de faire que la somme des éléments séparés soit plus grande un peu que le poids du résidu de l'évaporation.

Comme contrôle exact, on traite par l'acide sulfurique le résidu de l'évaporation (page 683) et on compare le poids total des sulfates (en regardant le fer comme un peroxyde) avec le nombre qu'on obtiendrait en calculant comme sulfates neutres les sels alcalins, alcalino-terreux et ceux de manganèse et ajoutant à cela le peroxyde de fer, la silice et l'acide phosphorique (à l'état de PhO^3, HO). On laisse de côté le sel ammoniac.

d. Exposition de l'analyse.

Le moyen le plus simple est d'indiquer les parties constituantes sur 1000 parties d'eau en poids.

On range les substances qui se trouvent dans l'eau dans deux catégories différentes :

A. Parties fixes.

- a. En quantités pondérables appréciables.
- b. En quantités non appréciables en poids.

B. Parties volatiles.

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, mais plus fréquemment le premier. J'ai l'habitude, lorsque je fais une analyse d'eau minérale, d'indiquer sa composition des deux manières, afin qu'on 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, en prenant pour base la température de la source.

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.

2. Analyse de la source minérale d'Eme (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 gazeuse, alcalino-ferrugineuse).
7. Analyse de la nouvelle source alcaline de Weilbach (riche en lithine).

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 d'essayer 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 679 et 682), 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 et acétique, les densités correspondant à différentes proportions, d'acide pur.

TABLE I

POIDS SPÉCIFIQUES DE L'ACIDE SULFURIQUE SUIVANT LA PROPORTION D'ACIDE MONOHYDRATÉ, D'APRÈS BINEAU, CALCULÉS PAR OTTO, POUR LA TEMPÉRATURE DE 15°.

ACIDE MONO-HYDRATÉ	POIDS SPÉCIFIQUE	ACIDE ANHYDRE	ACIDE MONO-HYDRATÉ	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	38,56
96	1,8384	78,56	46	1,561	37,55
95	1,8376	77,53	45	1,551	36,75
94	1,8356	76,75	44	1,542	35,82
93	1,834	75,91	43	1,535	35,10
92	1,831	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	1,2976	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	27,73
83	1,767	67,75	33	1,2476	26,94
82	1,756	66,91	32	1,239	26,12
81	1,745	66,12	31	1,231	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	63,67	28	1,2066	22,85
77	1,698	62,85	27	1,198	22,03
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	16,52
69	1,604	56,52	19	1,136	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	1,537	53,05	15	1,106	12,24
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	1,0756	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	1,0064	0,816

TABLE II

POIDS SPÉCIFIQUES DES DISSOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUIVANT
LA PROPORTION D'ACIDE PUR, SUIVANT LE D' URE. TEMPÉRATURE 15°.

POIDS SPÉCIFIQUE	ACIDE GA/EAU	POIDS SPÉCIFIQUE	ACIDE GAZEUX
1,2000	40,777	1,1000	20,588
1,1982	40,569	1,0980	19,980
1,1964	39,961	1,0960	19,572
1,1946	39,554	1,0959	19,165
1,1928	59,146	1,0919	18,757
1,1910	58,758	1,0899	18,549
1,1895	58,550	1,0879	17,941
1,1875	57,925	1,0859	17,554
1,1857	57,516	1,0858	17,126
1,1846	57,108	1,0818	16,718
1,1822	56,700	1,0798	16,510
1,1802	56,292	1,0778	15,902
1,1782	55,884	1,0758	15,494
1,1762	55,476	1,0758	15,087
1,1741	55,068	1,0718	14,679
1,1721	54,660	1,0697	14,271
1,1701	54,252	1,0677	13,865
1,1681	53,845	1,0657	15,456
1,1661	53,457	1,0657	13,049
1,1641	53,029	1,0617	12,641
1,1620	52,621	1,0597	12,255
1,1599	52,215	1,0577	11,825
1,1578	51,805	1,0557	11,418
1,1557	51,598	1,0557	11,010
1,1537	50,990	1,0517	10,602
1,1515	50,582	1,0497	10,194
1,1494	50,174	1,0477	9,786
1,1473	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	3,670
1,1164	23,650	1,0160	3,262
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	1,124
1,1041	21,205	1,0040	0,816
1,1020	20,796	1,0020	0,408

TABLE III

POIDS SPÉCIFIQUES DE L'ACIDE AZOTIQUE SUIVANT LA PROPORTION D'ACIDE ANHYDRE, SUIVANT LE D' URE. TEMPÉRATURE, 15°.

POIDS SPÉCIFIQUE	ACIDE ANHYDRE POUR 100	POIDS SPÉCIFIQUE	ACIDE ANHYDRE POUR 100	POIDS SPÉCIFIQUE	ACIDE ANHYDRE POUR 100	POIDS SPÉCIFIQUE	ACIDE ANHYDRE POUR 100
1,500	79,7	1,419	59,8	1,295	59,8	1,140	19,9
1,498	78,9	1,415	59,0	1,289	59,0	1,134	19,1
1,496	78,1	1,411	58,2	1,285	58,3	1,129	18,5
1,494	77,5	1,406	57,4	1,276	57,5	1,125	17,5
1,491	76,5	1,402	56,6	1,270	56,7	1,117	16,7
1,488	75,7	1,398	55,8	1,264	55,9	1,111	15,9
1,485	74,9	1,394	55,0	1,258	55,1	1,105	15,1
1,482	74,1	1,388	54,2	1,252	54,5	1,099	14,5
1,479	75,5	1,385	55,4	1,246	55,5	1,095	15,5
1,476	72,5	1,378	52,6	1,240	52,7	1,088	12,7
1,475	71,7	1,375	51,8	1,234	51,9	1,082	11,9
1,470	70,9	1,368	51,1	1,228	51,1	1,076	11,2
1,467	70,1	1,365	50,2	1,221	50,5	1,071	10,4
1,464	69,5	1,358	49,4	1,215	49,5	1,065	9,6
1,460	68,5	1,355	48,6	1,208	48,7	1,059	8,8
1,457	67,7	1,348	47,9	1,202	47,9	1,054	8,0
1,455	66,9	1,345	47,0	1,196	47,1	1,048	7,2
1,450	66,1	1,338	46,2	1,189	46,3	1,045	6,4
1,446	65,5	1,332	45,4	1,185	45,5	1,037	5,6
1,442	64,5	1,327	44,6	1,177	44,7	1,032	4,8
1,439	65,8	1,322	45,8	1,171	45,9	1,027	4,0
1,435	65,0	1,316	45,0	1,165	45,1	1,021	5,2
1,431	62,2	1,311	42,2	1,159	42,3	1,016	2,4
1,427	61,4	1,306	41,4	1,155	41,5	1,011	1,6
1,425	60,6	1,300	40,4	1,146	40,7	1,005	0,8

TABLE IV

POIDS SPÉCIFIQUE DES DISSOLUTIONS AQUEUSES D'ACIDE TARTRIQUE, SUIVANT LA PROPORTION D'ACIDE CRISTALLISÉ, PAR OSANN.

POIDS SPÉCIFIQUE.	ACIDE CRISTALLISÉ POUR 100.
1,274	51,42
1,208	40,00
1,174	34,24
1,155	50,76
1,122	25,00
1,109	22,27
1,068	14,28
1,025	5,00
IRIS, OLLIAD.- Université Lille 1	1,65

TABLE V

POIDS SPÉCIFIQUE DE L'ACIDE ACÉTIQUE SUIVANT LA PROPORTION D'ACIDE MONOHYDRATÉ, SUIVANT MOHR.

POUR 100	POIDS SPÉCIFIQUE	POUR 100	POIDS SPÉCIFIQUE	POUR 100	POIDS SPÉCIFIQUE	POUR 100	POIDS SPÉCIFIQUE	POUR 100	POIDS SPÉCIFIQUE
100	1,0655	80	1,0755	60	1,067	40	1,051	20	1,027
99	1,0655	79	1,0755	59	1,066	39	1,050	19	1,026
98	1,0670	78	1,0752	58	1,066	38	1,049	18	1,025
97	1,0680	77	1,0752	57	1,065	37	1,048	17	1,024
96	1,0690	76	1,0750	56	1,064	36	1,047	16	1,025
95	1,0700	75	1,0720	55	1,064	35	1,046	15	1,022
94	1,0706	74	1,0720	54	1,065	34	1,045	14	1,020
95	1,0708	75	1,0720	55	1,065	35	1,044	15	1,018
92	1,0716	72	1,0710	52	1,062	32	1,042	12	1,017
91	1,0721	71	1,0710	51	1,061	31	1,041	11	1,016
90	1,0750	70	1,0700	50	1,060	30	1,040	10	1,015
89	1,0750	69	1,0700	49	1,059	29	1,059	9	1,015
88	1,0750	68	1,0700	48	1,058	28	1,058	8	1,012
87	1,0750	67	1,0690	47	1,056	27	1,056	7	1,010
86	1,0750	66	1,0690	46	1,055	26	1,055	6	1,008
85	1,0750	65	1,0680	45	1,055	25	1,054	5	1,007
84	1,0750	64	1,0680	44	1,054	24	1,055	4	1,006
85	1,0750	65	1,0680	45	1,055	25	1,052	5	1,004
82	1,0750	62	1,0670	42	1,052	22	1,051	2	1,002
81	1,0752	61	1,0670	41	1,051	21	1,029	1	1,001

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 deux méthodes suivantes, et ordinairement on choisit la première.

B. DÉTERMINATION DE LA PROPORTION D'ACIDE PUR LIBRE, EN LE SATURANT PAR UN LIQUIDE ALCALIN DE FORCE CONNUE.

§ 215.

Pour ce genre de recherches il faut :

- α. Une dissolution acide d'une composition connue ;
- β. Un liquide alcalin de valeur chimique connue.

aa. Préparation des dissolutions.

α On donne aux *acides* un degré de concentration tel que 1000 CC. renferment juste l'équivalent de l'acide ($H=1$) évalué en grammes, ainsi, 40 grammes d'acide sulfurique, — 36,46 d'acide chlorhydrique,

— 65 d'acide oxalique, etc. Ce sont ces dissolutions que nous appelons solutions acides normales ; elles ont à volume égal la même force chimique par rapport aux alcalis. En général on emploie l'acide sulfurique normal, l'acide chlorhydrique normal et, suivant *Mohr*, l'acide oxalique normal.

Préparation de l'acide sulfurique normal. — Dans un grand ballon on mélange intimement 1020 CC. d'eau avec 60 grammes d'acide sulfurique anglais concentré, on laisse refroidir, on mesure (le mieux avec une burette à pince) deux essais de 20 CC. chacun, et on y dose l'acide sulfurique en le précipitant par le chlorure de baryum (§ 152, I, 1). Si les deux essais sont bien d'accord, on prend la moyenne et on étend l'acide de façon que 1000 CC. renferment juste 40 grammes d'acide sulfurique anhydre. Supposons qu'on ait trouvé que 20 CC. contiennent 0,840 d'acide sulfurique, 1000 CC. en renfermeront 42 grammes. On dira donc, si 1000 CC. doivent contenir 40 grammes, combien en contiendront 42 : 1000 : 40 = x : 42, $x = 1050$. Ainsi des 1000 CC. du liquide préparé il faut faire 1050 CC., en leur ajoutant 50 CC. d'eau. Pour cela, on remplit le ballon jaugé d'un litre jusqu'au trait avec l'acide, on le vide avec précaution dans un plus grand flacon, destiné à conserver le liquide normal : dans le ballon d'un litre, on verse 50 CC. d'eau mesurés avec la pipette, on lave le ballon, on verse sans rien perdre dans le flacon, on agite bien, on verse de nouveau dans le ballon la moitié de la liqueur pour laver encore, on remet dans le flacon, on mélange et on garde pour l'usage. Avant de prendre de ce liquide, il faut avoir la précaution d'agiter chaque fois, parce qu'il se forme dans l'espace vide des vapeurs aqueuses qui se condensent sur les parois en eau pure qui, sans la précaution que nous recommandons, se mélangerait avec la première portion versée : il en résulterait que celle-ci serait affaiblie, et que le liquide restant se concentrerait toujours un peu.

Préparation de l'acide chlorhydrique normal. — On mélange dans un flacon 900 CC. d'eau et 180 CC. d'acide chlorhydrique pur ordinaire de densité 1,12 = 24 pour 100 d'acide anhydre : on mesure exactement avec la burette à pince deux essais de 10 ou 20 CC., et on dose la quantité d'acide d'après le § 141. I. a. Si les résultats sont d'accord, on prend la moyenne et on calcule combien il faut ajouter d'eau à 1000 CC. de la solution acide encore trop forte, pour la transformer en acide normal. Supposons que 20 CC. contiennent 0,810 grammes de HCl, dans 1000 CC. il y en aura 40,5 ; par conséquent d'après la proportion : 1000 : 36,46 = x : 40,5, on trouvera $x = 1110,8$, c'est-à-dire qu'à 1000 CC. de l'acide trop fort il faudra ajouter 110,8 CC. d'eau. On opérera alors comme pour l'acide sulfurique normal.

Préparation de l'acide oxalique normal. — Il faut avant tout se procurer de l'acide oxalique parfaitement pur et exempt de toute trace

d'oxalate acide de potasse. Suivant les remarques de *Reischauer* (*), le procédé de purification proposé par *F. Mohr* (page 105) ne suffit pas si l'acide contient de la potasse ; il vaut mieux prendre de l'acide préparé en oxydant du sucre ou de l'amidon avec de l'acide azotique pur, et purifié par plusieurs cristallisations. Il faut qu'en calcinant un essai dans une capsule de platine, il disparaisse sans laisser de résidu. On peut prendre l'acide avec son eau de cristallisation, par conséquent H_2O , $\text{C}^2\text{O}^3 + 2\text{Aq}$ (p. 105) : ou bien suivant le conseil de *O. L. Erdmann*, on le sèche à 100 degrés, et on le transforme ainsi en hydrate anhydre (H_2O , C^2O^3) : ce dernier procédé n'est pas, il est vrai, aussi commode, mais il est plus certain si l'on a la précaution de pousser la dessiccation jusqu'à ce que le poids soit constant. Dans le premier cas, on pèse exactement 63 grammes, dans le second seulement 45, on les introduit dans le ballon jaugé d'un litre, on ajoute de l'eau, on dissout en agitant, on étend d'eau à la température moyenne, en remplissant jusqu'au trait de jauge, on agite pour mélanger et on conserve à l'abri des rayons directs du soleil (**). Il faut avoir soin aussi de secouer le flacon avant de faire usage du liquidé.

En principe, ce moyen de préparer l'acide normal paraît le plus simple, mais dans l'application la nécessité de préparer l'acide pur et de le bien dessécher, offre des difficultés qui me semblent bien plus grandes que le travail insignifiant qu'exige la préparation de l'acide chlorhydrique normal.

β. Comme *solution alcaline* on fait usage d'une lessive de soude dont 1 volume neutralise exactement 1 volume d'acide normal (***) , et cela de telle sorte qu'en les mélangeant, la dernière goutte de soude ramène au bleu la dissolution acide faiblement rougie par le tournesol. C'est cette lessive de soude que nous appelons la soude normale : 1000 CC. de cette liqueur neutralisent 1 équivalent ($\text{H} = 1$) évalué en grammes de chaque acide monobasique.

Pour préparer la soude normale, on étend une lessive de soude caustique, exempte d'acide sulfurique et récemment préparée, en ajoutant de l'eau jusqu'à ce que la densité soit environ 1,05, ce qui correspond à 5,6 pour 100 de soude.

Si l'on veut éviter l'emploi de l'aréomètre, on étend d'abord d'eau dans une expérience grossière préliminaire, de façon que pour neutraliser 10 CC. d'acide normal 9 CC. à 9,5 CC. de lessive de soude suffisent. — Cela fait, pour enlever l'acide carbonique au peu de carbonate de soude qui reste dans la lessive, on la chauffe à l'ébullition, on y verse un peu de lait de chaux et, quand le liquide n'est plus trop chaud,

(*) *Dingler Journ.*, CLXVII, 47.

(**) *Wittstein. Zeitschrift f. analyt. Chem.*, II, 496.

(***) La soude a l'inconvénient d'attaquer souvent les burettes dans lesquelles on la conserve quelque temps ; on peut la remplacer par la lessive de potasse.

on le verse dans un flacon où on laisse déposer. On ferme avec un bouchon traversé par un tube rempli de chaux sodée (*voir plus bas*). Après dépôt complet, on soutire le liquide clair avec un siphon dans un autre flacon. Lorsqu'on possède, soit d'une façon soit d'une autre, une dissolution de soude caustique limpide et sans acide carbonique, on verse 50 CC. d'acide normal dans un vase à précipité, on colore faiblement en rouge avec de la teinture de tournesol(*) et on fait

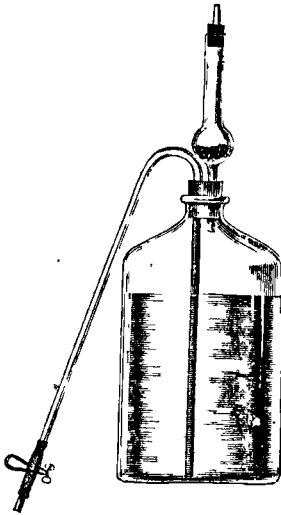


Fig. 166.

couler d'une burette à pince la lessive de soude jusqu'à ce que la couleur rouge devienne à peine bleue et que la liqueur ne change ni le papier de tournesol rougi, ni le papier de tournesol bleu. On étend ensuite d'eau de façon que les liqueurs s'équivalent. Supposons que pour 50 CC. d'acide normal il ait fallu 27 CC. de soude, il faut à ces 27 CC. ajouter 5 CC. d'eau; donc pour 1000 il en faudra 111,1. Nous avons dit, à propos de l'acide sulfurique normal, comment il faudra faire cette addition. Suivant les recommandations de *F. Mohr*, on fermera le flacon, dans lequel on conserve la soude, avec un bouchon traversé par un tube à boule de la forme des tubes à chlorure de calcium; on le remplira d'un mélange intime de chaux et de sulfate de soude, ou de chaux sodée, et on le fermera en haut par un bouchon portant un petit tube ouvert aux deux bouts (*fig. 166*). — Outre la soude normale on peut préparer encore une autre lessive 5 fois ou 10 fois plus étendue. Le moyen le plus simple pour faire la dernière, c'est de verser dans un flacon de 500 CC. 50 CC. de la lessive normale, mesurés exactement avec une pipette, puis d'achever de remplir jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée, d'agiter et de mêler intimement.

bb. Essai de l'exactitude des liqueurs normales.

Bien que les liqueurs normales acides et alcalines dussent être exactes

(*) Comme la teinture de tournesol est souvent si alcaline qu'il faut une quantité notable d'acide pour la rougir, il faut nécessairement neutraliser d'abord par un acide cet excès d'alcali, de façon qu'en étendant d'eau on ait un liquide violet que la moindre trace d'acide rendra rouge et que le moins possible d'alcali ramènera au rose (191-2).

si l'on a opéré avec soin, il reste cependant, avant de les employer, à s'assurer que réellement elles sont bien équivalentes et correspondent exactement aux quantités supposées. On commence donc par essayer d'abord si un volume d'acide neutralise bien exactement un volume égal de base. Puis on pèse deux portions égales de carbonate de soude chimiquement pur, déshydraté au rouge faible. Il vaut mieux mettre le sel desséché dans un petit tube bien sec qu'on peut fermer : on pèse le tout, on fait tomber dans un vase convenable une portion de sel, on ferme et on pèse de nouveau. Ces essais, qui seront de 1 à 1,5 gramme, sont mis dans un ballon de 300 à 400 CC.; on les dissout dans 100 à 150 CC. d'eau, on chauffe, on colore légèrement en bleu avec du tournesol et on y verse, à l'aide d'une burette remplie jusqu'au zéro, de l'acide normal par petites portions et en agitant fréquemment, jusqu'à ce que la couleur soit violet rougeâtre. On chauffe et on maintient quelque temps à l'ébullition légère. A mesure que l'acide carbonique se dégagera, le liquide redeviendra bleu peu à peu. On verse de nouvel acide normal jusqu'à la couleur pelure d'oignon, on fait bouillir quelques minutes et on ajoute, à l'aide d'une burette également remplie jusqu'au zéro, de la lessive de soude jusqu'à l'apparition de la couleur bleue. Au bout de quelques minutes on fait la lecture sur les deux burettes, on retranche les centimètres cubes de lessive de soude de ceux d'acide et on a ainsi la quantité exacte d'acide correspondant au poids de carbonate de soude employé. En posant la proportion :

1000 : 53 (équiv. de Na_2CO_3) = les centimètres cubes d'acide employés : x , la valeur de x donnera la quantité de carbonate de soude qu'a dû neutraliser l'acide, quantité qui devra être égale à celle réellement employée. Des différences de 1 à 3 milligrammes restent dans les limites des erreurs de l'expérience. — Il est bon de faire un nouvel essai.

Au lieu de carbonate de soude on peut très-bien faire usage de spath d'Islande pur. On le broie, on le sèche à 100°, on en prend deux essais de 1 à 1,5 gramme. Sur un d'eux on fait couler de l'acide chlorhydrique normal à l'aide d'une burette remplie jusqu'à zéro, de façon à tout dissoudre. On peut favoriser les réactions en chauffant un peu : cependant il ne faut pas trop élever la température, car une portion de l'excès d'acide pourrait s'en aller à l'état gazeux. La dissolution faite on ajoute du tournesol de façon que le liquide soit faiblement rougeâtre, puis avec la burette, remplie de soude jusqu'au zéro, on verse de l'alcali de façon qu'il y ait encore un léger excès d'acide libre. On fait alors partir l'acide carbonique en maintenant quelques minutes à l'ébullition et on achève d'amener la couleur bleue avec de la soude. Après avoir retranché la soude de l'acide, on fait le même calcul que plus haut.

Les mêmes essais, au lieu de servir à contrôler les liqueurs nor-

males déjà faites, peuvent être appliqués à déterminer la richesse réelle d'un acide trop fort, pour l'étendre ensuite au titre normal. On commence d'abord par comparer l'acide trop fort à une lessive alcaline aussi trop forte et si l'on ne recule pas devant un petit calcul, on peut les rendre tous deux équivalents. Un exemple rendra la chose très-claire. Supposons que pour 20 CC. d'un acide il ait fallu 19 CC. d'une solution de soude et que pour 1,5 gramme de carbonate de soude on ait employé 29 CC. d'acide et 1,5 CC. de soude; ces derniers correspondent à 1,58 CC. d'acide, d'après la proportion :

$$19 : 20 = 1,5 : x. \quad x = 1,58.$$

Donc pour neutraliser 1,5 gramme de carbonate de soude, il faut 29 — 1,58 — 27,42 CC. d'acide. Puis la proportion :

$$1,5 : 27,42 = 55 \text{ (équiv. de NaO,CO}^2\text{)} : x \quad x = 968,8$$

nous apprend que 968,8 CC. de notre acide neutralisent 55 ou 1 équivalent de carbonate de soude. Or comme dans l'acide normal il faut 1000 CC. pour produire cet effet, il faudra, avec les 968,8 CC., faire un litre en ajoutant 31,2 d'eau, ou bien pour que l'expérience soit plus facile il faudra additionner 1000 CC. de l'acide de 32,2 CC. d'eau.

cc. Opération pratique d'un essai.

Comme 1000 CC. 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 50 CC. 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^{gr},5 d'un acide acétique aqueux il ait fallu 25 CC. de soude normale pour la neutralisation complète, combien renferme-t-il d'acide monohydraté pour 100? L'égalité :

$$1000 : 60 \text{ (équiv. de C}^4\text{H}^4\text{O}^4\text{)} = 25 : x, \quad x = 1,5$$

fait savoir que le poids essayé contient 1^{gr},5 d'acide monohydraté. Pour avoir la proportion en centièmes, il n'y aura qu'à poser :

$$4,5 : 1,5 = 100 : x \quad x = 53,33...$$

Au lieu de ces deux calculs, on peut faire le raisonnement suivant :

Pour 4^{gr},5 d'acide acétique il a fallu 25 CC. de soude normale, com-

bien 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 donne immédiatement la quantité en centièmes, car 100 CC. 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 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 Eq. en gr.	1/20 Eq. en gr.
Acide sulfurique anhydre.	4,0	2,00
» » monohydraté.	4,9	2,45
Acide azotique anhydre.	5,4	2,70
Acide azotique monohydraté.	6,3	5,15
Acide chlorhydrique.	3,646	1,823
Acide oxalique anhydre.	5,6	1,8
Acide oxalique cristallisé.	6,3	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 CC., on ajoute de l'eau avec précaution (avec l'acide sulfurique concentré il faut peser l'acide dans le ballon taré, 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 on prend chaque fois avec la pipette soit 100, soit 50 CC. suivant qu'on doit opérer sur $1/10$ ou sur $1/20$ d'équivalent.

dd. Modification dans la marche précédente.

a. 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 CC. de la lessive alcaline correspondent à 10 CC. d'acide sulfurique normal, c'est-à-dire à $1/100$ d'équivalent ou $0^{\text{r}},4$ d'acide sulfurique, ces 18,5 CC. de soude neutralisent également $1/100$ d'équivalent de tout autre acide, par exemple $0^{\text{r}},6$ d'acide acétique monohydraté. Si donc pour 10 grammes de vinaigre il a fallu 12 CC. de cette lessive, nous aurons la quantité d'acide acétique anhydre par la proportion :

$$18,5 \text{ CC.} : 0,6 = 12 \text{ CC.} : x \quad x = 0,389$$

et la richesse en centième sera donnée par l'égalité :

$$10 : 0,389 = 100 : x \quad x = 3,89.$$

β. 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 CC. d'eau à 1000 CC. de soude normale, ces 1020 CC. de soude satureront 51 grammes (1 équivalent) d'acide acétique anhydre; 1000 CC. correspondront donc à 50 grammes. — Si donc à 10 grammes de vinaigre (ou à 10 CC., 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.

γ. 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 trempé 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 l'era connaître la fin de l'analyse et on retranchera les centimètres cubes qu'il faudra, dans ce cas, de ceux qu'on aura trouvés dans l'analyse réelle.

δ. Au lieu de tournesol on peut faire usage de plusieurs autres matières colorantes pour reconnaître le point où l'alcali commence à dominer dans la saturation des acides. La teinture de cochenille et celle de campêche remplissent parfaitement ce but. La première a été ap-

pliquée aux recherches acidimétriques et alcalimétriques par *C. Luckow*, la dernière par *Pohl* et *Wildenstein*. La *teinture de cochenille* (*) a une couleur rouge rubis foncé, qui par addition successive d'eau pure passe peu à peu à l'orangé, puis au jaune orangé : en présence des plus faibles quantités d'alcali libre ou carbonaté, aussi bien que des carbonates alcalino-terreux libres ou dissous, le liquide prend une teinte rouge carmin ou rouge carmin violacé. Les acides forts ramèneront la coloration jaune. La *teinture de cochenille* est préférable quand dans le dosage d'un acide libre il y a de l'acide carbonique en jeu, qu'il soit tel quel dans le liquide ou qu'il soit peu à peu dégagé par la lessive de soude. Tandis que la présence de l'acide carbonique dans le liquide rend difficile de reconnaître avec le tournesol le moment où une trace d'alcali domine, rien de pareil n'arrive avec la cochenille, dont la matière colorante active est un acide, l'acide carminique. — En présence des sels de fer, même en petite quantité, il ne faut pas faire usage de la *teinture de cochenille*.

La *teinture de bois de campêche* (**) a une couleur rouge jaunâtre : quand on l'étend de beaucoup d'eau elle devient jaune citron et reste telle avec les acides étendus. Si on sature avec un alcali, aussitôt que celui-ci domine un tant soit peu, le liquide prend une belle teinte rouge foncé. La passage est très-caractéristique. Mais on ne peut plus employer ce réactif en présence des oxydes des métaux lourds, même en très-faibles proportions (peroxyde de fer, oxyde de cuivre, oxyde de plomb, oxyde d'étain, oxyde d'antimoine, etc.).

ee. Application du principe acidimétrique au dosage des acides combinés.

La méthode acidimétrique peut s'appliquer souvent au dosage des acides en combinaison, surtout quand la base peut être précipitée complètement et pure par la soude (ou le carbonate de soude). C'est ainsi, par exemple, qu'on pourra déterminer la proportion d'acide acétique dans les mordants de fer, les verts-de-gris, etc. On précipite avec un excès mesuré de lessive normale de soude (ou de carbonate de force connue), on fait bouillir, on filtre, on lave, on concentre le liquide filtré, on ajoute de l'acide normal jusqu'à réaction acide, on fait bouillir

(*) Pour préparer cette teinture, on fait digérer à la température ordinaire 5 gr. de bonne cochenille en poudre avec 1/4 de litre d'un mélange de 3 à 4 vol. d'eau distillée et 1 vol. d'alcool, on remue fréquemment et on filtre à travers du papier de Suède. On peut conserver la teinture dans des flacons bouchés.

(**) Pour préparer cette teinture on fend en deux un morceau de bois de campêche qui ne présente pas de fentes, on enlève au rabot, sur les faces intérieures de fins copeaux qu'on fait bouillir avec de l'eau distillée, puis on mélange 1 vol. de la décoction concentrée avec 1 à 2 vol. d'esprit-de-vin. Il faut la conserver à l'abri de la lumière.

pour chasser l'acide carbonique que la lessive de soude peut avoir absorbé pendant l'évaporation et on ramène le liquide au bleu avec la soude normale. En retranchant de la quantité totale de soude, celle d'acide normal, on a la quantité de soude qui a servi à neutraliser les acides (aussi bien libres que combinés) qui se trouvaient dans la substance essayée. Naturellement on ne pourra opérer ainsi qu'autant que la soude ne précipitera pas de sels basiques.

ff. Application de la méthode acidimétrique au dosage des alcalis.

Stolba (*) a fondé un procédé de dosage volumétrique des fluosiliciures alcalins en s'appuyant sur ces faits que le fluosiliciure de potassium et celui de sodium ont une réaction acide, et que si on ajoute de potasse ou de la soude il se dépose de la silice et il se forme un fluorure alcalin dont la réaction est neutre. L'équation suivante rend compte de la décomposition : $\text{KF1, SiF1}^2 + 2\text{KO} = 3.\text{KF1} + \text{SiO}^2$. Chaque centimètre cube de la lessive de potasse ou de soude normale correspond dès lors à 0^{sr},05505 de fluosiliciure de potassium ou 0^{sr},0470 de fluosiliciure de sodium. Pour opérer, on ajoute de 200 à 300 CC. d'eau à environ 0^{sr},5 du fluosiliciure pesé, on chauffe à l'ébullition et on verse la lessive de soude jusqu'à ce que la réaction neutre se produise et persiste après l'ébullition prolongée. Si l'on a mis trop de soude, on ajoute 1 CC. d'acide normal et on revient avec précaution avec la lessive normale alcaline. — Les résultats cités par l'auteur sont très-satisfaisants.

*Modification de la méthode acidimétrique ordinaire (suivant Kieser) (**).*

§ 216.

Au lieu de titrer l'acide libre avec une lessivé de soude d'une force connue et de reconnaître le point de neutralité avec de la teinture de tournesol, on peut employer une dissolution ammoniacale d'oxyde de cuivre et reconnaître la fin de l'opération au trouble qui se produit quand tout l'acide libre est neutralisé. Pour préparer la dissolution de cuivre, on ajoute à une solution aqueuse de sulfate de cuivre juste assez d'ammoniaque pour redissoudre le précipité de sel basique formé d'abord. Après avoir fixé la valeur de cette liqueur avec l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique normal (mais non pas l'acide oxalique), on peut l'employer pour doser tout autre acide fort (excepté l'acide oxalique), à la condition que les liquides seront limpides. Comme le pré-

(*) *Journ. f. prakt. Chem.* LXXXIX, 129.
 (**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.* XCIII, 386.

cipité qui indique la fin de la réaction n'est pas insoluble dans le sel ammoniacal formé et ne peut dès lors se produire que quand la liqueur en sera saturée, qu'en outre cette saturation dépend du degré de concentration, de la présence d'autres sels et de la nature de ces sels, surtout des sels ammoniacaux, il s'en suit que cette méthode manque de rigueur au point de vue purement scientifique, mais elle n'en est pas moins très-applicable aux usages industriels, pour lesquels on peut la recommander. Elle est surtout fort utile dans les cas où en présence de beaucoup d'acide libre se trouve un sel neutre mais à réaction acide, par exemple, pour doser l'acide sulfurique dans les eaux mères des vitriols bleus ou blancs. — Il est bon de reprendre le titre de la solution ammoniacale avant de s'en servir.

C. DOSAGE D'UN ACIDE LIBRE PAR LE POIDS D'ACIDE CARBONIQUE ÉLIMINÉ
DU BICARBONATE DE SOUDE.

§ 217.

Dans un petit ballon A (*fig. 167*) on pèse un poids quelconque de l'acide à essayer, on ajoute de l'eau dans le cas où il est concentré, de façon que le liquide remplisse environ le tiers du ballon, on remplit de bicarbonate de soude ou de potasse un petit tube de verre en y tassant le sel (celui-ci peut contenir du chlorure de sodium, des sulfates, etc., mais pas de carbonate neutre alcalin, et il en faut évidemment prendre une quantité suffisante pour saturer le poids d'acide sur lequel on opère) : au moyen d'un fil passé entre le bouchon et le goulot du ballon A on suspend le tube dans ce ballon et on fait sur la balance la tare de l'appareil, qui est du reste disposé comme celui de la page 361. En desserrant un peu le bouchon on laisse tomber le

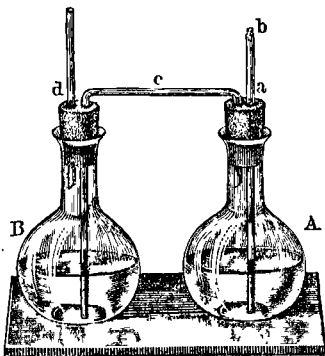
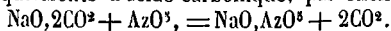


Fig. 167.

tube dans l'acide et aussitôt on referme hermétiquement. — Il se fait un dégagement d'acide carbonique, d'abord rapide, puis plus lent et qui cesse peu à peu. Arrivé à ce point on place le ballon A dans de l'eau assez chaude pour qu'on y puisse plonger les doigts sans se brûler (environ 50° à 55°). Quand le nouveau dégagement de gaz a cessé, on soulève un peu le petit bouchon en cire *b* du tube *a*, on retire le bal-

lon de l'eau chaude et on aspire en *d* avec un tube en caoutchouc, jusqu'à ce qu'on ait remplacé par de l'air tout le gaz acide carbonique qui remplit l'appareil. Après refroidissement on reporte sur la balance et on rétablit l'équilibre avec des poids. Ceux-ci représentent le poids d'acide carbonique expulsé. — A chaque équivalent d'acide essayé correspondent 2 équivalents d'acide carbonique, par exemple :



Les résultats sont satisfaisants. Quand on le peut, on prendra une quantité d'acide qui puisse chasser 1 à 2 grammes d'acide carbonique. Cette méthode est surtout avantageuse quand la couleur du liquide ne permet pas de saisir facilement la réaction du tournesol. Au lieu de conclure l'acide carbonique par la perte de poids, on pourra le doser par la méthode *e* de la page 565.

2. Dosage dans une substance des alcalis ou des carbonates alcalins libres (alcalimétrie).

A. DOSAGE DE LA POTASSE, DE LA SOUDE OU DE L'AMMONIAQUE D'APRÈS LE POIDS SPÉCIFIQUE DES DISSOLUTIONS.

§ 218.

Si l'on a une dissolution aqueuse pure de potasse, de soude ou d'ammoniaque, sa densité peut faire connaître sa richesse en alcali.

TABLE I

PROPORTION DE POTASSE ANHYDRE DANS DES LESSIVES DE POTASSE DE DENSITÉS DIFFÉRENTES.

D'APRÈS DALTON		D'APRÈS TÜNNERMANN (A 15° C.)			
POIDS SPÉCIFIQUE	POTASSE POUR 100	POIDS SPÉCIFIQUE	POTASSE POUR 100	POIDS SPÉCIFIQUE	POTASSE POUR 100
1,68	51,2	1,5500	28,290	1,1457	14,145
1,60	47,7	1,5151	27,158	1,1508	15,015
1,52	42,9	1,2966	26,027	1,1182	11,882
1,47	59,9	1,2805	24,895	1,1059	10,750
1,44	56,8	1,2648	25,704	1,0958	9,619
1,42	54,4	1,2495	22,652	1,0819	8,487
1,59	52,4	1,2542	21,500	1,0705	7,555
1,56	29,4	1,2268	20,955	1,0589	6,224
1,52	24,5	1,2122	19,805	1,0478	5,002
1,28	25,4	1,1979	18,671	1,0569	5,961
1,25	19,5	1,1859	17,540	1,0260	2,829
1,19	16,2	1,1702	16,408	1,0155	1,697
1,15	15,0	1,1568	15,277	1,0050	0,5658
1,11	9,5				
1,05	4,7				

TABLE II

PROPORTION DE SOUDE ANHYDRE DANS DES LESSIVES DE SOUDE
DE DENSITÉS DIFFÉRENTES.

D'APRÈS DALTON		D'APRÈS TUNNERMANN (A 15°.)					
POIDS SPÉCIFIQUE	SOUDE POUR 100	POIDS SPÉCIFIQUE	SOUDE POUR 100	POIDS SPÉCIFIQUE	SOUDE POUR 100	POIDS SPÉCIFIQUE	SOUDE POUR 100
2,00	77,8	1,4285	50,220	1,2982	20,550	1,4528	10,275
1,85	65,6	1,4195	29,616	1,2912	19,945	1,4428	9,670
1,72	55,8	1,4104	29,011	1,2843	19,541	1,4550	9,066
1,65	46,6	1,4011	28,407	1,2775	18,750	1,4255	8,462
1,56	41,2	1,5925	27,802	1,2708	18,152	1,4157	7,857
1,50	36,8	1,5856	27,200	1,2642	17,528	1,4042	7,255
1,47	34,0	1,5751	26,594	1,2578	16,925	1,0948	6,648
1,44	31,0	1,5668	25,989	1,2515	16,519	1,0855	6,044
1,40	29,0	1,5586	25,385	1,2455	15,714	1,0764	5,440
1,56	26,0	1,5505	24,780	1,2592	15,110	1,0675	4,855
1,52	25,0	1,5426	24,176	1,2280	14,506	1,0587	4,251
1,29	19,0	1,5549	23,572	1,2178	15,901	1,0500	5,624
1,25	16,0	1,5275	22,967	1,2058	15,297	1,0414	5,022
1,18	15,0	1,5198	22,565	1,1948	12,692	1,0550	2,418
1,12	9,0	1,5145	21,894	1,1841	12,088	1,0246	1,815
1,06	4,7	1,5125	21,758	1,1754	11,484	1,0165	1,209
		1,5055	21,154	1,1650	10,879	1,0081	0,604

TABLE III

PROPORTION D'AMMONIAQUE ANHYDRE (AzH^5) DANS LA SOLUTION AQUEUSE
D'AMMONIAQUE SUIVANT LA DENSITÉ (A 16°.), D'APRÈS OTTO.

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	9,575	0,9707	7,000
0,9551	11,625	0,9621	9,250	0,9711	6,875
0,9556	11,500	0,9626	9,125	0,9716	6,750
0,9540	11,575	0,9651	9,000	0,9721	6,625
0,9545	11,250	0,9656	8,875	0,9726	6,500
0,9550	11,125	0,9641	8,750	0,9750	6,575
0,9555	11,000	0,9645	8,625	0,9755	6,250
0,9556	10,950	0,9650	8,500	0,9740	6,125
0,9559	10,875	0,9654	8,575	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	10,575	0,9675	7,875	0,9764	5,500
0,9585	10,250	0,9678	7,750	0,9768	5,575
0,9588	10,125	0,9685	7,625	0,9775	5,250
0,9595	10,000	0,9688	7,500	0,9778	5,125
0,9597	9,875	0,9692	7,575	0,9785	5,000
0,9602	9,750				

B. DOSAGE DANS LES POTASSES ET LES SOUDES DE LA TOTALITÉ DES CARBONATES ALCALINS ET DES ALCALIS CAUSTIQUES.

On sait que la potasse est un mélange de carbonate de potasse et la soude un mélange de carbonate de soude avec d'autres sels. La valeur commerciale de ces produits dépend de leur richesse en alcalis carbonatés (ou caustiques) : on ne tient pas compte, en général, des sels étrangers. — Comme la proportion de ces derniers est très-variable, on voit par là qu'on ne pourra établir exactement la valeur d'une potasse ou d'une soude que quand on connaîtra la proportion d'alcali carbonaté (ou caustique) qu'elle renferme.

Je donne, dans ce qui suit, deux procédés alcalimétriques différents quant au principe sur lequel ils reposent ; dans l'un on emploie des liqueurs titrées, et dans l'autre on opère par pesées. Tous deux donnent de bons résultats ; toutefois comme le premier est plus commode et conduit plus rapidement au but, on l'emploie plus fréquemment. S'il s'agit de déterminer séparément les alcalis caustiques et les alcalis carbonatés, on pourra combiner les deux méthodes, comme nous le verrons au § 222.

I. Méthodes volumétriques (par saturation).

Procédé de *Descroixilles* et de *Gay-Lussac*, un peu modifié.

§ 219.

Le principe de cette méthode, qu'on applique surtout dans les fabriques, est le même que celui indiqué au § 215 pour l'acidimétrie, ou plutôt il en est la réciproque, c'est-à-dire que si on connaît la quantité d'un acide titré qu'il faut pour saturer un carbonate alcalin ou un alcali caustique, on peut en déduire le poids de ces derniers.

On n'a besoin que d'un *seul* liquide titré, l'acide sulfurique normal.

On le prépare presque toujours de façon que 50 CC. saturent 5 gr. de carbonate de soude pur anhydre.

Voici comment on fait cette préparation :

a. On mélange 60 grammes (pesés approximativement) d'acide sulfurique anglais concentré avec 500 CC. d'eau, ou 120 grammes avec 1 litre et on laisse refroidir.

b. On pèse exactement 5 grammes de carbonate de soude pur anhydre que l'on met dans un ballon, on dissout avec environ 200 CC. d'eau et on colore la dissolution en bleu avec un volume mesuré (1 à 2 CC.) de teinture violette de tournesol (*voir* la préparation à la remarque de la page 716).

N. B. Ce qui précède est bon dans le cas où l'on n'a pas à sa disposition une bonne balance. Mais dans les laboratoires de chimie, il vaut mieux calciner au rouge dans un creuset de platine 4^{gr},5 à 5 grammes de carbonate de soude pur, faire dessécher sous l'exsiccateur, puis peser exactement le creuset. On jette le contenu dans le ballon et on pèse de nouveau le creuset, ce qui donne exactement le poids de carbonate. Cette méthode est plus facile et plus prompte pour un chimiste habitué à se servir d'une balance de précision et elle donne des résultats bien plus exacts parce que la pesée se fait dans le creuset fermé. S'il faut prendre plusieurs essais, les uns après les autres, on met le sel calciné, encore chaud, dans un petit tube fermé, on pèse, on fait tomber une première portion du sel dans le vase à analyse, on pèse de nouveau et ainsi de suite. — On pèsera de même les potasses ou les sodes à essayer.

c. On remplit jusqu'au zéro une burette d'environ 50 CC. avec l'acide étendu froid et on le fait couler dans la solution de soude, goutte à goutte, jusqu'à ce qu'on ait atteint le point de saturation (*voir plus bas*). — On fera bien de faire deux fois cet essai. — Si l'on n'avait pas opéré sur 5 grammes de carbonate de soude, on ramènerait les résultats trouvés à ce poids par un calcul simple.

d. On étend ensuite l'acide préparé avec de l'eau, de façon que 50 CC. correspondent juste à 5 grammes de carbonate de soude. Si pour 5 grammes on avait usé 40 CC. d'acide, il faudrait à 40 volumes d'acide ajouter 10 CC. d'eau. On fait ce mélange comme il a été dit à la page 714. Je recommande expressément d'essayer de nouveau l'acide préparé, comme je l'ai indiqué plus haut.

On garde l'acide titré dans un flacon bien bouché et on agite chaque fois avant d'en faire usage (page 714). Il peut servir pour les sodes, les potasses et les alcalis caustiques et il donne immédiatement par le nombre des *demi-centimètres cubes* la quantité pour 100 d'alcali caustique ou carbonaté, si on prend un poids de l'essai équivalent à 5 grammes de carbonate de soude.

Ces quantités sont données par le tableau suivant :

50 CC. d'acide normal saturent	5,000 gr.	de carbonate de soude ;
50 CC. " " "	2,925 "	de soude ;
50 CC. " " "	6,519 "	de carbonate de potasse ;
50 CC. " " "	4,445 "	de potasse ;

Si donc on prend 6,519 gr. d'une potasse du commerce, les *demi-centimètres cubes* d'acide nécessaires pour les saturer donnent la proportion pour 100 de carbonate de potasse pur : avec 4,445 gr. on aura la quantité pour 100 de potasse caustique anhydre, etc.

Si les substances qu'on essaye sont pures en alcalis carbonatés ou

caustiques, on prend un multiple des nombres précédents, par exemple, 2, 3, 4 fois, et on divise par ces facteurs les nombres de demi-centimètres cubes trouvés.

Il nous reste maintenant à faire quelques remarques sur la manière de diriger l'opération.

1. Détermination du point de saturation.

Avec les alcalis caustiques on saisit facilement le moment où il y a neutralisation complète : avec les carbonates c'est un peu plus difficile à cause de l'acide carbonique mis en liberté, qui donne au liquide une couleur rouge vineuse.

a. Après avoir ajouté à la dissolution de soude ou de potasse froide ou chauffée d'avance, assez d'acide normal pour que la teinte soit rouge vineuse, on porte à l'ébullition en agitant fréquemment, ce qui ramène la couleur au bleu par suite du dégagement d'acide carbonique. Dans le liquide presque bouillant on fait tomber encore de l'acide goutte à goutte, on replace sur la lampe et on finit ainsi par atteindre le point exact de saturation ou plus exactement le moment où commence la saturation, ce qu'on reconnaît facilement et exactement à la teinte rouge tirant sur le jaune que prend la liqueur.

b. On peut aussi y arriver, mais moins exactement, sans chauffer : il faut, dans ce cas, que le ballon ne soit pas trop petit. Après chaque addition d'acide par goutte on secoue fortement et on ajoute de l'acide tant que la teinte rouge passe au violet. Lorsqu'on approche de la fin on ne verse l'acide que goutte par goutte et après chaque addition on prend du liquide au bout d'une baguette en verre. On fait un ou plutôt deux traits sur une bandelette de beau papier bleu de tournesol, on fait la lecture sur la burette et on note le résultat entre les deux taches. On continue jusqu'à ce que les taches soient tout à fait rouges. On laisse sécher les bandes de papier et on regarde comme exact le plus petit nombre qui correspond aux taches restées rouges.

Il faut observer exactement la règle d'employer l'acide suivant la même méthode qui a servi à le préparer. — D'après cela, pour titrer immédiatement et directement des alcalis, on ne pourra pas se servir des acides sulfurique, chlorhydrique et azotique normaux préparés d'après le § 215.

2. Dans l'application aux potasses, il faut faire attention à ce qui suit :

Outre la potasse carbonatée (ou caustique), les potasses renferment :

- a. Des sels neutres (sulfate de potasse, chlorure de potassium),
- b. Des sels à l'état d'acidité (silicate, phosphate de potasse),

c. Des *éléments insolubles dans l'eau* (surtout du carbonate, du phosphate et du silicate de chaux).

Les sels énumérés en a. sont sans influence sur les résultats : il n'en est pas de même de ceux indiqués en b. et en c. Les derniers peuvent être éliminés par filtration ; ceux de b. peuvent produire une erreur faible sans doute, mais qu'on ne saurait négliger quand on ne se propose que de mesurer l'alcalinité produite par le carbonate de potasse ou la potasse caustique. Il est vrai qu'au point de vue de la valeur des potasses cela ne constitue pas une erreur réelle pour les usages auxquels on les destine : par exemple, quand on prépare une lessive de potasse caustique en faisant bouillir la dissolution avec la chaux, la potasse unie à l'acide silicique et à l'acide phosphorique est mise en liberté.

Si l'on ne veut pas seulement connaître la proportion totale d'alcali, mais si l'on désire savoir en outre si les matériaux mélangés sont des sels étrangers ou de l'eau, il faudra faire précéder l'essai alcalimétrique d'un dosage de l'eau (221. a.). — Cela s'applique également aux soudes.

3. *Dans l'application de la méthode aux soudes*, il faut, au contraire, considérer les circonstances suivantes :

La soude du commerce préparée par la méthode *Leblanc* renferme, outre le carbonate de soude, le plus souvent ou presque toujours de l'hydrate de soude, du sulfate de soude, du chlorure de sodium, du silicate et de l'aluminate de soude, et assez souvent encore du sulfure de sodium, de l'hyposulfite et du sulfite de soude (*).

Parmi ces substances, les trois dernières rendent l'essai difficile et plus ou moins exact. On reconnaît leur présence aux réactions suivantes :

a. On verse de l'acide sulfurique. L'odeur de l'acide sulhydrique décèle la présence du *sulfure de sodium*. Dans ce cas il y a presque toujours de l'hyposulfite de soude.

b. On colore de l'acide sulfurique étendu avec une goutte de caméléon ou de chromate de potasse et on ajoute de la soude de façon toutefois que l'acide domine toujours. Si la liqueur reste rouge ou jaune rougeâtre, c'est qu'il n'y a ni sulfite ni hyposulfite de soude : mais si la liqueur se décolore ou devient verte, c'est que ces sels existent dans la soude essayée.

c. Pour savoir si d'après la réaction b. c'est du sulfite ou de l'hypo-

(*) Il n'est pas rare d'y trouver du cyanure de sodium, mais toutefois en très-petite quantité.

sulfite, on sursature avec de l'acide chlorhydrique une solution limpide de la soude. Si au bout de quelque temps elle se trouble par suite d'un dépôt de soufre (en répandant en même temps l'odeur de l'acide sulfureux) c'est qu'il y a de l'hyposulfite (peut-être aussi du sulfite). Pour reconnaître le sulfite en présence de l'hyposulfite, voir l'*Analyse qualitative*, page 201.

On peut faire disparaître l'erreur provenant de ces trois combinaisons en calcinant avec du chlorate de potasse une portion de soude pesée, avant d'en faire la saturation. On transforme ainsi en sulfates le sulfure, le sulfite et l'hyposulfite. — Mais quand il y a de l'hyposulfite de soude, cette transformation produit encore une erreur, parce que ce sel, en passant à l'état de sulfate, décompose un équivalent de carbonate de soude.

$[NaO, S^2O^2 + 4O \text{ (fournis par le chlorate)} + NaO, CO^2 = 2(NaO, SO^3) + CO^2]$.

On reconnaît le plus souvent la présence du silicate et de l'aluminate de soude, à ce que déjà la liqueur se trouble par la seule addition de l'acide chlorhydrique. — Si l'on ne veut doser que le carbonate de soude et la soude caustique, la présence de ces deux composés ne produit qu'une légère erreur qu'on peut négliger, mais dont cependant il faudrait tenir compte, voir 2., si l'on avait en vue une analyse plus exacte.

§ 220.

Procédé de Fr. Mohr.

Au lieu de titrer directement les alcalis avec un acide de force connue, on peut aussi, comme Fr. Mohr (*) l'a indiqué le premier, sursaturer tout d'abord avec de l'acide titré, chasser l'acide carbonique par ébullition et enfin doser avec la lessive de soude l'excès d'acide normal.

Cette méthode fournit de très-bons résultats et convient aussi parfaitement aux analyses scientifiques. Il faut pour l'appliquer les liquides énumérés au § 215, savoir : un acide normal et de la soude normale. Chacune de ces liqueurs est dans une burette à pince particulière.

On dissout dans l'eau le carbonate alcalin ou l'alcali caustique, on colore faiblement en bleu avec un volume connu de tournesol. On fait d'abord couler de l'acide normal jusqu'à ce que la couleur devienne violette, on fait bouillir, on ajoute de nouveau de l'acide jusqu'à ce que la couleur soit rouge jaunâtre et on en laisse couler un peu plus, si c'est nécessaire, pour amener le niveau dans la burette à une division entière de centimètres cubes. — L'alcali est maintenant sursaturé; on enlève les dernières traces d'acide carbonique dans le ballon en agitant, en soufflant dans le ballon et enfin en y aspirant de l'air.

(*) *Analyses chimiques* — *Annales de chimie et de physique* — Traduct. de G. Forthomme.

Maintenant on verse de la lessive de soude goutte à goutte jusqu'à ce que la teinte devienne juste bleu clair. Ce point est facile à saisir quand on a bien chassé tout l'acide carbonique et que la coloration par le tournesol est faible : mais autrement il est assez difficile de saisir le point précis de la fin de l'opération parce que le liquide bleu redevient toujours violet au bout de quelque temps.

Si la soude et l'acide sont équivalents, il n'y a qu'à retrancher les centimètres cubes de soude normale des centimètres cubes d'acide normal : le reste donne l'acide neutralisé par l'alcali. Si l'équivalence des liqueurs normales n'existe pas, on doit connaître leur valeur réciproque et un simple calcul conduit au résultat.

Si l'essai des alcalis à titrer pèse $\frac{1}{10}$ d'équivalent ($H = 1$) en grammes, ainsi 5,3 pour la soude, 6,91 pour la potasse, les centimètres cubes d'acide normal donnent immédiatement la quantité pour 100 de carbonate de potasse ou de soude, car 100 CC. d'acide normal renfermant $\frac{1}{10}$ d'équivalent d'acide, neutralisent exactement $\frac{1}{10}$ d'équivalent (100 pour 100) de carbonate alcalin pur. Si on avait pris un poids arbitraire pour l'essai, il y aurait un petit calcul à faire.

Prenons pour exemple le cas le plus employé, celui où les liqueurs normales ne sont pas équivalentes : supposons que 2,2 CC. de soude normale neutralisent 1 CC. d'acide normal et que nous ayons opéré sur 5^{gr},71 de potasse.

On ajoute 48 CC. d'acide normal, puis 4,5 CC. de soude.

La proportion :

$$2,2 : 1 = 4,5 : x \quad x = 1,95$$

fait savoir qu'il y avait 1,95 CC. d'acide en excès : par conséquent 48 — 1,95 = 46,05 CC. ont été employés pour neutraliser la potasse. L'égalité

3,71 : 46,05 = 6,91 ($\frac{1}{10}$ équivalent KO,CO^2 : x $x = 85,77$) indique enfin que la potasse essayée contenait 85,77 pour 100 de carbonate pur.

On s'écarte quelquefois de cette marche, voir à la page 719.

II. Méthode par les pesées, suivant Fresenius et Will (*).

§ 221.

Dans cette méthode on détermine la quantité des carbonates alcalins contenus dans les potasses ou les soudes, d'après la quantité d'acide carbonique qu'elles renferment. — Il faut donc que tout l'alcali, auquel ces substances donnent leur valeur industrielle, soit à l'état de carbo-

(*) *Nouveau procédé pour essayer les potasses, les soudes, les cendres, les acides, les manganèses, au point de vue industriel et commercial, par R. Fresenius et H. Will. 1847.* IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

nate et qu'en outre il n'y ait pas d'autres carbonates. Si ces conditions ne sont pas naturellement remplies, il faut les réaliser tout d'abord.

Le dosage de l'acide carbonique se fait exactement comme il est dit à la page 561 aa. (mais on pourra appliquer tout autre procédé, par exemple celui de la page 565 c.). On ne prend pas les ballons de la figure 69 trop petits : A peut contenir de 70 à 80 grammes d'eau et B de 50 à 60. — Il est bon (mais pas nécessaire) de faire précéder le dosage de l'acide carbonique d'un dosage de l'eau.

1. *Essai des potasses.*

a. Dosage de l'eau.

On pèse 8 à 10 grammes de la potasse à essayer dans une petite capsule en fer ou en platine couverte, on ôte le couvercle, on chauffe lentement jusqu'à ce que toute l'eau soit chassée (jusqu'à ce qu'une lame de verre placée au-dessus du creuset ne se couvre plus de vapeur), on couvre la capsule, on la laisse refroidir sous l'exsiccateur et on pèse de nouveau. La perte de poids donne la quantité d'eau. Si l'on a pesé 10 grammes de potasse, les décigrammes d'eau chassée donnent la quantité d'eau pour 100 de potasse.

b. Dosage de l'acide carbonique.

On pèse 6^{gr},285 du résidu anhydre obtenu en a. et on y dose l'acide carbonique d'après la page 561 aa. — En divisant par 2 le nombre des centigrammes d'acide carbonique chassé, on a, sans faire d'autre calcul, la quantité pour 100 de carbonate de potasse. — Supposons qu'avec 6^{gr},285 de potasse la perte de poids de l'appareil ait été de 1^{gr},80, c'est que la potasse renferme $\frac{180}{2}$ ou 90 pour 100 de carbonate pur. — Si l'on préférerait prendre un poids quelconque pour faire l'essai, il faudrait calculer d'après le résultat trouvé combien auraient perdu 6,285 gr.

Si la potasse contient du carbonate de chaux (ce qui est fort rare), on la dissout dans l'eau, on filtre et on traite suivant b. le liquide filtré. En présence du sulfure de potassium et de la potasse caustique, on opère comme pour la soude (2.) dans les mêmes circonstances.

2. *Essai des sodes.*

En général on les traite comme les potasses. On pèse 4^{gr},817 de résidu anhydre de la dessiccation, si l'on veut avoir de suite la proportion en centièmes de carbonate de soude par la moitié des centigrammes donnant la perte de poids de l'acide carbonique éliminé.

Si une soude contient du sulfure de sodium, du sulfite ou de l'hypo-sulfite de soude, ou du chlorure de sodium en trop grande quantité, ou en neutralisant

Si une soude renferme de la soude caustique, ce qu'on reconnaît à la réaction alcaline de la dissolution après une addition d'un excès de chlorure de baryum, le dosage de l'eau se fait toujours de même, mais avant celui de l'acide carbonique il faut transformer l'alcali caustique en carbonate. Pour cela on pèse 4^{gr},817 du résidu desséché, on le broye avec 5 ou 4 parties de sable fin et pur et environ 1/2 de son poids de carbonate d'ammoniaque en poudre : on place le mélange dans une petite capsule en fer, on lave le mortier avec du sable; on humecte la masse avec autant d'eau qu'elle en peut absorber, on laisse reposer quelque temps, puis on chauffe jusqu'à ce que toute l'eau soit chassée. Le résidu ne contient plus alors trace d'ammoniaque. — Si outre la soude caustique il y avait du sulfure de sodium, au lieu d'humecter la masse avec de l'eau on le ferait avec de l'ammoniaque caustique pour transformer le sesquicarbonate d'ammoniaque en carbonate neutre : autrement il se dégagerait du sulfhydrate d'ammoniaque et une partie du sulfure de sodium se changerait en carbonate.

Après le refroidissement on met dans le ballon A la masse qui se détache très-facilement de la capsule au moyen d'un couteau, on lave la capsule avec un peu d'eau et on achève à la manière ordinaire. Le sable qu'on ajoute a pour effet d'empêcher l'agglomération de la masse et la production de soubresauts pendant l'évaporation : si on négligeait d'en mettre, non-seulement il faudrait surveiller la dessiccation avec soin, mais on aurait du mal à faire passer toute la matière desséchée de la capsule dans le ballon. — La dernière opération est très-facile si avant de mettre le mélange dans la capsule on en couvre le fond avec du sable que l'on humecte et que l'on étale en couche mince; par-dessus on verse du sable sec, dont on jette ensuite l'excès.

§ 222.

Il y a encore deux questions à résoudre et qui ont une certaine importance dans l'essai des potasses et des sodes. La première c'est de déterminer la proportion des alcalis caustiques qui peuvent se trouver avec les carbonates; — la seconde c'est de doser le carbonate de soude en présence du carbonate de potasse.

C. DOSAGE DES ALCALIS CAUSTIQUES QUI PEUVENT SE TROUVER AVEC LES CARBONATES DANS LES POTASSES OU LES SOUDES.

Aussi bien dans certaines potasses que dans beaucoup de sodes, il se trouve avec les carbonates des alcalis caustiques et fréquemment il est nécessaire de doser les derniers : ainsi, pour le fabricant de savon, il n'est pas indifférent du tout de savoir combien on lui livre de soude caustique dans un poids donné. Le moyen le plus simple de résoudre

la question c'est de combiner ensemble la méthode du § 219 ou du § 220 avec celle du § 221, c'est-à-dire qu'après avoir déterminé d'abord par un des premiers procédés la quantité totale d'alcali caustique et carbonaté en centièmes de carbonate de soude ou de potasse, on dose d'après le dernier, naturellement sans traiter préalablement par le carbonate d'ammoniaque, la quantité d'acide carbonique et par suite celle de carbonate réel. La différence des deux dosages fait connaître le carbonate qui correspond à l'alcali caustique. Pour transformer le carbonate de soude en soude caustique anhydre, il faut en multiplier le poids par 0,5849; pour l'avoir en soude hydratée il faudra prendre le facteur 0,7547. Le carbonate de potasse multiplié par 0,6817 donne la potasse anhydre et par 0,8119 la potasse hydratée.

On comprend facilement qu'on pourrait atteindre le même but par la méthode du § 221, en dosant l'acide carbonique d'abord dans un *premier* essai pesé, puis dans un *second* après le traitement préalable par le carbonate d'ammoniaque.

On peut encore y arriver par la méthode simplement volumétrique.

On pèse trois dixièmes d'équivalents de la potasse ou de la soude, ainsi 20^{gr},73 de la potasse ou 15^{gr},9 de la soude, on les dissout dans un ballon jaugé de 300 CC., et rempli jusqu'au trait, on agite, on laisse déposer à l'abri du contact de l'air et on prend deux essais de 100 CC. chacun. Dans l'un on dose d'après le § 220 la quantité totale d'alcali caustique et carbonaté et d'après le nombre des centimètres cubes d'acide normal, on a la proportion en centièmes de carbonate alcalin plus d'alcali libre. On met l'autre portion dans un ballon jaugé de 300 CC., on ajoute 100 CC. d'eau, puis assez d'une dissolution de chlorure de baryum pour qu'il ne se forme plus de précipité, on remplit d'eau jusqu'au trait de jauge, on laisse déposer à l'abri de l'air (*), on prend 100 CC. du liquide clair (dans lequel il y a maintenant une quantité de baryte caustique correspondant à celle de potasse caustique), on ajoute de la teinture de tournesol, puis de l'acide jusqu'à coloration rouge. Maintenant on ramène au bleu avec la soude normale et on a ainsi les centimètres cubes d'acide normal neutralisé par la baryte. On les multiplie par 3 (puisque l'on n'a opéré que sur le tiers du liquide total) et on a la quantité pour 100 d'alcali caustique exprimée en carbonate de potasse ou de soude. En retranchant ce dernier nombre de celui donné par le premier essai, la différence fait connaître la quantité de carbonate de potasse ou de soude qui se trouve tel dans le sel analysé. Pour avoir ensuite les alcalis caustiques, il n'y a plus qu'à multiplier par les facteurs correspondant aux équivalents et que nous avons donnés plus haut.

(*) Si l'on filtrait, on trouverait moins d'alcali caustique qu'il y en a réellement, parce que le papier retient de la baryte caustique. (A. Müller, *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXIII, 784.)

D. DOSAGE DU CARBONATE DE SOUDE EN PRÉSENCE DU CARBONATE DE POTASSE.

Les potasses sont souvent falsifiées avec du carbonate de soude dont le prix est moins élevé et les procédés alcalimétriques que nous venons de décrire ne peuvent pas faire découvrir cette fraude : ils évaluent la soude ajoutée en quantité équivalente de carbonate de potasse. On a proposé beaucoup de procédés pour doser d'une manière simple la quantité de soude que renferme une potasse, mais aucun ne donne de résultats réellement exacts.

On peut, de la façon suivante, arriver au but promptement et encore avec une approximation suffisante. On dissout dans de l'eau 6^{gr},25 de potasse chauffée légèrement au rouge, on filtre dans un ballon d'un quart de litre jaugeé, on verse de l'acide acétique en léger excès, on chauffe jusqu'à ce que l'acide carbonique soit chassé : au liquide encore chaud on ajoute goutte à goutte de l'acétate de plomb juste jusqu'à ce qu'il cesse de se former un précipité de sulfate de plomb, on laisse refroidir, on remplit d'eau jusqu'au trait, on agite, on laisse déposer, on filtre à travers un filtre sec et on verse de nouveau 200 CC. du liquide filtré, correspondant à 5 grammes de potasse, dans un autre ballon d'un quart de litre. On ajoute une dissolution pure d'acide sulfhydrique jusqu'au trait de jauge et on agite. Si l'acétate de plomb a été mis avec précaution, le liquide répand l'odeur de l'hydrogène sulfuré et ne contient plus de plomb ; dans le cas contraire il faudrait faire passer un courant d'acide sulfhydrique. Après le dépôt de sulfure de plomb, on filtre à travers un filtre sec. 50 CC. de ce liquide contiennent maintenant 1 gramme de potasse. On évapore à siccité dans une capsule de platine pesée 50 CC. du liquide après les avoir additionnés d'acide chlorhydrique de densité 1,10, on chauffe après avoir posé le couvercle, on pèse et on a ainsi le poids de chlorure de potassium et de chlorure de sodium que donne 1 gramme de potasse ; on en conclut par l'analyse indirecte la quantité de chaque sel (§ 141. I. b.). Voir le calcul § 200.

5. Application de l'alcalimétrie au dosage des terres alcalines.

§ 223.

Lorsque les terres alcalines sont à l'état pur ou à l'état de carbonate on peut aussi les doser avec l'acide normal. Pour la magnésie on fera usage de l'acide sulfurique normal : pour la baryte, la strontiane ou la chaux on emploiera de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique.

Pour préparer le dernier on prendra d'abord de l'acide azotique pur, étendu, de densité 1,04, puis de la soude normale (ou au moins une lessive de soude dont on connaît exactement la force par rapport à l'acide sulfurique normal ou à l'acide chlorhydrique ou à l'acide oxalique).

Avec une burette on mesure 20 CC. d'acide azotique, que l'on colore en rouge faible avec le tournesol, puis avec une seconde burette on y fait couler de la soude normale jusqu'à coloration bleue. Pour plus d'exactitude on recommence cet essai une seconde fois. Supposons qu'il ait fallu 24 CC. de soude, il faudra à 20 volumes d'acide ajouter 4 volumes d'eau pour en faire de l'acide normal. On opère alors comme pour l'acide sulfurique normal (page 714). — Après avoir ajouté l'eau on agite, on prend 20 CC. et, en les neutralisant avec de la soude, on doit trouver qu'il faut juste 20 CC. de cette dernière. Il est bon aussi d'essayer l'exactitude de l'acide azotique normal, comme il est dit à la page 716.

L'acide azotique normal n'a sur l'acide chlorhydrique que l'avantage de perdre moins facilement de l'acide quand on fait bouillir le liquide. Mais on opère plus exactement en ne chauffant que quand on a presque neutralisé tout l'acide et dans ce cas on n'a pas plus de perte à craindre avec l'acide chlorhydrique.

S'il faut doser une terre alcaline à l'état pur, on en pèse une certaine quantité, on ajoute de l'eau, puis, avec une burette, de l'acide chlorhydrique ou azotique normal jusqu'à ce que toute la terre soit dissoute et que le liquide soit coloré en rouge par le tournesol : on ramène au bleu avec la lessive de soude, on retranche les centimètres cubes de celle-ci de ceux d'acide employés et on pose la proportion : 1000 CC. sont à 76,5 de baryte, — 51,75 de strontiane, — 28 de chaux ou 20 de magnésie, comme les centimètres cubes d'acide normal employés sont à x , x étant le poids cherché de baryte, de strontiane, de chaux ou de magnésie. — Si en ramenant au bleu on versait trop de soude, on ajouterait encore 1 CC. d'acide et on reviendrait avec la lessive de soude.

Si l'on a un carbonate alcalino-terreux, on en chauffe un poids connu dans un ballon avec de l'eau, puis on laisse couler de la burette l'acide normal par petites portions. Quand la substance est dissoute et que l'acide domine, on ajoute un peu de tournesol, puis de la soude normale de façon à ne laisser qu'un léger excès d'acide libre, un demi ou un centimètre cube environ, on chauffe à l'ébullition, on agite, on continue l'ébullition quelques minutes pour chasser tout l'acide carbonique du liquide et du ballon, et on ramène au bleu avec la soude. — Pour le calcul on saura que 1000 CC. d'acide normal correspondent à 98^r,5 de carbonate de baryte, — 73^r,75 de carbonate de strontiane, — 50 gr. de carbonate de chaux ou 42 gr. 1 de carbonate de magnésie.

Pour éviter tout calcul on pèsera de suite soit $1/10$, soit $1/20$ d'équivalent en grammes de la terre alcaline pure ou carbonatée ($\text{II} = 1$) : dans le premier cas la proportion en centièmes est donnée immédiatement par les centimètres cubes, dans le second cas par les demi-centimètres cubes de l'acide normal neutralisé.

4. Analyse des soudes brutes.

§ 224.

L'analyse des soudes brutes, c'est-à-dire de la masse fondue obtenue par le procédé de *Leblanc* n'est pas une question facile à cause de la composition fort complexe de la matière; elle offre toutefois de l'intérêt pour le fabricant de soude en lui indiquant les éléments qui composent la partie soluble dans l'eau et ceux qui forment le résidu insoluble.

I. Si l'on veut seulement savoir la nature des substances qui passent dans la lessive, on pulvérise finement la soude brute, on en met 55 grammes (1 équivalent) dans un ballon jaugé de 1000 CC., on remplit jusqu'à la naissance du col avec de l'eau à 45 ou 50° (*), on ferme bien et on agite vivement et souvent. Au bout de quelques heures, quand le liquide a repris la température ambiante, on remplit d'eau froide jusqu'au trait de jauge, on ferme, on agite encore et on laisse reposer.

En général il y a dans la lessive, avec le carbonate de soude, de l'hydrate de soude, du sulfure de sodium, du sulfite de soude, du sulfate de soude, du chlorure de sodium, du silicate et de l'aluminate de soude.

On se contente souvent de chercher la quantité totale d'acide qui neutralise les combinaisons de soude évaluées en quantité équivalente de carbonate de soude, puis d'autre part on détermine la quantité totale des composés sulfurés qui transforment l'iode en acide iodhydrique ou en iodure métallique. Dans ce cas les essais suivants suffisent :

a. Avec une pipette on prend 50 CC. (correspondant à 2,65 de soude) de la lessive claire et on les titre alcalimétriquement (§ 220.). Comme 2,65 est un demi-dixième d'équivalent, on n'a qu'à doubler les centimètres cubes d'acide pour avoir en centièmes de carbonate de soude, la soude qui a neutralisé l'acide.

b. Dans un ballon on étend avec environ 200 CC. d'eau 50 nouveaux CC. de lessive et on y verse avec précaution de l'acide acétique en agitant jusqu'à ce que le liquide colore à peine en brun le papier de

(*) C'est à cette température que l'on fait les lessives dans les fabriques.

curcuma. On a ainsi de l'acétate et du bicarbonate de soude. On ajoute alors de l'empois clair d'amidon, puis une solution titrée d'iode (page 596. 5.) jusqu'à apparition de la couleur bleue. La quantité d'iode mesure celle de *sulfure de sodium* et de *sulfite de soude*.

Si l'on veut avoir des données plus précises sur la nature des composés qui neutralisent l'acide et que l'iode décompose, il faut, aux essais précédents, ajouter ceux qui suivent.

c. Dans un ballon de 500 CC. on verse 100 CC. de la lessive et du chlorure de baryum tant qu'il se fait un précipité; on remplit avec de l'eau jusqu'au trait de jauge, on ferme, on laisse déposer, on prend 250 CC. du liquide clair, correspondant à 2^{gr},65 de soude, et on les essaye alcalimétriquement (§ 220). Les centimètres cubes d'acide normal multipliés par 2 donnent la soude caustique évaluée en centièmes de carbonate de soude, et si on multiplie le résultat par 0,7547 on aura l'*hydrate de soude*.

d. On met 100 CC. de la lessive dans un ballon de 500 CC.: on y ajoute une dissolution de sulfate de zinc additionnée de lessive de potasse jusqu'à ce que le précipité formé se soit complètement redissous et on verse de cette solution de zinc jusqu'à ce qu'il se soit formé un abondant précipité et que par conséquent tout le soufre du sulfure de sodium ait été précipité. On remplit d'eau jusqu'au trait de jauge, on ferme, on agite, on laisse déposer, on prend 250 CC. du liquide clair (correspondant à 2^{gr},65 de soude), on acidule avec de l'acide acétique, on met un peu d'empois d'amidon et on verse la liqueur titrée d'iode jusqu'à coloration bleue. — La quantité d'iode employée fait connaître la quantité de *sulfite de soude* (1 équivalent d'iode = 127 correspond à 1 équivalent $\text{NaO},\text{SO}^2 = 63$): la différence de l'iode trouvé ici et de celui employé en b. donne le *sulfure de sodium* (1 équivalent d'iode = 127 correspond à 1 équivalent $\text{NaS} = 39$) (*).

e. On évapore à siccité 100 CC. additionnés de salpêtre pur, on chauffe presque à fusion pour transformer le sulfure de sodium et le sulfite de soude en sulfates, on dissout la masse fondue dans l'eau, on filtre dans un ballon ou une éprouvette graduée de 200 CC. et dans 100 CC. (2^{gr},65 de soude) on dose le *chlore* du chlorure de sodium (§ 141. b. a.); dans les autres 100 CC. on détermine l'*acide sulfurique* d'après le § 132. De ce dernier on retranche celui qui correspond au soufre du sulfure de sodium et du sulfite de soude.

f. On acidule 100 CC. avec de l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité, la *silice* se sépare (§ 140. II. a.) et dans le liquide filtré on dose l'*alumine* suivant le § 105. a.

(*) On doserait de même l'hyposulfite de soude en présence du sulfure de sodium.

Pour faire le calcul et établir la composition, on unit l'acide silicique et l'alumine à la soude sous la forme de NaO, SiO_2 et de $\text{NaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$; on calcule la quantité de soude de ces composés ainsi que celle de l'hydrate de soude et du sulfure de sodium qu'on transforme en carbonate de soude, on retranche cette somme de la proportion pour 100 obtenue en *a*. et le reste donne la quantité réelle de carbonate de soude.

Si dans la lessive de soude on voulait avoir seulement la proportion de sulfure de sodium, on pourrait y arriver promptement en suivant le procédé de *Lestelle*. On additionne d'ammoniaque la lessive à essayer, on chauffe à l'ébullition et on laisse couler goutte à goutte une solution ammoniacale d'argent jusqu'à ce que tout le soufre soit précipité. Quand on approche de la fin de l'opération, on filtre un essai, on regarde si la précipitation est complète et on continue jusqu'à ce que l'addition d'une nouvelle quantité de la solution d'argent ne produise qu'un léger trouble. Si l'on a dissous 2^{gr},768 d'argent pur ou 4^{gr},5575 d'azotate d'argent pur dans 1 litre, chaque centimètre cube correspond à 1 milligramme de sulfure de sodium.

II. Si l'on veut aussi analyser la partie insoluble dans l'eau, on fait digérer 26^{gr},5 de soude brute pulvérisée dans un ballon ordinaire d'environ 500 CC., en opérant comme en I. Au bout de quelques heures on décante le liquide clair et froid à travers un filtre à plis dans un ballon de 500 CC. et on lave le résidu avec une petite quantité d'eau froide. On le laisse dans le ballon et on recommence l'opération. Quand l'eau de lavage en contact avec la lessive commence à se troubler, on cesse de laver, on remplit le ballon jusqu'au trait de jauge et on garde le liquide pour le traiter suivant I. On étend le filtre sur une lame de verre, avec la fiole à jet on en fait tomber le contenu dans le ballon qui contient le résidu et ce ballon est alors disposé en *a* dans l'appareil de la figure 168.

b est un tube de sûreté à entonnoir, dont l'entonnoir est réuni au tube à l'aide d'un bout de tube en caoutchouc; *c* et les tubes en *U* *d* et *e* renferment une dissolution saturée et froide d'acétate neutre de cuivre exempt d'acidesulfurique et ils doivent avoir ensemble une capacité de 500 CC. au moins; *f* renferme de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, *g* du chlorure de calcium: *h* est un appareil à potasse de *Geissler* (page 583) qu'on aura pesé; *i* est un tube pesé, rempli de chaux sodée, et à la partie supérieure de la branche par où sort le gaz il y a du chlorure de calcium, enfin *k* est un tube de sûreté non pesé et plein de chaux sodée. L'appareil monté, on remplit l'entonnoir de *b* avec de l'acide chlorhydrique étendu que l'on fait arriver dans *a* en aspirant avec la bouche par le tube *l*. Il se fait aussitôt un vif dégagement de gaz, l'acide sulfhydrique est absorbé en *c* et en *d*: la plupart du temps le liquide de *e* n'est pas précipité, *f* et *g* retiennent la vapeur

d'eau et *h* avec *i* arrêtent l'acide carbonique. On laisse peu à peu arriver de nouvel acide chlorhydrique dans *a* jusqu'à ce que la décomposition du résidu soit achevée. On chauffe alors la plaque en fer sur laquelle reposent les ballons *a* et *e* jusqu'à ce que les liquides commencent à

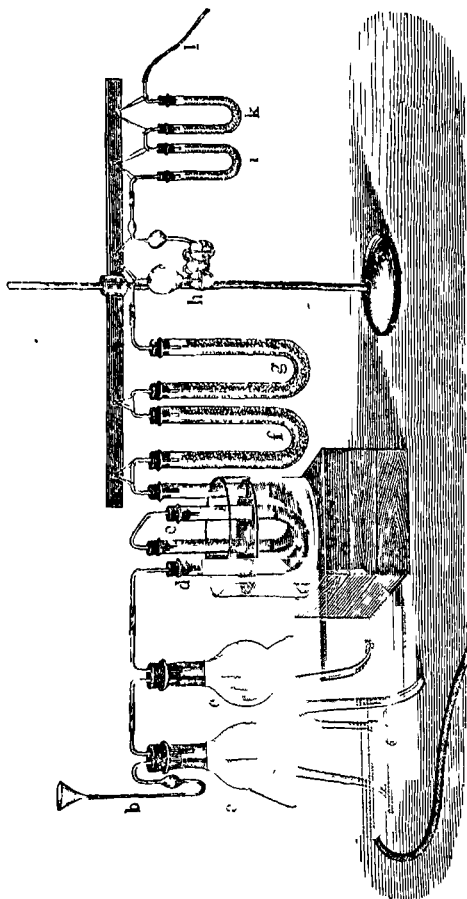


Fig. 168.

bouillir, on enfonce *d* et *e* dans un vase rempli d'eau chaude, on remplace l'entonnoir de *b* par un tube à chaux sodée, on réunit *l* avec un aspirateur et on fait passer dans l'espace *l* 6 litres d'air environ.

Quand tout est refroidi, on pèse *h* et *i*, ce qui donne l'*acide carbonique*, puis on reçoit sur un filtre à plis le sulfure de cuivre précipité, on jette ce filtre avec le précipité non lavé dans un ballon, on en détermine l'oxydation avec de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse (page 414, β.) on étend le liquide pour en faire 1 litre et dans 100 CC. (correspondant à 2^{er},65 de soude) on dose (§ 132) l'acide sulfurique équivalent au *soufre* du résidu.

Il reste à analyser le liquide qui se trouve dans le ballon à décomposition. A travers un filtre pesé on filtre dans le ballon jaugé d'un litre, on lave le résidu, on le sèche à 100° : on obtient ainsi le sable et le charbon : après avoir chauffé au rouge le *sable* reste seul et on a le *charbon* par différence.

On fait 1 litre avec la solution et on mélange intimement.

a. Après avoir ajouté un peu d'acide azotique à 200 CC. (5^{er},3 de soude), on évapore à siccité au bain-marie : l'*acide silicique* se sépare, puis on précipite le peroxyde de fer et l'alumine par l'ammoniaque (§ 161. 4.). Après avoir pesé ces derniers, on les fond avec du bisulfate de potasse : dans la dissolution de la masse fondue on dose le *fer* volumétriquement et on a l'*alumine* par différence. Dans le liquide séparé par filtration du précipité formé par l'ammoniaque, on dose la *chaux*, puis, s'il y en a, la *magnésie*, ainsi que la petite quantité de *soude* qui se trouve toujours dans le résidu (§ 299. 4., page 684).

Pour calculer la composition on unit le fer au soufre sous forme de FeS, le reste du soufre au calcium, l'acide carbonique à la chaux, et de la chaux qui reste, on en combine au sulfure de calcium dans la proportion de l'équivalent de la première pour 3 équivalents du second, savoir 5CaS,CaO. S'il reste un peu de chaux on la regarde comme libre, ainsi que la silice, l'alumine et le peroxyde de fer, car il est difficile de savoir sous quelles formes ces composés se trouvent dans le résidu.

Voici, comme exemple, les résultats d'une analyse de soude brute d'une fabrique de produits chimiques :

Composition de la lessive.	NaO,CO ²	31,982
	NaO,HO.	6,104
	NaO,SiO ²	1,019
	NaO,Al ² O ³	1,080
	Na Cl.	0,288
	Na S.	0,133
	NaO,SO ²	<u>0,216</u>

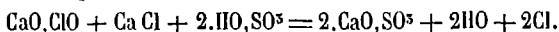
40,822.

Composition du résidu	}	3CaS, CaO.	10,726
		CaO, CO ²	10,254
		Ca O.	0,516
		Fe S.	0,916
		Si O ²	0,577
		Al ² O ³	0,671
		Na O.	0,641
		Charbon	3,528
		Sable.	1,417
		59,026	
		99,848	

5. Chlorométrie.

§ 225.

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 normale 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'en suit 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, ou bien qui méritent d'être mentionnés parce qu'ils se sont implantés dans le commerce. J'aurai occasion, en les décrivant, de faire ressortir leurs avantages ou leurs défauts.

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 grammes 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 pèse 3^{rs},17765.

Par exemple, un chlorure de chaux à 90°, renferme $90 \times 3,17765 = 285^{\text{rs}},986$ de chlore dans 1000 grammes, par conséquent 28,59 pour 100; et un chlorure de chaux qui contient 34,2 pour 100 en poids de chlore marque 107,6 degrés chlorométriques, puisque 1000 grammes donnant 342 grammes de chlore, ceux-ci ont pour volume

$$\frac{342}{3,17765} = 107,6 \text{ litres.}$$

Préparation de la dissolution de chlorure de chaux.

Pour tous les procédés on préparera la dissolution comme il suit :

On pèse 10 grammes 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 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. 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, tandis qu'en opérant comme nous le recommandons, on a trouvé 24,5 pour 100.

1 CC. de cette solution correspond donc à 0^{rs},01 de chlorure de chaux.

A. Méthode de *Gay-Lussac* (un peu modifiée).

§ 226.

Ce procédé, qui était encore en pratique il y a peu de temps dans la plupart des fabriques, repose sur ce fait que le chlore en présence

de l'acide arsénieux et de l'eau donne de l'acide arsénique et de l'acide chlorhydrique :



1 équivalent d'acide arsénieux = 99 prend donc 2 équivalents de chlore = 70,92 pour se transformer en acide arsénique ou, en d'autres termes, 100 parties de chlore en poids oxydant 139,6 parties d'acide arsénieux. D'après cela, si l'on connaît la quantité d'une dissolution de chlore nécessaire pour transformer en acide arsénique un poids déterminé d'acide arsénieux, on en pourra conclure la proportion de chlore. — On emploie l'acide arsénieux en dissolution d'une force connue.

a. Préparation de la solution arsenicale.

Dans un flacon jaugé d'un litre on dissout 15^{gr},96 d'acide arsénieux pur à l'aide d'une lessive de potasse ou de soude, on étend d'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à forte réaction acide, puis de l'eau jusqu'au trait et on agite. 10 CC. de cette solution renferment 0^{gr},1596 d'acide arsénieux et correspondent à 0^{gr},1 de chlore.

b. Marche de l'opération.

On mesure 10 CC. de la solution indiquée en a., on les verse dans un vase à précipité, on étend d'eau, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique, on colore le liquide en bleu avec une goutte d'une dissolution sulfurique d'indigo et en remuant constamment on fait couler goutte à goutte de la dissolution de chlorure de chaux préparée au § 225, jusqu'à ce que la couleur bleue ait presque complètement disparu. On remet une goutte d'indigo et on verse de nouveau de la solution de chlorure de chaux jusqu'à ce que le liquide se décolore tout d'un coup et que l'addition d'une très-petite quantité d'indigo ne le colore plus. Le nombre de centimètres cubes de la solution de chlorure renferme 0^{gr},1 de chlore. Supposons qu'on en ait employé 40 CC. Comme chaque centimètre cube renferme 0^{gr},01 de chlorure de chaux, on aura la quantité de chlore en centièmes en posant la proportion :

$$0,40 : 0,10 = 100 : x \quad x = 25$$

ou tout simplement on divise le nombre 4000 par les centimètres cubes de la solution de chlorure de chaux, et le quotient donne la quantité pour 100 en poids de chlore.

Cette méthode est simple, commode et donne, il est vrai, de bons résultats : il est cependant assez difficile de saisir exactement la fin de la réaction et en outre un peu de chlore peut se perdre. Cette dernière cause d'erreur est surtout plus à craindre quand on opère avec des dissolutions plus concentrées de chlorure de chaux, comme on en a généralement l'habitude (voir l'analyse de contrôle n° 107).

B. Méthode de *Penot*(^{*}).

§ 227.

Elle repose 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 grammes de fécule de pomme de terre pure dans 250 CC. d'eau froide, on fait bouillir en remuant, on y ajoute 1 gramme d'iodure de potassium et 1 gramme de carbonate de soude cristallisé, on étend d'eau pour faire 500 CC. On trempe dans le liquide des bandes de papier d'impression fin et blanc, on laisse sécher et on conserve dans un flacon bien fermé.

b. Préparation de la solution d'acide arsénieux.

On dissout 4^{gr},456 d'acide arsénieux pur avec 15 grammes de carbonate de soude cristallisé pur dans 6 à 700 CC. d'eau en chauffant, et on étend la solution froide avec de l'eau pour faire juste 1 litre. Chaque centimètre cube renferme donc 0^{gr},004456 d'acide arsénieux, ce qui correspond à 1 CC. de chlore gazeux à 0° et à la pression 760 (**). Comme l'arsénite de soude en solution alcaline se transforme peu à peu en arséniate au contact de l'air, on conserve la liqueur de *Penot* dans de petits flacons à l'émeri et pour chaque série d'essais on prend un nouveau flacon. — Suivant *F. Mohr*(***), cette dissolution reste inaltérable lorsque l'acide arsénieux, ainsi que le carbonate de soude, sont *tout à fait* exempts de corps oxydables (sulfure d'arsenic, sulfure de sodium, sulfite de soude).

c. Marche de l'opération.

On mesure avec une pipette 50 CC. de la solution de chlorure de chaux faite comme au § 225, on les verse dans un vase à précipité, et on y fait couler peu à peu, avec une burette d'environ 50 CC., la solution arsenicale préparée en b. On a soin d'agiter doucement; à la fin

(^{*}) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1852, n° 118.

(^{**}) *Penot* a donné le nombre 4,44 gr. d'acide arsénieux; mais maintenant il faut en prendre 4,456 à cause de l'équivalent de l'acide arsénieux évalué plus exactement, ainsi que de la densité plus rigoureuse du chlore gazeux. Ce nombre 4,456 est donné par la proportion : 70,92 (2 équiv. de chlore) : 99 (1 équiv. ArO³) = 5,17765 (poids de 1 litre de chlore gazeux) : x . $x = 4,456$ quantité d'acide arsénieux qu'exige 1 litre de chlore.

(^{***}) *Traité de chimie par les liqueurs titrées*. Traduct. de C. Forthomme.

on ne laisse couler que goutte à goutte jusqu'à ce qu'une goutte posée sur le papier à l'iodure ne le colore plus 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 CC. de solution arsenicale, c'est que le chlorure renferme 40 CC. de chlore gazeux. Les 50 CC. de solution de chlorure de chaux correspondent à 0^{gr},5 de ce chlorure. Or comme 0^{gr},5 renferment 40 CC. de chlore gazeux, 1000 grammes en fourniraient 80000 CC. = 80 litres. Cette méthode donne de fort bons résultats et peut convenir parfaitement dans les fabriques où l'on ne craint pas d'employer la liqueur très-vénéneuse d'acide arsénieux.

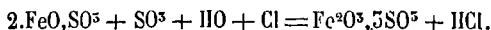
F. Mohr (*) a proposé une modification au procédé de Penot. On mesure une certaine quantité de la solution de chlorure de chaux, on y fait couler, avec une burette graduée, une solution titrée d'arsénite de soude (**) jusqu'à ce qu'il y en ait un excès, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'en touchant le papier ioduré il ne soit pas bleu; on ajoute alors de l'empois d'amidon et on dose l'excès d'arsénite de soude avec une solution titrée d'iode. — On obtient aussi de cette façon de bons résultats, mais ce n'est ni plus commode ni plus exact que la méthode de Penot.

C. Méthode de Otto.

§ 228.

Le principe est le suivant :

2 équivalents de sulfate de protoxyde de fer en présence du chlore et de l'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 équivalents de $2(\text{FeO},\text{SO}^5 + \text{H}0 + 6\text{Aq}) = 278$ correspondent à 55,46 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

(*) *Traité d'analyses par les liqueurs titrées.*

(**) On dissout 4,95 gr. d'acide arsénieux pur et 20 à 25 gr. de carbonate de soude cristallisé dans de l'eau, en faisant légèrement bouillir, puis on étend d'eau pour faire 1 litre. — LILLIAD - Université Lille 1

fois son volume d'alcool. Le précipité a pour composition $\text{FeO}, \text{SO}^2\text{HO} + 6 \text{Aq}$. On le rassemble 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. — Au lieu de ce sel on peut très-bien employer le sulfate double de fer et d'ammoniaque (page 107). $1^{\text{er}}, 1055$ de ce sel est oxydé par $0^{\text{er}}, 1$ de chlore.

Marche de l'opération.

On dissout $3^{\text{er}}, 1356$ (c'est-à-dire $4 \times 0^{\text{er}}, 7839$) du sulfate précipité, ou $4^{\text{er}}, 422$ ($4 \times 1^{\text{er}}, 1055$) du sulfate double d'ammoniaque et de fer dans de l'eau, en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique étendu; on fait 200 CC. et on en prend avec une pipette 50, qui correspondent à 0,7839 ou 1,1055 de chaque sel, on les étend avec 150 ou 200 CC. d'eau, on acidule avec de l'acide chlorhydrique pur, et on y fait couler goutte à goutte de la dissolution de chlorure de chaux (§ 225) contenue dans une burette de 50 CC. 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, pur voir s'il y a encore coloration bleue. Le but atteint, on lit les centimètres cubes de solution de chlorure employés : ils renferment $0^{\text{er}}, 1$ de chlore. Le calcul se fait exactement comme au § 226.

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 221. aa.). On dissout $0^{\text{er}}, 6316$ de fer métallique pur, ou $0^{\text{er}}, 6335$ de fil fin de clavecin (qui ne renferment que 99,7 pour 100 de fer), on étend pour faire 200 CC. et on a une solution qui renferme la même quantité de fer que la précédente, c'est-à-dire dont 50 CC. correspondent à $0^{\text{er}}, 1$ de chlore. Mais comme il n'est pas commode de peser une quantité fixe de fil de fer, je préfère prendre environ le poids exact de $0^{\text{er}}, 15$, le dissoudre, l'étendre de façon à avoir à peu près 200 CC., 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. On pourra faire usage des formules suivantes

que nous avons déjà données à propos de la recherche du carbone contenu dans les fils de clavecin.

a. On multiplie le poids de fil de clavecin par 6313 et on divise le produit par les centimètres cubes de solution de chlorure de chaux : le quotient donne en centièmes le poids de chlore. Ou bien :

b. On multiplie le poids de fil de clavecin par 19863 et on divise le produit par les centimètres cubes de chlorure de chaux : le quotient donne le degré chlorométrique, c'est-à-dire le nombre de litres de chlore gazeux par kilogramme. — Cette méthode est bonne, je l'ai indiquée surtout parce qu'elle est indépendante des liqueurs titrées. Elle se recommande surtout pour les contrôles et lorsqu'on veut faire un ou deux essais.

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},3 de fil de clavecin, on dissout à l'état de protochlorure, on étend à 200 ou 300 CC. la solution encore fortement acide, on y fait couler lentement, à l'aide d'une burette, 50 CC. de la solution de chlorure de chaux préparée au § 225 et à la fin on dose avec le bichromate de potasse (page 226) la quantité de fer non oxydé. (Si on se servait du caméléon, il faudrait faire bien attention à ce qui est dit à la page 422, parce que la liqueur renferme de l'acide chlorhydrique.) On trouve ainsi la quantité de fer peroxydé par le chlorure de chaux et les calculs précédemment indiqués feront connaître la richesse en chlore. Les résultats sont exacts.

D. Méthode de *Bunsen*.

On met 10 CC. (0^{gr},4 de chlorure) de la solution de chlorure de chaux (§ 225) dans un vase à précipité, on ajoute 6 CC. de la dissolution d'iode de potassium préparée à la page 393, γ . (contenant 0,6 de IK), on étend avec environ 100 CC. d'eau, on acidule avec de l'acide chlorhydrique et on dose l'iode éliminé suivant le § 146. 1. Le calcul est facile à faire parce que 1 équivalent d'iode correspond à 1 équivalent de chlore. — Cette méthode est très-bonne (*voir* Analyse de contrôle n° 107). — Au lieu de doser l'iode suivant le § 146. 1., on peut évidemment opérer suivant le § 146. 2. ou 3.

Nous n'avons pas épuisé le nombre des bonnes méthodes chlorométriques. — On peut, par exemple, au lieu d'une solution de protoxyde de fer de force connue, employer, comme *E. Davy* (*) l'a indiqué le premier, une dissolution titrée de prussiate jaune de potasse. Après avoir versé la solution de chlorure de chaux dans un excès de prussiate jaune, on acidule avec de l'acide chlorhydrique et avec le chromate de

potasse on dose l'excès de ferro-cyanure. On reconnaît la fin de la réaction à ce qu'une goutte du liquide, déposée avec une baguette en verre sur une assiette en porcelaine, ne se colore plus en bleu ou en vert au contact d'une solution étendue de perchlorure de fer. — On peut aussi bien et plus commodément mesurer l'excès de prussiate jaune avec une solution de permanganate de potasse (*).

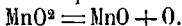
On peut encore mettre le chlorure de chaux avec un excès d'une solution acide de protochlorure de fer, doser le perchlorure formé avec le protochlorure d'étain, comme il est dit à la page 254. b., et pour chaque équivalent de perchlorure compter 1 équivalent de chlore ($2\text{FeCl} + \text{Cl} = \text{Fe}^2\text{Cl}^5$). La solution de protochlorure ne doit naturellement pas contenir de perchlorure; s'il y en avait, il faudrait en déterminer la proportion au commencement (page 425. β.).

Je ne recommande pas la méthode par les pesées de *C. Nællner* (**). Elle repose sur la décomposition du chlorure de chaux par l'hyposulfite de soude et le dosage de l'acide sulfurique produit sous forme de sulfate de baryte. Les résultats qu'elle donne, dans des expériences plusieurs fois répétées, s'écartent beaucoup les uns des autres et de la vérité, suivant qu'on ajoute plus ou moins d'hyposulfite. Les reproches que lui adresse *Knopp* (***) sont fondés en tous points.

6. Essai des manganèses.

§ 229.

Les manganèses du commerce (ou ceux qu'on prépare artificiellement avec les résidus de la fabrication du chlore) sont des mélanges de peroxyde de manganèse avec d'autres oxydes du même métal, du peroxyde de fer, de l'argile, etc. — En outre il y a toujours de l'humidité et fréquemment aussi de l'eau combinée chimiquement (eau d'hydratation). Il est fort important pour le fabricant et le négociant de savoir la teneur des manganèses en peroxyde pur (ou plus exactement : la quantité d'oxygène disponible évalué en peroxyde de manganèse), car c'est ce dernier seul qui fait la richesse du minéral. Par oxygène disponible on entend tout celui qui est en plus que ce qui correspond au protoxyde, car en traitant par l'acide chlorhydrique le chlore qu'on obtient est équivalent à cette quantité d'oxygène. 1 équivalent d'oxygène disponible correspond à 1 équivalent de bioxyde pur :



De Vry avait déjà fait remarquer combien il importe, avant de faire les essais, de dessécher les échantillons sur lesquels on opère et plus

(*) *Zeitschrift f. Analyt. Chem.*, II, 95.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, XCV, 115.

(***) *Pharm. Centralbl.*, 1855, p. 406.

tard j'ai eu l'occasion de m'assurer que les résultats sont très-différents, suivant la dessiccation. J'indiquerai donc tout d'abord cette première opération indispensable qui doit précéder tous les essais.

I. DESSICCATION DES MANGANÈSES.

Il est bien entendu que dans ces analyses on ne doit employer que des échantillons non choisis, mais représentant à peu près la composition moyenne de la masse; il faut que ce soit une partie de portions de minerais prises en différents points des amas et convenablement pulvérisées. On passe ensuite dans un tamis pas trop fin, de façon qu'il n'y ait pas de résidu. Ayant donc cette poudre grossière parfaitement mélangée, on en prend plein une cuiller ordinaire que l'on réduit en poudre fine dans un mortier en acier de façon que tout passe à travers un tamis fin. Après avoir intimement mélangé cette poudre fine, on en prend plein une cuiller à café (8 à 10 grammes) que l'on broie encore dans un mortier en agate et de façon qu'entre les doigts on ne sente plus la moindre parcelle grenue. — C'est avec une poudre semblable qu'on fera en général les autres opérations.

A quelle température faut-il sécher le manganèse? Si l'on veut chasser complètement l'humidité, en laissant toutefois l'eau d'hydratation, il faut chauffer à 120°, comme je l'ai reconnu par expérience (Exp. n° 108). On fera usage de l'étuve du § 31 (fig. 39); on place la poudre de manganèse dans un des petits poêlons et on maintient la température de 120° pendant au moins une heure et demie. — Si l'on est convenu de ne dessécher le manganèse qu'à 100°, ce qui est assez généralement adopté dans le commerce, on met la poudre dans une mince capsule de laiton peu profonde, on la porte dans l'étuve au bain-marie, page 48 (fig. 29) et on l'y abandonne pendant 6 heures. — 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 laquelle on ménagerait sur les côtés 4, 6, 12 petites étuves, de façon qu'elles soient entourées de vapeur d'eau bouillante ou d'eau bouillante de tous les côtés.

Les essais une fois desséchés on les introduit encore chauds dans de petits tubes fermés qu'on bouche bien et qu'on laisse refroidir.

Bien entendu qu'il faut étiqueter avec soin tous ces tubes lorsqu'on fait simultanément plusieurs analyses.

II. DOSAGE DU BIOXYDE PUR DANS LES MANGANÈSES BRUTS.

§ 230.

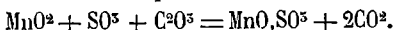
Je n'indiquerai que trois des nombreuses méthodes proposées. Elles donnent des résultats certains et sont d'une exécution facile et prompte.

La première se recommande surtout pour les usages industriels et est presque partout employée.

A. Procédé de *Fresenius* et *Will* (*).

Le principe sur lequel il repose avait déjà été appliqué par *Berthier* et *Thomson*.

a. Si l'on met de l'acide oxalique (ou un oxalate) en présence du bioxyde de manganèse avec de l'eau et de l'acide sulfurique, il se dégage de l'acide carbonique, parce qu'une partie de l'oxygène du bioxyde se porte sur l'acide oxalique :



Chaque équivalent d'oxygène disponible ou, ce qui est le même, chaque équivalent de bioxyde de manganèse = 43,5 donne 2 équivalents d'acide carbonique = 44.

b. Si l'on fait la réaction dans un appareil préalablement pesé et duquel l'acide carbonique puisse seul se dégager, la perte de poids donne la quantité d'acide carbonique, et par conséquent, à l'aide d'un calcul simple, on en déduit le bioxyde, puisque pour 44 grammes d'acide carbonique on aura 43,5 de peroxyde. Il suffit donc de multiplier le poids perdu par $\frac{43,5}{44} = 0,9887$.

c. Si l'on voulait éviter tout calcul, il suffirait de prendre un poids de manganèse tel, que si c'était du bioxyde pur on obtiendrait 100 parties d'acide carbonique. La perte de poids de l'appareil donnerait immédiatement la quantité de bioxyde pur sur 100 de manganèse essayé. On voit d'après b. que le poids sera 98,87.

Si l'on ne prenait que 0st,9887 de manganèse pour faire un essai, les centigrammes d'acide carbonique en feraient connaître la richesse. Mais on obtiendrait trop peu d'acide carbonique et il faudrait une balance trop délicate. Il est plus commode de prendre un multiple de ce poids, seulement il faudra diviser les centigrammes d'acide carbonique par le même nombre. que celui par lequel on aura multiplié le poids normal. Pour les manganèses riches je prends 3 fois 0,9887 ou 2,966, pour ceux qui sont pauvres il faudra prendre 4 fois 0,9887 ou 3,955 ou même le quintuple, soit 4,9435.

On comprend facilement la manière d'opérer.

On se sert de l'appareil décrit à la page 361, représenté de nouveau ici (fig. 169). Le petit ballon A devra contenir, jusqu'au col environ, 120 CC. B peut être un peu plus petit, à peu près de 100 CC. On remplit ce dernier à moitié avec de l'acide sulfurique anglais. Le tube *a* est fermé en *b* par une petite boule en cire ou par un mince tube en caoutchouc dans lequel on passe un bout de baguette de verre.

Sur une bonne balance on tare un verre de montre dans lequel on a mis les poids de 2,966 — 5,955 ou 4^{re},9455 suivant les circonstances; on enlève les poids et on les remplace par du manganèse en poudre

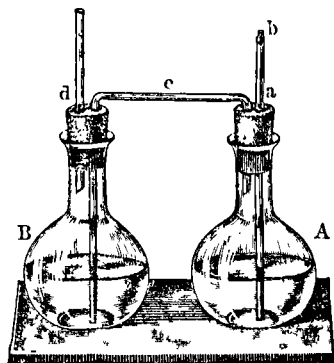


Fig. 169.

que l'on fait tomber du petit tube dans lequel il se trouve. Avec une carte on fait passer le minerai bien pesé dans le ballon A, on y ajoute 5 à 6 grammes d'oxalate neutre de soude ou 7^{re},5 environ d'oxalate neutre de potasse en poudre fine et assez d'eau pour remplir à peu près le tiers du ballon. On ferme le ballon et on tare l'appareil avec de la grenaille de plomb et à la fin du papier d'étain (on met la tare dans un petit vase en métal et non pas directement sur le plateau de la balance), en fai-

sant usage d'une bonne balance forte et sensible. On marque la tare et au besoin on la garde sous une cloche.

Après s'être assuré que l'appareil ferme bien (page 561), on fait arriver de l'acide sulfurique dans le ballon A, en aspirant un peu d'air par le tube *d*. Le dégagement d'acide carbonique commence presque aussitôt et très-régulièrement. S'il se ralentit, on fait arriver de nouveau de l'acide sulfurique et on continue jusqu'à ce que tout le manganèse soit décomposé, ce qui exige tout au plus 5 minutes, quand il est réduit en poudre bien fine. On reconnaît que la décomposition est complète à ce qu'une nouvelle addition d'acide sulfurique ne dégage plus d'acide carbonique et à ce qu'il ne reste pas de poudre noire au fond du ballon (*). A la fin on fait couler une plus grande quantité d'acide sulfurique dans A afin que le liquide s'y chauffe assez pour chasser tout l'acide carbonique dissous; on ouvre alors en *b* et par le tube *d* on aspire lentement de l'air jusqu'à ce qu'on ne sente plus la saveur de l'acide carbonique. On laisse l'appareil se refroidir complètement, on le remet sur la balance et la tare de l'autre côté et on ramène l'équilibre avec des poids. Le nombre des centigrammes employés pour cela, divisé par 5, 4 ou 5, suivant qu'on aura opéré sur 5, 4 ou 5 fois le poids 0^{re},9887, fait connaître en centièmes la richesse du manganèse en bioxyde pur.

(*) Si le manganèse a été pulvérisé dans un mortier en fer, il reste souvent au fond du ballon un résidu noir qui est un bioxyde de fer.

Comme la pesée d'un poids déterminé de manganèse dans un verre de montre ouvert ne se fait pas toujours très-prompement et que pendant ce temps la poudre desséchée absorbe de l'humidité de l'air, je préfère, pour les analyses qui exigent une certaine rigueur, opérer sur un poids connu quelconque et calculer ensuite le résultat en le ramenant au poids normal. Pour cela on pèse le petit tube rempli de poudre sèche, on fait tomber de celle-ci une quantité convenable dans le ballon A et on pèse le tube de nouveau. Afin de savoir si on a pris à peu près la quantité voulue, savoir 3 ou 4 grammes (suivant les cas) on peut faire sur le tube des traits qui correspondent à peu près à ces poids.

Les résultats que fournit ce procédé sont d'une exactitude remarquable et parfaitement d'accord entre eux. Je pourrais citer plusieurs centaines d'exemples dans lesquels deux analyses diffèrent tout au plus de 0,2 pour 100. Aussi il ne faut pas admettre une plus grande différence entre deux essais, et dans le cas où elle serait supérieure, il faudrait recommencer une troisième opération. Si on n'arrivait pas à des résultats présentant cet accord, c'est ou bien parce qu'on n'aurait pas travaillé avec assez d'habileté, ou qu'on n'aurait pas eu la patience d'attendre que l'appareil soit bien refroidi, ou enfin que la balance et les poids ne seraient pas assez exacts. Il est inutile de recommander d'employer un oxalate pur, sec et en poudre.

Si l'on avait à faire souvent de pareilles analyses, il serait bon de déterminer le courant d'air dans l'appareil au moyen d'un aspirateur. Si l'air est très-humide, il pourrait en résulter une légère erreur provenant de ce que la vapeur d'eau est arrêtée dans l'appareil : on y obviendra en mettant au bout du tube *b* un tube à chlorure de calcium.

Si les manganèses renferment des carbonates alcalino-terreux, comme cela arrive pour certaines provenances, la méthode appliquée comme nous venons de dire donnerait nécessairement de faux résultats. Il faut donc essayer d'abord le minéral en le faisant bouillir avec de l'eau, et regarder si en ajoutant un peu d'acide azotique il y a effervescence. Dans ce cas on modifie la méthode d'après l'indication suivante de *Røhr*.

Après avoir introduit l'essai pesé dans le ballon A, on y verse assez d'eau pour en remplir à peu près le quart, puis quelques gouttes d'acide sulfurique étendu (1 partie d'acide anglais pour 5 parties d'eau) et on chauffe au bain-marie en agitant de temps en temps. Au bout de quelque temps on plonge une baguette en verre dans le liquide pour s'assurer qu'il a bien une forte réaction acide. Si cela n'était pas, on ajouterait encore un peu d'acide. Après avoir chauffé le liquide acide assez longtemps pour être certain que tous les carbonates sont décomposés, on neutralise complètement l'excès d'acide par de la lessive de soude exempte de carbonate, on laisse refroidir, on ajoute l'oxalate de soude et on

Si l'on n'a pas sous la main de la lessive de soude sans carbonate, on peut mettre l'oxalate de soude ou l'acide oxalique (environ 5 grammes) dans un petit tube en verre qu'on suspend dans le ballon A au moyen d'un fil passé entre le bouchon et le goulot. Après avoir taré l'appareil et s'être assuré qu'il ferme bien, on laisse tomber le tube dans le ballon.

Au lieu de doser l'acide carbonique d'après la perte de poids de l'appareil, on peut aussi très-bien opérer comme il est dit à la page 365 e. (comme le recommande *Kolbe*). Dans le ballon à décomposition on met le manganèse et l'acide sulfurique étendu et par le tube à entonnoir on verse une dissolution d'acide oxalique et, s'il le faut, encore de l'acide sulfurique. Si le manganèse renferme des carbonates, on pourra facilement chasser d'abord l'acide carbonique de ces sels, puis ensuite seulement doser celui venant de l'acide oxalique. — S'il faut absorber beaucoup d'acide carbonique, il vaudra mieux remplacer le tube à acide sulfurique *g* (page 365) par un appareil à potasse de *Geissler* (p. 583).

B. Procédé de *Bunsen*.

On pèse environ 0^{sr},4 du manganèse en poudre très-fine, on y ajoute dans le petit ballon *d* de l'appareil du § 130, figure 66, de l'acide chlorhydrique fumant et on opère absolument comme pour l'analyse d'un chromate. On fait bouillir jusqu'à ce que tout le manganèse soit dissous et tout le chlore chassé, ce qui dure environ seulement quelques minutes. Chaque équivalent d'iode chassé, dosé d'après le § 146. 1., correspond à 1 équivalent de chlore dégagé et par conséquent à 1 équivalent de bioxyde. La méthode donne de bons résultats, mais seulement quand elle est conduite par des mains habiles.

Je recommande, pour dissoudre le manganèse et absorber le chlore dans la solution d'iodure de potassium, l'appareil décrit à la page 383, figure 71, et pour doser l'iode la méthode du § 146. 3.

C. Procédé au moyen du fer.

Dans un petit ballon incliné et à long col on dissout environ 1 gramme de fil de clavecain dans de l'acide chlorhydrique pur, de concentration moyenne, on y introduit le poids de manganèse (environ 0^{sr},6) contenu dans un petit tube, avec le tube, et on chauffe avec précaution jusqu'à dissolution complète du manganèse. Chaque équivalent de bioxyde transforme en perchlorure 2 équivalents de fer à l'état de protochlorure. Quand tout est dissous, on étend d'eau, on laisse refroidir, on verse dans un vase à précipité et on dose avec le chromate de potasse (page 226, b.) le fer qui reste à l'état de protochlorure. La différence donne le fer peroxydé par le manganèse (*) : en le multipliant par

(*) Dans les essais que j'ai faits à l'Université de Lille, on n'oubliera pas de

$\frac{45,5}{56} = 0,7768$ on a la quantité de bioxyde pur contenu dans l'essai analysé. — Cette méthode bien appliquée donne aussi de bons résultats. Si l'on voulait faire usage du permanganate de potasse, il faudrait tenir compte de ce qui est dit à la page 422, parce que le liquide contient de l'acide chlorhydrique.

La raison pour laquelle la méthode C convient moins bien pour les usages industriels que la première, c'est surtout parce qu'il faut, dans celle-là, opérer sur de beaucoup plus petites quantités de manganèse. Il faut donc plus de délicatesse dans la balance et plus de soins dans la direction de l'opération pour arriver à des résultats aussi exacts que suivant I. — Au lieu de fer métallique on peut prendre du sulfate de protoxyde (§ 228) ou du sulfate double de fer et d'ammoniaque.

III. ESSAI DES MANGANÈSES AU POINT DE VUE DE L'EAU QU'ILS CONTIENNENT.

§ 231.

Dans le commerce on suppose toujours que les manganèses renferment une certaine quantité d'eau et on fixe une limite maximum au degré d'humidité. Pour déterminer la proportion d'eau, il faut en général la chasser à la même température que celle à laquelle on fera la dessiccation des essais qui serviront à l'analyse (§ 229. I.).

Comme pendant la pulvérisation la proportion d'eau peut changer, on prend, pour doser l'humidité, un plus grand essai de minerai moins divisé. Il faut continuer la dessiccation jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids, ce qui exige environ 6 heures à 100° et 1 heure et 1/2 à 120°.

Si l'on ne peut pas faire cette opération sur le lieu même où est émagasiné le minerai, il faut emporter l'échantillon dans un fort flacon, sec et bien bouché.

IV. DÉTERMINATION DE LA QUANTITÉ D'ACIDE CHLORHYDRIQUE NÉCESSAIRE POUR DÉCOMPOSER COMPLÈTEMENT UN MANGANÈSE.

§ 232.

Des manganèses renfermant la même quantité d'oxygène disponible ou, comme on dit ordinairement, la même proportion de bioxyde peuvent exiger des quantités très-différentes d'acide chlorhydrique pour être décomposés de façon qu'on obtienne la quantité de chlore correspon-

multiplier par 0,997 le poids de fil de 1 r, parce que le fil de clavecin ne contient que 99,7 pour 100 de fer pur.

dant à leur oxygène disponible. — Ainsi un manganèse contenant 60 pour 100 de bioxyde et 40 pour 100 de sable et d'argile n'usera que 2 équivalents d'acide chlorhydrique pour chaque équivalent d'oxygène disponible, tandis qu'il en faudra beaucoup plus si les 40 pour 100 de matières étrangères sont formés d'oxydes inférieurs de manganèse, de peroxyde de fer, de carbonate de chaux.

Voici dès lors comment on procédera pour trouver la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour sa décomposition.

On détermine d'abord avec la solution de cuivre ammoniacale (§ 216) la richesse de 10 CC. d'un acide chlorhydrique d'environ 1,10 de densité. On chauffe ensuite 10 CC. de cet acide avec un poids connu du manganèse à essayer (environ 1 gramme) dans un petit ballon à long col, muni d'un tube d'environ 1 mètre de long. On penche le ballon de façon que le tube soit incliné vers le haut et on chauffe légèrement le contenu. Quand la décomposition est achevée, on élève un peu plus la température pour chasser le chlore dissous, mais on ne prolonge pas l'action de la chaleur au delà du temps juste nécessaire, afin d'éviter les pertes d'acide chlorhydrique. Après le refroidissement on étend d'eau le contenu du ballon et avec la liqueur ammoniacale de cuivre on dose de nouveau l'acide resté libre. La différence des deux opérations donne la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour la décomposition du manganèse.

7. Analyse du sel marin.

§ 233.

Je choisis cet exemple pour montrer comme on peut arriver promptement à une analyse exacte de sels qui, outre l'élément principal dominant, renferment de faibles proportions d'autres substances.

a. On broie le sel pour en faire une poudre homogène que l'on conserve dans un flacon à l'émeri à large goulot.

b. On en pèse 10 grammes, on les met en digestion avec de l'eau dans un vase à précipité, on filtre et on recueille le liquide dans un ballon jaugeant 500 CC. ; on lave complètement le résidu, souvent très-faible, puis on remplit le ballon jusqu'au trait et 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 on recommencerait ce traitement par l'eau jusqu'à complète solution.

c. On chauffe au rouge le résidu insoluble desséché, on le pèse et on le soumet à un essai qualitatif, dans lequel on devra encore s'assurer s'il est bien purifié de sulfate de chaux.

d. On prend maintenant les portions suivantes de la dissolution faite en b. :

Pour e.	50 CC.	correspondant à 1	gramme de sel.
» f.	150 »	» 3	» »
» g.	150 »	» 3	» »
» h.	50 »	» 1	» »

e. Dans les 50 CC. on dose le *chlore* suivant le § 141. I. a. ou b.

f. Dans les 150 CC. on dose l'*acide sulfurique* suivant le § 132. I. 1.

g. Dans les 150 CC. on dose la *chaux* et la *magnésie* suivant le § 154. B. 6. (52).

h. On verse 50 CC. dans une capsule en platine avec environ 1/2 CC. d'acide sulfurique concentré et pur et 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 g., on trouve le sulfate de soude.

i. Dans un nouveau poids de sel on dose l'eau suivant le § 35 a. α.

k. S'il fallait chercher le brome ou les autres substances dont il n'y a que des traces dans le sel marin, on procéderait comme avec les eaux minérales.

8. Analyse de la poudre à tirer.

§ 234.

On sait que la poudre à tirer contient du salpêtre, du soufre et du 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 portions 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. Méthodes dans lesquelles 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 l'exsiccateur, 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 760, 2.

b. Dosage du salpêtre.

Sur un filtre humecté d'eau on place un poids bien exactement mesuré de poudre (environ 5 grammes), on imbibé d'autant d'eau 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 précipité 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 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 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 5 grammes 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 on dose l'acide sulfurique suivant le § 132. l. 1.

bb. On fait bouillir environ 1 gramme de poudre dans un petit ballon avec une dissolution concentrée de permanganate de potasse pur,

(*) 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.

ou 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 on précipite l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum. § 132. I. 1. (*Cloëz et Guignet*) (*).

β. En le transformant en acide sulfurique par la voie sèche.

On mélange 1 partie (environ 1 gramme 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 6 parties 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 on précipite avec le chlorure de baryum l'acide sulfurique produit par l'oxydation du soufre. § 132. I. 1. (*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 sullhydrate 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 sullhydrate d'ammoniaque, puis avec de l'eau pure, on sèche à 100° et 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 on en trouverait, il faudrait le doser dans une portion de ce charbon. En outre 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

(*) *Compt. rends LXXII* - Université Lille 1

de modifications que lorsqu'on extrait le soufre par le sulfhydrate 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 milli-

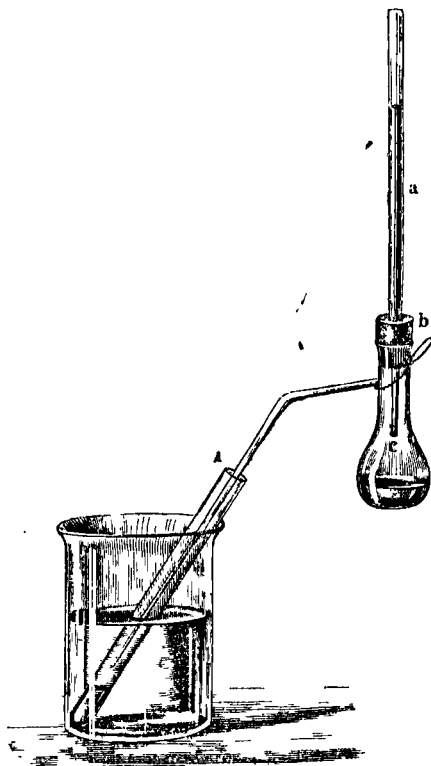


Fig. 170.

mètres de diamètre intérieur : sur un tiers de sa longueur on l'étire en un tube plus fin de 2 millimètres de diamètre; 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 grammes) 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 (**).

Au moyen du bouchon *b* (fig. 170) on fixe le tube *a* dans le goulot d'un petit ballon *c* d'environ 24 CC. de capacité:

on verse sur la poudre du sulfure de carbone parfaitement rectifié, qui

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CIX, 55.

(**) 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.

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 ainsi répété 6 fois ce lavage avec chaque fois 8 CC. de sulfure de carbone, tout le soufre extractible a été enlevé à la poudre. On chauffe avec précaution presque jusqu'à fusion celui qui se trouve dans le petit ballon, on chasse par un courant d'air sec 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 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 directement et 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^{sr},5 à 0^{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. 171*) 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 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 *a* soit rempli d'eau aussi chaude que celle qu'on versera dans le tube. De cette façon 18 à 24 CC. d'eau suffisent pour dissoudre tout le salpêtre de 2 grammes de poudre et on évite ainsi les fautes qui proviendraient 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.

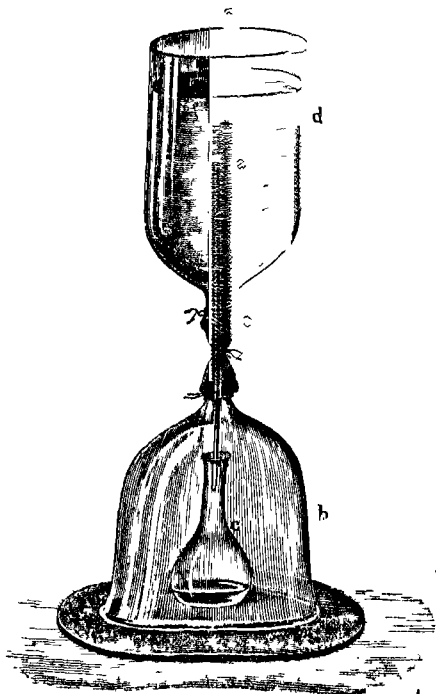


Fig. 171.

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 directement, 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 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, Publié par la Université de Lille puis on le pousse facilement à travers

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 sur 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 une nouvelle portion de poudre non broyée, comme il a été dit plus haut, et 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, et c'est sur ce poids qu'il faut calculer tous les résultats de l'analyse.

9. Analyse des silicates naturels et en particulier des silicates mélangés (*).

§ 235.

Au § 140, II. a. nous avons traité l'analyse des silicates complètement décomposés par les acides, et au § 140, II. b. celle des silicates non décomposés dans ces conditions : nous n'avons ici qu'à ajouter quelques particularités relatives à l'analyse des silicates mélangés, c'est-à-dire composés des deux espèces précédentes (phonolithe, schiste argileux, basalte, météorites, etc.).

Après avoir réduit le silicate en poudre aussi fine que possible, et l'avoir séché à 100°, on le soumet d'ordinaire pendant un temps assez long à une douce chaleur et à l'action de l'acide chlorhydrique de concentration moyenne, on laisse sécher au bain-marie, on humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'eau et on filtre ; — mais souvent aussi il vaut mieux le laisser digérer quelques jours à une douce chaleur avec de l'acide chlorhydrique étendu (d'environ 15 p. 100), puis filtrer immédiatement. — Quant à savoir quel moyen de désagrégation il faut employer, et si celui que nous indiquons ici, appliqué pour la première fois par *Ch. Gmelin* à l'analyse des phonolithes, est préférable, cela dépend de la nature des minéraux mélangés. Plus l'un des éléments est facilement décomposable et plus l'autre l'est difficilement, plus dans divers essais il y a de constance dans le rapport entre la partie dissoute et la partie non dissoute, moins par conséquent la portion insoluble sera attaquée dans les traitements répétés

(*) Voir le *Traité d'analyse qualitative* du § 205 au § 206. Il est inutile de faire précéder l'analyse quantitative d'une analyse qualitative complète.

par l'acide chlorhydrique, plus on pourra employer avec certitude la méthode que nous décrivons.

Elle fournit :

a. Une *dissolution chlorhydrique* qui, outre un peu de silice, renferme à l'état de chlorure les bases des silicates attaqués. On fera les séparations et les dosages d'après les procédés indiqués dans le cinquième chapitre.

b. Un *résidu insoluble* qui contient la silice éliminée des silicates décomposés et les silicates non attaqués.

Après l'avoir parfaitement lavé avec de l'eau qu'on fera bien d'aciduler avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on le met encore humide et par petites portions dans une capsule en platine contenant une dissolution bouillante de carbonate de soude exempt de silice; on maintient quelque temps à l'ébullition et on filtre le liquide tout chaud à travers un filtre pesé. Avec la fiole à jet on fait passer tout le précipité du filtre dans la capsule. Si l'on n'y réussissait pas bien, on incinérerait le filtre desséché, on mettrait les cendres dans la capsule et on ferait encore bouillir avec une solution de carbonate de soude, jusqu'à ce que les gouttes du liquide qui passe à la fin restent limpides quand on les chauffe avec un excès de sel ammoniac. On lave ce qui ne se dissout pas d'abord avec de l'eau chaude; puis, pour être certain qu'on enlèvera les dernières traces de carbonate de soude, on acidule l'eau avec un peu d'acide chlorhydrique et on achève enfin avec de l'eau pure. On réunit les eaux de lavage dans un vase particulier (*II. Rose*).

On acidule le liquide alcalin avec de l'acide chlorhydrique et on y dose, d'après le § 140. II. a. la silice qui provient des silicates décomposés par les acides. On sèche le silicate non dissous à 100° et on le pèse. La différence donne le poids de silicate dissous. On opère avec le silicate non dissous exactement d'après le § 140. II. b.

Souvent les silicates séchés à 100° retiennent de l'eau. On la dose, soit en chauffant au rouge dans un creuset de platine un essai pesé du silicate séché à 100°, soit en présence du charbon ou du protoxyde de fer, dans un tube à travers lequel on fait passer un courant d'air sec pour amener la vapeur d'eau chassée dans un tube à chlorure de calcium. — Pour savoir si cette eau provient du silicate décomposable par l'acide chlorhydrique ou de l'autre, on chauffe de suite au rouge de la même manière une portion pesée du silicate non décomposable et séché à 100°. Si, par exemple, un mélange renferme 50 pour 100 de silicate décomposable et 50 pour 100 de silicate non décomposable, et si le dernier renferme 47 parties de substances anhydres et 5 parties d'eau, le dosage de l'eau du silicate mélangé donnerait 3 pour 100, celui du silicate non décomposé 6 pour 100 et de ce que le rapport 3 à 6 est le rapport de l'eau du silicate décomposable (50) au mé-

lange (100), il s'ensuit que le silicate décomposable ne perd pas d'eau au rouge.

Si les vapeurs d'eau qui se dégagent ont une réaction acide par suite d'un dégagement d'*acide chlorhydrique* ou d'*acide fluorhydrique*, on mêle dans une petite cornue le composé avec 6 p. d'oxyde de plomb finement pulvérisé et récemment calciné, on pèse le tout, on chauffe au rouge et on pèse de nouveau. Si malgré cela l'eau avait encore une réaction acide, il faudrait faire communiquer la cornue avec un récipient contenant un peu d'eau dans laquelle on doserait l'acide hydrofluosilicique. Suivant *Sainte-Claire Deville et Fouqué* (*) en conduisant bien la calcination on peut chasser l'eau sans qu'elle contienne de combinaisons du fluor, attendu que ces dernières ne se dégagent qu'à une température bien plus élevée que celle qu'il faut pour chasser la première. Lorsqu'on chauffe trop, le fluor se dégage soit à l'état de fluorure alcalin, soit sous forme de fluosilicure.

Parfois la portion du silicate non décomposable par l'acide chlorhydrique contient des *matières organiques carburées*. Dans ce cas, il faut en traiter un essai par un courant d'oxygène et peser l'acide carbonique formé (§ 178). — Suivant *Delesse*, il y a toujours ou presque toujours des traces d'azote dans les matières organiques mélangées aux silicates.

Assez fréquemment les silicates renferment des mélanges d'autres minéraux (fer magnétique, pyrite, apatite, calcaire, etc.), que l'on peut parfois reconnaître à l'œil nu ou à la loupe. Il n'est pas possible de donner une méthode générale d'analyse applicable dans ce cas : je dirai seulement que l'on peut alors faire précéder souvent le traitement par l'acide chlorhydrique, par un traitement préalable par l'acide acétique : on enlèvera de cette façon et sans peine les carbonates terreux. Comme exemple d'une analyse complète de ce genre, je puis citer celle de la wollastonite de Nassau faite dans mon laboratoire par *Dolfuss et Neubauer* (**).

Si les silicates renferment des *sulfures métalliques*, on y dose le soufre d'après une des méthodes données au § 148. II. A., soit par la voie sèche, soit — ce qui est souvent préférable — par la voie humide; on peut appliquer le procédé de *Carius* (page 611). En opérant par la voie humide, il faut faire attention 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 : cela n'arrive pas quand on fond avec du carbonate et de l'azotate alcalin. Si avec les sulfures le silicate contient un *sulfate*, on dose d'abord l'acide sulfurique en faisant bouillir assez longtemps avec une solution de carbonate de potasse ou

(*) *Compt. rend.*, XXXVIII, 317.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXV, 199.

de soude : on filtre et on dose l'acide sulfurique avec le chlorure de baryum. En retranchant cette quantité d'acide sulfurique de celle trouvée après le traitement par les agents oxydants, on trouve la quantité de soufre qui correspond au sulfure métallique.

Pour trouver la proportion de *protoxyde de fer*, on traite une portion dans un tube fermé à la lampe avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique (page 575) et dans la solution on dose le protoxyde de fer par le chromate ou le manganate de potasse, ou, si c'est du peroxyde de fer, par le proto-chlorure d'étain.

Si les silicates renferment un peu d'*acide titanique*, comme cela arrive souvent, il faut faire bien attention de ne pas le laisser échapper.

Quand on a éliminé la silice en évaporant avec de l'acide chlorhydrique, que le silicate ait été décomposé par cet acide ou qu'il ait été d'abord désagrégé par le carbonate alcalin, et quand après l'évaporation au bain-marie on a repris la masse desséchée par une quantité assez grande d'acide chlorhydrique, l'acide titanique ne se trouve pas, ou seulement en très-petite quantité, dans la silice, mais dans la solution chlorhydrique.

Pour savoir si la silice éliminée contient de l'acide titanique, on la traite dans une capsule en platine par l'acide fluorhydrique et un peu d'acide sulfurique, on évapore, on fond le résidu avec du bisulfate de potasse, on dissout dans l'eau froide, on filtre, s'il le faut, et on précipite l'acide titanique de la solution sulfurique d'après la méthode donnée au § 107.

On trouve ordinairement la plus grande partie de l'acide titanique dans la dissolution chlorhydrique séparée de la silice par filtration. Quand on traite par l'ammoniaque (§ 161. 4), il se précipite avec du peroxyde de fer et de l'alumine. On peut le doser, soit en chauffant d'abord au rouge dans un courant d'hydrogène, enlevant le fer réduit par l'action de l'acide chlorhydrique étendu, faisant fondre le résidu avec du bisulfate de potasse, reprenant par l'eau froide et précipitant l'acide titanique par l'ébullition (§ 107). Ou bien on fait fondre de suite le précipité d'acide titanique, peroxyde de fer et alumine, avec du bisulfate de potasse, on dissout la masse fondue dans l'eau froide, on neutralise autant que possible par le carbonate de soude et on étend d'eau de façon que dans 50 CC. il y ait tout au plus 0,1 gramme d'oxydes. On ajoute alors à froid dans la solution un léger excès d'hyposulfite de soude; on attend que le liquide, d'abord violet, soit complètement décoloré et que tout le peroxyde de fer soit ramené à l'état de protoxyde, on chauffe à l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'odeur d'acide sulfureux; on filtre, on lave le précipité à l'eau bouillante, on sèche et on chauffe au rouge dans un creuset de porcelaine, d'abord légèrement et le creuset couvert, pour chasser le soufre, puis plus fortement en enlevant le couvercle. On a ainsi l'alumine

(*Chancel*) (*) et l'acide titanique (*A. Stromeyer*) (**) ensemble, exempts de peroxyde de fer, puis on les sépare d'après les méthodes données plus haut, en remarquant toutefois qu'en faisant bouillir la solution sulfurique, l'acide titanique ne se dépose que presque complètement, mais pas d'une manière absolue (*Riley*) (***).

Pour analyser les argiles on suit une méthode qui s'écarte un peu du procédé d'analyse des silicates que nous venons de décrire.

10. Analyse des argiles.

§ 236.

Les argiles provenant de la désagrégation des feldspaths ou d'autres silicates semblables sont ordinairement des mélanges d'argile proprement dite, de sable quartzeux ou feldspathique, et renferment fréquemment de la silice qu'on peut leur enlever au moyen d'une solution bouillante de carbonate de soude.

Au point de vue des usages auxquels on destine l'argile, il est important non-seulement de connaître sa composition chimique, mais de savoir aussi quelles en sont les parties qu'on peut en séparer mécaniquement. Il est donc bon de faire précéder l'analyse chimique d'une sorte d'analyse mécanique.

A. 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 pourra avec avantage employer à cet effet l'appareil si commode que *F. Schulze* (****) a imaginé pour l'analyse mécanique des terres. Il faut :

- a. Un vase de la forme d'un grand verre à champagne, sur le bord duquel on a mastiqué un large anneau en laiton muni sur le côté d'un tube à écoulement un peu incliné vers le bas. La hauteur de ce vase à débourber, de la partie la plus profonde au bord, est de 20 centimètres et son diamètre supérieur de 7 centimètres.
- b. Un tube à entonnoir long de 40 centimètres, de 7 millimètres de diamètre et dont l'entonnoir a 5 centimètres de diamètre. A la partie inférieure il est étiré de façon que l'ouverture n'est plus que de 1,5 millimètre.

(*) *Compt. rend.*, XLVI, 987.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXIII, 127.

(***) *Journ. of the Chem. Soc.*, XV, 511.

(****) *Journ. Prakt. Chem.*, XLV, 231.

- c. Un vase d'au moins 10 litres de capacité qu'on remplira d'eau, muni en haut d'une ouverture pour le remplir et d'un robinet sur le côté inférieur. On le fera en zinc. (Il sera sur un support qu'on pourra à volonté élever ou abaisser.)
- d. Une capsule ou un grand vase à précipité, pour recueillir le liquide décanté.

On prend 30 grammes d'argile séchée à l'air, on les fait bouillir pendant une demi-heure dans une capsule en porcelaine, en remuant légèrement avec un pilon, pour en désagréger complètement les parties. Après le refroidissement on verse tout le contenu de la capsule dans le verre à débourber; 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 abaissant le réservoir d'eau ou en soulevant le verre à décantation, on fait en sorte que la pointe du tube à entonnoir soit à quelques millimètres seulement au-dessus du fond du dernier verre et en ouvrant convenablement le robinet, on s'arrange pour que l'entonnoir soit toujours à moitié plein d'eau. Alors la colonne d'eau qui presse dans le tube (c'est-à-dire la différence de niveau au dedans et au dehors) est d'environ 20 centimètres.

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'ouverture latérale, tandis que le sable grossier reste dans le verre à débourber. Quand l'eau coule claire, on ferme le robinet, on enlève le vase où se trouve l'argile, on décante promptement dans la capsule le liquide encore trouble et on fait tomber dans une petite capsule avec la fiole à jet le gravier que l'on sèche, que l'on calcine et que l'on pèse.

On abandonne pendant 6 heures le vase à précipité dans lequel on a recueilli le liquide trouble de la première partie de l'opération, on décante le liquide clair ou encore un peu trouble, puis on fait tomber dans le vase à débourber le dépôt, qui ne contient plus maintenant que le sable fin. On renouvelle l'opération du débourbage comme la première fois, avec cette différence qu'on ne fait plus arriver l'eau en un filet continu, mais qu'on la laisse seulement couler goutte à goutte le long des parois de l'entonnoir, de façon que le niveau de l'eau dans le tube ne soit qu'au plus à 5 centimètres au-dessus du niveau extérieur. — On prolonge l'opération jusqu'à ce que l'eau coule claire, ce qui n'arrive qu'au bout de 3 à 4 heures. Avec le sable fin qui reste, on opère comme avec le gravier.

On chauffe au rouge un nouvel essai d'argile desséchée à l'air pour connaître la proportion d'eau, et par différence on obtient la quantité des parties les plus fines de l'argile proprement dite.

Voici les résultats que m'ont fournis l'argile maigre de *Heilscheid*, et l'argile grasse d'*Ebernhahn*.

	Argile de Heilscheid.	Argile d'Ebernhahn.
Gravier.	24,68	6,66
Sable fin.	11,29	9,66
Argile.	57,82	4,82
Eau.	6,21	8,86
	100,00	100,00

B. Analyse chimique.

Première méthode.

a. On réduit l'argile en poudre très-fine, pendant plusieurs jours on en sèche un poids connu à 100°, et on détermine ainsi la proportion d'humidité. On met l'argile desséchée dans un tube qu'on puisse fermer.

b. On désagrège 1 à 2 grammes de l'argile séchée à 100° avec le carbonate de potasse et de soude, en opérant exactement comme au § 140. II. b. — On évapore à siccité après addition d'un peu d'acide azotique la solution chlorhydrique séparée de la silice (dans laquelle on cherchera l'acide titanique suivant la page 766) jusqu'à ce que la plus grande partie de l'acide soit chassée; on étend d'eau, on ajoute un excès de carbonate de baryte pur et on laisse digérer 24 heures à froid en agitant de temps en temps : on filtre ensuite, on lave par décantation, puis sur le filtre, le précipité formé d'hydrate d'alumine, d'un peu d'hydrate de peroxyde de fer et de carbonate de baryte. On le dissout immédiatement dans l'acide chlorhydrique, on précipite la baryte par l'acide sulfurique, et on partage en deux portions α et β le liquide filtré réuni aux eaux de lavage.

α . On le précipite par l'ammoniaque, on filtre après avoir laissé digérer à chaud, on chauffe au rouge (à la fin avec le chalumeau à gaz), on pèse et on multiplie par 2, et on a ainsi le poids de l'alumine et du peroxyde de fer (*).

β . On le concentre et on y dose le peroxyde de fer avec le protochlorure d'étain (page 253) : ou bien on y ajoute de l'acide tartrique, de l'ammoniaque et du sulfhydrate d'ammoniaque, et on dose le fer à l'état de sulfure (page 251). La quantité de peroxyde de fer

(*) Dans ce précipité, on trouve ordinairement la plus grande partie de l'acide titanique, s'il y en a, en le traitant d'après la méthode décrite dans le paragraphe précédent. Si, après la fusion avec le bisulfate de potasse et le traitement de la masse fondue par l'eau, il y avait un résidu insoluble, ce serait un léger reste de silice.

trouvée ou calculée d'après le sulfure est ensuite multipliée par 2.

Le poids d'alumine est égal au poids trouvé en α moins le résultat de β , et parfois aussi moins les petites quantités de silice et d'acide titanique qui se trouvent en α et qui naturellement doivent aussi être multipliées par 2.

Dans le liquide séparé par filtration du précipité produit par le carbonate de baryte et qu'on ne concentre pas, on verse avec précaution de l'acide sulfurique, on sépare par filtration le sulfate de baryte qu'on lave jusqu'à ce que le liquide qui passe ne présente plus la réaction de l'acide sulfurique. On concentre un peu le liquide filtré (pas assez toutefois pour que le sulfate de chaux se dépose), et on sépare la chaux de la magnésie d'après le § 154. 6. (52).

c. On traite 1 ou 2 grammes d'argile séchée à 100° additionnée d'acide sulfurique par une dissolution aqueuse concentrée d'acide fluorhydrique ou par le même acide gazeux (page 572), ou par le fluorhydrate d'ammoniaque (*H. Rose*) (*). Pour obtenir la désagrégation avec ce dernier, on chauffe d'abord dans une capsule en platine l'argile en poudre fine avec six fois son poids de sel et un peu d'eau; peu à peu on porte au rouge faible (mais pas davantage), jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs. On traite le résidu par l'acide sulfurique et on évapore l'excès de celui-ci. — On fait agir l'acide chlorhydrique sur les sulfates obtenus par l'un ou l'autre de ces procédés. — S'il y a quelque chose qui ne se dissout pas, on laisse déposer, on décante autant qu'on peut le liquide clair et on soumet encore le résidu à l'action de l'acide fluorhydrique ou du fluorhydrate d'ammoniaque. Dans la solution chlorhydrique étendue on verse avec précaution du chlorure de baryum tant qu'il se forme un précipité, puis — sans filtrer — du carbonate d'ammoniaque et un peu d'ammoniaque. On laisse déposer à froid, on filtre, on évapore la solution, on chauffe le résidu au rouge pour chasser les sels ammoniacaux et on opère suivant la page 441 (16) pour doser les alcalis dans le liquide qui renferme encore de la magnésie et de la chaux.

d. On dose la quantité d'eau en maintenant au rouge dans un creuset de platine un poids connu de l'argile séchée à 100°. — (La perte de poids qu'on trouve ainsi donne ordinairement un résultat un peu trop élevé pour la proportion d'eau combinée, parce que bon nombre d'argiles renferment des matières organiques qui se décomposent au rouge, et bien plus il y en a qui laissent dégager de petites quantités de sel ammoniac (voir le travail de Fresenius sur les argiles de Nassau. *Journ. f. prakt. Chem.* LVII, 65).

On connaît maintenant la composition brute de l'argile, mais si l'on

(* *Ann. de Chim. et de Phys.* - Université Lille 1. .

voulait savoir combien il y a de silice en combinaison avec les bases (A), combien à l'état d'hydrate (B), et enfin combien à l'état de sable, ou encore en petite quantité à l'état de silicate mélangé sous forme de sable (C) (sable feldspathique), il faudrait faire les essais suivants.

e. On chauffe pendant 8 à 10 heures une portion pesée d'argile séchée à 100° (1 à 2 grammes) avec un excès d'acide sulfurique mono-hydraté additionné d'un peu d'eau : à la fin on chauffe assez pour chasser l'acide en excès. On laisse refroidir, on ajoute de l'eau, on lave le résidu insoluble (A + B + sable), on le sèche, on le chauffe au rouge, on le pèse et on le traite comme au § 235. b., par une dissolution bouillante de carbonate de soude. On sépare par filtration le sable non attaqué, on le lave, on le chauffe au rouge et on le pèse. En retranchant ce sable de la première somme obtenue, on a le poids A + B. Si cette première somme est égale au poids total de la silice trouvée (en b.) dans l'analyse, c'est que le sable est du quartz pur ; si elle est plus forte, le sable n'est plus du quartz pur, mais de la poudre plus ou moins fine d'un silicate, par exemple du sable feldspathique, et il faut regarder comme représentant (C) la différence entre A + B et la silice totale trouvée en b. — Si dans ce cas on voulait connaître plus à fond la composition du sable, il faudrait en faire une analyse particulière.

f. Pour trouver le poids de silice qu'une dissolution bouillante de carbonate de soude enlève à l'argile (B) et que l'on peut regarder comme étant à l'état de silice hydratée, on fait bouillir à plusieurs reprises dans la solution alcaline un poids plus considérable de l'argile séchée à 100°, et on dose la silice en évaporant à siccité avec de l'acide chlorhydrique le liquide filtré. A est enfin égal à (A + B) — B.

Seconde méthode.

S'il faut analyser des argiles dont la partie argileuse est facilement décomposable par l'acide sulfurique et dont la portion siliceuse est du sable quartzeux, l'opération se simplifie beaucoup.

a. Préparation préliminaire, dessiccation et dosage de l'eau comme dans la première méthode.

b. On décompose environ 2 grammes avec l'acide sulfurique comme en e. dans la première méthode, on chasse par évaporation la plus grande partie de l'acide sulfurique, on étend d'eau et on sépare par filtration la silice et le sable. Après avoir pesé ceux-ci, on les sépare par la dissolution de carbonate de soude et on prend le poids du sable.

c. Au liquide filtré obtenu en b., on ajoute avec précaution une dissolution d'azotate de plomb en évitant d'en mettre un excès : au bout de quelques heures on sépare le résidu de plomb par filtration, on

enlève avec l'acide sulfhydrique l'excès de plomb dans le liquide filtré réuni aux eaux de lavage, on évapore dans une petite capsule et on opère avec le résidu suivant le § 161. 5 (117). Cette méthode se simplifie beaucoup parce qu'en général il n'y a guère, dans les argiles, de quantité appréciable de manganèse.

11. Analyse des pierres calcaires, des dolomies, des marnes, etc.

Comme ces minéraux renfermant du carbonate de chaux et du carbonate de magnésie jouent un très-grand rôle dans l'industrie et dans l'agriculture, leur analyse est un travail qui se présente souvent dans les laboratoires. Suivant le point de vue sous lequel on les considère, l'analyse se fait différemment. 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 petite quantité ; et l'agriculteur ne demande pas seulement quels sont les principes constituants, mais encore quelle est leur solubilité dans les différents milieux.

J'indique d'abord dans ce qui suit la manière de faire une analyse complète et exacte, puis je donnerai des méthodes volumétriques à l'aide desquelles on pourra doser le carbonate de chaux (et celui de magnésie).

Il faut avoir préalablement fait une analyse qualitative exacte.

A. MÉTHODE D'ANALYSE COMPLÈTE.

§ 237.

a. On réduit en poudre un gros morceau du minéral, on mélange bien intimement et on sèche à 100°.

b. Dans un vase à précipité fermé, on traite environ 2 grammes 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 avec de l'eau, on filtre sur un filtre séché et pesé, on lave le résidu insoluble, on le sèche à 100° et on le pèse. En général il est formé de *silice*, d'*alumine* et de *sable*, et assez souvent aussi il contient des *matières humiques*. Si l'on désirait doser ces dernières, on le pourrait dans le traitement g.

c. Dans la solution chlorhydrique on verse de l'eau de chlore, puis de l'ammoniaque en léger excès et on laisse reposer quelques heures dans un lieu chaud en couvrant le vase. On sépare par filtration le précipité qui, outre l'oxyde de manganèse, contient un

peu d'acide phosphorique et presque toujours des traces de chaux et de magnésic : on le lave un peu, on le redissout dans l'acide chlorhydrique. On chauffe le liquide, on le précipite de nouveau avec de l'ammoniaque après addition de chlore, on filtre, on lave, on calcine et on pèse.

Pour doser les éléments du précipité produit par l'ammoniaque, — *peroxyde de fer, oxyde salin de manganèse, alumine, acide phosphorique* — on fera usage de l'essai traité en g.

d. On réunit les liquides séparés par filtration après les deux précipitations par l'ammoniaque et on y dose la *chaux* et la *magnésie* d'après le § 154. 6. (32).

e. Si la pierre calcaire desséchée à 100° donne encore de l'eau au rouge, on la dose suivant le § 36.

f. Si comme éléments volatils la pierre à chaux ne contient que de l'eau et de l'acide carbonique, on peut, pour doser le dernier, la calciner avec le verre de borax (page 360. c.). En retranchant de la perte de poids ainsi obtenue l'eau trouvée en e., on aura l'*acide carbonique*. Si l'on ne peut pas opérer ainsi, on dose l'acide carbonique suivant la page 362. bb., ou plus exactement suivant la page 367. e.

g. Pour trouver les éléments qui ne sont qu'en petite quantité, de même que pour faire l'analyse complète du résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique et du précipité formé par l'ammoniaque, on dissout 20 à 50 grammes du minéral dans l'acide chlorhydrique. Comme il est fastidieux d'évaporer à siccité une aussi grande quantité de liquide, on filtre dans un flacon jaugé d'un litre et à travers un filtre pesé le liquide qu'on a débarrassé de l'acide carbonique en le chauffant assez longtemps. On lave le résidu, on le sèche et on le pèse (son poids n'est pas d'accord avec celui trouvé en b. parce que ce dernier contient déjà la silice qui est encore ici en dissolution).

a. Analyse du résidu insoluble.

aa. On en traite une portion avec la dissolution bouillante de carbonate de soude (§ 235. b.), on élimine la silice de la solution (§ 140. II. a.) et on a ainsi la quantité d'*acide silicique soluble dans les alcalis* qui se trouve dans le résidu.

bb. On en traite une portion d'après la méthode d'analyse des silicates (§ 140. II. b.). On retranchera de la *silice* trouvée dans cette opération celle qui a été obtenue en aa.

cc. Si le résidu contient des *matières organiques* (humus), on en détermine le carbone par la méthode des analyses organiques élémentaires (page 577. b.). On peut admettre avec *Petzholdt* (*), qui a déter-

(*) Journ. de l'École Polytechnique, t. 11, p. 111.

miné de cette façon les matières organiques colorant différentes dolomies, que 58 p. de charbon correspondent à 100 p. de substances organiques (acides de l'humus).

dd. Si le résidu renferme des *pyrites* (voir *Petzholdt* (loc. cit.), *Ebelmen* (*), *Deville* (**), *Roth* (***)), on fond une nouvelle portion du résidu avec du carbonate de soude et du salpêtre, on reprend par l'eau, on évapore à siccité avec de l'acide chlorhydrique, on humecte avec de l'acide chlorhydrique, on filtre, on dose l'acide sulfurique dans le liquide filtré et on en conclut la quantité de pyrites (****).

β. Analyse de la dissolution chlorhydrique.

aa. Après avoir amené la solution acide au volume 1000 CC. et avoir bien mélangé, on en prend la moitié pour y doser la *silice*, la *baryte*, la *strontiane*, l'*alumine*, le *protoxyde de manganèse*, le *protoxyde de fer* et l'*acide phosphorique*, en suivant le § 209. 7. (page 688).

bb. Bien que l'on puisse, en faisant l'essai aa., rechercher et même doser les métaux précipitables par l'acide sulfhydrique dans leur solution acide, comme par exemple le cuivre, il est plus commode cependant d'employer pour cela un quart de la solution acide. — On lave, on sèche et on traite par le sulfure de carbone le précipité qui sera formé par le courant de gaz. S'il y a un résidu on l'examinera.

cc. Enfin on fera servir le dernier quart de la liqueur chlorhydrique au dosage des *alcalis* (****). Pour cela on y met de l'eau de chlore, puis de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque, on filtre après avoir laissé reposer assez longtemps, on évapore à siccité le liquide filtré, on calcine au rouge dans une capsule de platine pour enlever les sels ammoniacaux, et enfin on sépare la magnésie d'avec les alcalis, d'après la page 441 (16). Si l'on veut avoir quelque confiance dans les résultats, il faut s'assurer avant tout que les réactifs ne renferment pas de petites

(*) *Compt. rend.*, VXXIII, 681.

(**) *Compt. rend.*, XXXVII, 1001.

(***) *Journ. f. prakt. Chem.*, LVIII, 84.

(****) Si dans le résidu il y a du sulfate de baryte ou de strontiane, ils se régénèrent quand on évapore la masse avec l'acide chlorhydrique. Ils restent donc de nouveau sur le filtre, tandis que l'acide sulfurique provenant du soufre de la pyrite passe dans le liquide filtré.

(*****) Pour savoir si dans un calcaire il y a des alcalis et quelle est leur nature, le moyen le plus simple est celui donné par *Engelbach* (*Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXIII, 260). On chauffe fortement au rouge sur un chalumeau à gaz et dans un creuset en platine une portion de la pierre réduite en poudre, on fait bouillir avec un peu d'eau, on neutralise avec l'acide chlorhydrique, on précipite avec l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, on filtre, on évapore à siccité et on examine au spectroscope. On peut aussi chercher par l'analyse spectrale la strontiane et la baryte dans le précipité formé par le carbonate d'ammoniaque, après l'avoir traité par l'acide chlorhydrique et avoir évaporé à siccité.

quantités d'alcalis fixes, et ne pas faire usage de vases en verre ou en porcelaine.

Si la pierre à chaux renferme un sulfate soluble dans l'acide chlorhydrique, on précipite d'abord l'acide sulfurique par un léger excès de chlorure de baryum, on laisse déposer, on sépare le sulfate de baryte qu'on dosera plus tard, et on continue comme il est dit pour trouver les alcalis.

h. Comme le spath calcaire et l'arragonite peuvent contenir des fluorures (*Jenzsch*) (*), il faut dans une analyse exacte ne pas oublier la recherche du fluor. On traite pour cela un essai assez notable par l'acide acétique jusqu'à décomposition complète des carbonates de chaux et de magnésic; on évapore à siccité jusqu'à ce qu'on ait chassé tout l'excès d'acide acétique, et on reprend le résidu par l'eau (§ 138. I.). Le fluor se trouve dans le résidu. Si l'on en reconnaît la présence dans une portion (**), on procédera au dosage quantitatif suivant le § 166. 5.

i. Si le calcaire renferme des chlorures, on en traite à une douce chaleur une assez grande quantité par l'eau et l'acide azotique, on filtre et on précipite le liquide par le sel d'argent.

k. Au point de vue de l'agriculture, il est souvent d'un grand intérêt de savoir exactement comment se comporte un calcaire ou une marne avec les dissolvants faibles. On peut pour cela les traiter d'abord par de l'eau, puis par de l'acide acétique et enfin par de l'acide chlorhydrique, et étudier séparément chaque dissolution et chaque résidu. C'est ainsi qu'ont été faites les analyses de marnes par *C. Struckmann* (***).

l. Pour séparer dans les chaux hydrauliques le carbonate de chaux et la chaux caustique, s'il y en a, d'avec les silicates, *Deville* (****) recommande de les faire bouillir avec une dissolution d'azotate d'ammoniaque, qui dissout le carbonate de chaux et la chaux pure, mais ne doit pas attaquer les silicates. Toutefois *Gunning* (*****) a trouvé que par ce moyen il y avait toujours de la silice éliminée par suite de la décomposition d'une quantité plus ou moins grande de silicate aluminocalcaire.—On peut dire qu'il n'y a pas de moyen connu pour atteindre rigoureusement ce but : on peut tout au plus recommander l'emploi de l'acide acétique. *C. Knausz* (*****) fait usage d'acide chlorhydrique.

(*) *Pogg. Ann.*, XCVI, 145.

(**) Voir *Analyse qualitative*, § 146, 6.

(***) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXIV, 170.

(****) *Compt. rend.*, XXXVII, 1001.

(*****) *Journ. f. pract. Chem.*, LXIII, 518.

(*****) *Chem. Centralbl.*, 1855.

B. DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU CARBONATE DE CHAUX ET DU CARBONATE DE MAGNÉSIE (POUR les usages industriels).

§ 238.

a. Si le minéral ne renferme que du carbonate de chaux, on peut en déduire la proportion d'après la quantité d'acide qu'il faut pour le décomposer. On applique dans ce cas la méthode décrite au § 223 (*). On peut encore réussir en dosant l'acide carbonique d'après la page 562. bb. et en calculant pour chaque équivalent d'acide = 22 un équivalent de carbonate de chaux = 50.

b. Mais s'il y a du carbonate de magnésie en présence du carbonate de chaux, le procédé précédent donnera la quantité totale de carbonate de chaux et de magnésie, ce dernier évalué par une quantité équivalente de carbonate de chaux (c'est-à-dire que pour 42 de carbonate de magnésie on aura compté 50 de carbonate de chaux).

Si donc on veut connaître les quantités séparées de chaux et de magnésie, il faut, outre cette première détermination de l'acide carbonique, doser soit la chaux, soit la magnésie. On pourra pour cela choisir une des deux méthodes suivantes.

1. On ajoute à la dissolution étendue de 2 ou 3 grammes du minéral de l'ammoniaque et de l'oxalate d'ammoniaque en excès, on laisse reposer 12 heures et on filtre. On chauffe au rouge avec le filtre le précipité d'oxalate de chaux, et on traite suivant le § 223 le carbonate de chaux ainsi obtenu. On a donc de cette façon la chaux seule, on en conclut par différence la quantité de carbonate de magnésie par un calcul simple. Si la séparation de la chaux d'avec la magnésie doit être tout à fait exacte, il faudra faire une double précipitation (§ 154. G. a.).

2. On dissout de 2 à 5 grammes du minéral dans de l'acide chlorhydrique ordinaire, non titré, en ayant soin d'en mettre le moins possible en excès, puis on y ajoute une solution de chaux dans de l'eau sucrée tant qu'il se forme un précipité. De cette façon on ne précipite que la magnésie.

On filtre, on lave, on traite suivant le § 233 et on obtient ainsi la quantité de magnésie. En retranchant du poids total des carbonates la quantité de carbonate de chaux équivalente au carbonate de magnésie calculé, on aura le poids de carbonate de chaux.

On n'emploiera la seconde méthode que lorsqu'il y aura peu de magnésie.

(*) Cette méthode est indiquée par Buineau.

12. Analyse des minerais de fer.

Les minerais les plus communs, et ceux dont nous parlerons ici, sont : l'hématite rouge, l'hématite brune, le fer limoneux, le fer magnétique et le fer spathique. Tantôt il faut faire une analyse complète, tantôt il ne faut doser que quelques éléments (le fer, l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, etc.); enfin parfois il ne faut s'occuper que de la proportion de fer qu'on peut retirer.

A. MÉTHODES POUR L'ANALYSE COMPLÈTE.

§ 239.

I. Hématite rouge.

Si les minerais d'hématite rouge ne renferment que du peroxyde de fer, de l'humidité et de la gangue insoluble dans les acides, on les analyse d'après le procédé 1. — S'ils contiennent des phosphates et des carbonates alcalino-terreux, du manganèse, etc., je conseille de suivre la méthode 2.

Première méthode.

On réduit le minerai en poudre aussi fine que possible et on sèche à 100°.

a. On pèse un essai dans une nacelle en platine ou en porcelaine (*), on l'introduit dans un tube en verre peu fusible, on y fait passer un courant d'air sec et on chauffe jusqu'à ce qu'on ait chassé toute l'humidité. On laisse refroidir dans le courant d'air sec et on pèse. La perte de poids donne la proportion d'eau.

b. On replace la nacelle dans le tube de verre et on chauffe dans un courant d'hydrogène sec tant qu'il se dégage de l'eau et à la fin on élève davantage la température. On laisse refroidir dans le courant gazeux, on pèse. La perte de poids fait connaître l'oxygène combiné au fer et permet alors de calculer le peroxyde de fer.

c. On introduit la nacelle renfermant le fer réduit dans un ballon d'un quart de litre, on verse un peu d'eau, puis de l'acide sulfurique étendu et on ferme le ballon non hermétiquement en retenant entre le goulot et le bouchon le fil de platine fixé à la nacelle en porcelaine et qui permet de la retirer du tube. Le fer réduit se dissout avec dégagement d'hydrogène et en chauffant légèrement on favorise la réaction. Quand c'est fini, on soulève la nacelle, on la lave en recevant l'eau

(*) On peut peser dans un tube à bords, pourvu qu'il soit en verre peu fusible.

dans le ballon, on chauffe à une légère ébullition pour chasser tout l'hydrogène, on laisse refroidir, on remplit avec de l'eau jusqu'au trait de jauge, on laisse déposer, on prend 100 CC. du liquide et on y dose le fer avec le permanganate ou le chromate de potasse (pages 221 et 226). Ce résultat doit être d'accord avec celui de b. — Si cela n'arrivait pas, c'est que la solution de protoxyde de fer renfermerait un peu de peroxyde. Il faudrait alors faire bouillir d'abord 100 nouveaux CC. avec un peu de zinc (le mieux dans un courant d'acide carbonique), puis titrer de nouveau avec le caméléon.

d. On ramasse sur un filtre le *résidu* déposé dans le ballon, on le lave, on le sèche, on le calcine et on le pèse. Il est formé généralement de silice, mais il peut aussi contenir de l'alumine et de l'acide titanique. Pour trouver ce dernier et au besoin le doser, on fond le résidu avec du bisulfate de potasse, on dissout la masse fondue dans l'eau froide et on cherche à séparer l'acide titanique par une ébullition prolongée (§ 107).

Seconde méthode.

Elle est la même que celle employée pour l'hématite brune : voir plus bas.

Si le minerai est bien finement pulvérisé, et si pour le décomposer et le dissoudre on fait usage d'acide chlorhydrique concentré et fumant, en suffisante quantité et en aidant par une douce chaleur, mais sans aller jusqu'à l'ébullition, on peut être certain que la dissolution et la désagrégation se font en quelques heures. — Il faudra essayer d'après la page 569 si la silice éliminée ne renferme pas d'acide titanique.

II. Hématite brune.

Les hématites brunes renferment le fer en totalité ou en grande partie à l'état de peroxyde, en outre il y a du peroxyde de manganèse, de l'alumine, souvent de petites quantités de chaux et de magnésium, de silice (unie à des bases), d'acide phosphorique et d'acide sulfurique, et des quantités tantôt considérables tantôt faibles de sable quartzueux ou de gangue insoluble dans l'acide chlorhydrique (*).

On commence par réduire le minerai en poudre fine, que l'on sèche sous l'exsiccateur ou à 100° suivant les circonstances, et on calcine

(*) Outre ces éléments, qui sont les plus fréquents, on peut parfois, en faisant une analyse exacte, en découvrir d'autres. Ainsi, A. Müller (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXXVI, 127) a trouvé dans un minerai pisiforme de Carlshutte, près d'Alfeld, de la potasse, de l'acide arsénique et de l'acide vanadique en quantités mesurables, et des traces de chrome, de cuivre et de molybdène. Voir Deville (*Compt. rend.*, t. IX, p. 210) sur un minerai de fer très-riche en vanadium.

un essai au rouge pour déterminer la proportion d'eau. Il ne faut pas oublier que si le minéral renfermait des carbonates alcalino-terreux ou du carbonate de protoxyde de fer, il ne faudrait pas déduire la quantité d'eau de la perte de poids, mais la recueillir et la peser directement (§ 36).

On fait digérer environ 10 gram. du minéral en poudre fine dans un ballon avec de l'acide chlorhydrique fumant jusqu'à complète décomposition, on évapore à siccité au bain-marie dans une capsule (*), on humecte avec de l'acide chlorhydrique, on chauffe, on étend d'eau, on filtre dans un ballon jaugé de 500 CC. et on lave le résidu. Après calcination, on le pèse : il est formé de sable quartzeux, de gangue insoluble et de silice éliminée. En le traitant par la solution bouillante de soude on peut enlever cette dernière et en connaître la proportion (§ 235. b.). — S'il fallait déterminer complètement la nature de la gangue on la traiterait comme les silicates (page 570. b.).

On opère maintenant comme il suit avec le liquide filtré amené au volume de 500 CC.

1. Pour doser l'acide sulfurique, on évapore 100 CC. afin de chasser la plus grande partie de l'acide chlorhydrique, on étend avec environ 200 CC. d'eau, on verse du chlorure de baryum et on laisse reposer au moins 24 heures. On sépare par filtration le léger précipité de sulfate de baryte qui se forme ordinairement.

2. Dans 100 CC. on dose l'acide phosphorique avec le molybdate d'ammoniaque (§ 134. I. b. β.). Il ne faut pas oublier que s'il y avait de l'acide arsénique il serait aussi précipité par l'acide molybdique. Il faudrait donc dans ce cas l'éloigner d'abord en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans la liqueur chauffée à 70°.

3. Dans 50 CC. on dose le fer volumétriquement avec la solution de protochlorure d'étain (page 235) et on fait cette opération deux fois. Si la dissolution renfermait du protochlorure de fer, il faudrait d'abord chauffer les essais mesurés avec un peu de chlorate de potasse, puis porter à l'ébullition pour chasser le chlore.

4. Si on précipite 100 CC. avec l'acétate d'ammoniaque suivant le § 161. 2. (112), après avoir toutefois fait bouillir avec un peu d'acide azotique si la liqueur renfermait du protochlorure de fer, le précipité, qu'il faudra après lavage sécher, calciner et peser, renferme tout l'oxyde de fer, toute l'alumine, tout l'acide phosphorique et ordinairement aussi une portion de la silice. Après l'avoir pesé on le fond avec du bisulfate de potasse en élevant graduellement la température jusqu'à fusion complète. En traitant la masse fondue par de l'eau il reste de

(* S'il y avait de l'acide arsénique en quantité appréciable, il ne faudrait pas faire l'évaporation de la solution chlorhydrique

la silice. — On trouve l'alumine par différence en retranchant du poids total du précipité la silice, l'acide phosphorique et le peroxyde de fer. Si l'on veut doser directement l'alumine, il faut employer la méthode de la page 464 (72), comme étant la plus exacte, seulement il faut faire attention qu'en séparant le fer à l'état de sulfure, l'acide phosphorique passe dans la dissolution et que si la quantité d'alumine est un peu considérable, il se précipite tout entier avec l'alumine : il faut donc le retrancher du poids du précipité d'alumine. Si au contraire l'acide phosphorique domine, le précipité d'alumine est un phosphate de composition Al^2O^3, PhO^3 , d'après laquelle il faudra calculer l'alumine.

Dans le liquide séparé par filtration du précipité formé par l'acétate alcalin, on dose le manganèse et les terres alcalines ainsi que cela est dit au § 161. 2. (112). — Si dans l'analyse qualitative on avait trouvé des traces déterminables de cuivre et d'arsenic, il faudrait d'abord les séparer par l'acide sulfhydrique. On peroxyde alors avec l'acide azotique le protoxyde de fer formé et on opère comme plus haut.

5. S'il y a du protoxyde de fer et de l'acide carbonique, on les dose comme nous le verrons à propos du fer pathique.

III. Fer limoneux.

Les fers limoneux sont des mélanges de peroxyde fer hydraté avec des sels basiques de fer et de silice, d'acide phosphorique, sulfurique, arsénique, crénique, apocrénique, humique : en outre ils renferment souvent de la gangue, de l'alumine, de l'oxyde de manganèse, de la chaux et de la magnésie.

Après les avoir pulvérisés et séchés, on en chauffe un essai au rouge dans un creuset de platine ouvert : au commencement on chauffe doucement pour brûler les acides organiques, puis on élève peu à peu la température en inclinant le creuset. La perte de poids correspond à l'eau et aux matières organiques.

Avec une seconde portion, qu'on n'aura pas chauffée, ou seulement chauffée assez pour détruire la matière organique, on opère suivant la méthode II.

S'il fallait reconnaître et doser les acides organiques, on ferait bouillir avec de la lessive de potasse pure un assez fort essai du minerai finement pulvérisé, jusqu'à ce qu'il soit transformé en une masse gélatineuse. On filtre et on traite le liquide suivant le § 209. 11.

IV. Fer magnétique.

Le minerai magnétique renferme le fer à l'état d'oxyde salin. On en fait l'analyse comme celle de l'hématite rouge : seulement dans une

portion dissoute au milieu d'une atmosphère d'acide carbonique ou dose volumétriquement soit le protoxyde de fer avec le chromate de potasse (page 226), soit le peroxyde avec le protochlorure d'étain (page 233).

V. Fer spathique.

Le fer spathique contient du carbonate de protoxyde de fer, le plus souvent avec du carbonate de protoxyde de manganèse et des carbonates alcalino-terreux et fréquemment aussi de l'alumine et de la gangue.

On sèche le minerai réduit en poudre.

a. On détermine la quantité d'eau d'après le § 36.

b. On dose l'acide carbonique suivant la page 365. e.

c. On dissout un troisième essai d'environ 8 à 10 grammes dans l'acide chlorhydrique, on ajoute un peu de chlorate de potasse pour perchlorurer tout le fer, on fait bouillir jusqu'à ce que toute odeur de chlore ait disparu, on filtre et on traite le résidu et la dissolution comme on ferait avec l'hématite brune.

d. Dans une quatrième portion dissoute avec de l'acide chlorhydrique dans un courant d'acide carbonique, on dose soit le protoxyde de fer avec le bichromate de potasse, soit le peroxyde avec le protochlorure d'étain.

B. ESSAI DES MINÉRAIS AU POINT DE VUE DE LEUR RICHESSE EN FER.

§ 240.

1. Procédés par les liqueurs titrées.

Pour reconnaître la richesse des minerais au point de vue du fer, on a proposé bien des méthodes volumétriques : les unes ont eu du succès, d'autres ont été mises de côté. Celle même qu'on a regardée longtemps comme la plus commode et la plus exacte, fondée sur l'emploi du permanganate de potasse, a perdu de la valeur depuis que *Lœwenthal* et *Lenssen* (*) ont montré que dans les solutions chlorhydriques on n'obtenait de résultats exacts que lorsque pour fixer le titre du caméléon et en faire usage, on se plaçait dans les mêmes conditions de dilution du liquide, d'acidité et de température (voir page 422).

Parmi les procédés que nous allons indiquer, le premier se recommande par sa simplicité et l'exactitude des résultats.

(*) *Zeitschrift für analyt. Chem.* Université Lille 1

Première méthode.

On fait dissoudre à une douce chaleur, sans porter à l'ébullition, un essai du minerai de fer *très-finement* pulvérisé et suivant les circonstances desséché de l'une ou de l'autre des façons connues. Pour l'hématite rouge il faut absolument de l'acide chlorhydrique fumant, et nous conseillons aussi de l'employer pour l'hématite brune. Lorsque la décomposition et la dissolution sont achevées, on ajoute s'il y a du protoxyde de fer un peu de chlorate de potasse, on fait bouillir pour

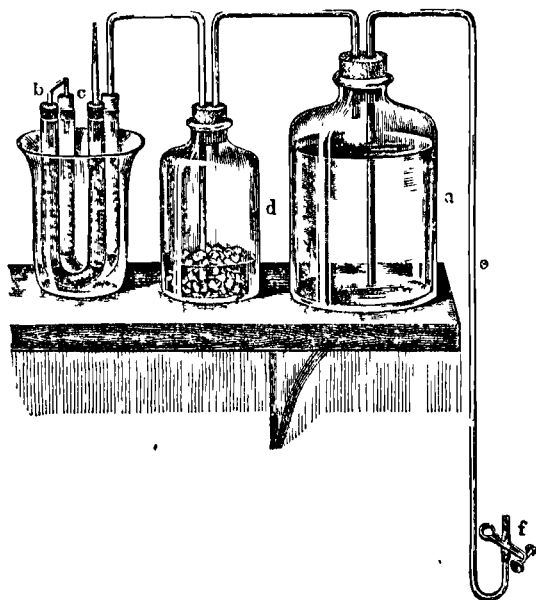


Fig. 172.

chasser tout le chlore libre et on dose le peroxyde de fer avec le protochlorure d'étain (page 235). Il n'est pas nécessaire de séparer le liquide de la gangue insoluble. Si l'on renferme la solution de protochlorure d'étain dans un flacon disposé comme le représente la figure 172, on peut la garder longtemps sans altération; cependant je conseille pour plus de certitude de reprendre son titre avant chaque nouvelle série d'analyses. Le flacon *a* contenant la solution de protochlorure d'étain est hermétiquement fermé avec un bouchon en caoutchouc percé de

deux trous. On soutire le liquide au moyen du siphon *e* : l'air qui pénètre dans le vase traverse les deux tubes en U *b* et *c*, puis le flacon *d* : tous trois renferment de la pierre ponce imbibée d'une sorte dissolution alcaline de pyrogallate de potasse. Cette solution est préparée en versant dans les tubes et dans le flacon une solution d'acide pyrogallique, puis une solution concentrée de potasse, et cela un peu avant de monter l'appareil : comme le pyrogallate de potasse absorbe rapidement l'oxygène de l'air, les vases ne renferment bientôt plus que de l'azote pur.

Quand tout est prêt, on adapte un tube à l'extrémité *f*, on aspire jusqu'à ce que tout le siphon soit plein, puis on ferme la pince. — Pour remplir une pipette ou une burette, on en fixe la pointe dans le tube en caoutchouc *f*, on ouvre la pince *f* après avoir desserré celle de l'instrument à remplir et on laisse monter le liquide de bas en haut. On ferme la pince *f*, puis celle de la burette que l'on retire.

Deuxième méthode.

Comme dans la première méthode, on prépare une dissolution qui renferme tout le fer du minerai à l'état de perchlorure, mais qui soit bien exempte d'acide azotique et de chlore, on neutralise autant que possible tout l'acide libre avec une lessive de potasse ou de soude, on met tout le liquide avec ou sans le résidu dans un flacon à l'émeri et on y jette des fragments d'iodure de potassium complètement exempt d'iodate de potasse. La quantité d'iodure ne doit pas seulement suffire pour transformer tout le perchlorure en protochlorure, mais doit encore pouvoir dissoudre l'iode mis en liberté. On fixe solidement le bouchon et on chauffe une demi-heure au bain-marie. Après refroidissement on verse une solution titrée d'hyposulfite de soude jusqu'à ce que le liquide soit presque décoloré, puis de l'empois d'amidon léger, et enfin de l'hyposulfite de soude jusqu'à décoloration de l'iodure d'amidon. 1 équivalent d'iode mis en liberté correspond à 2 équivalents de fer (*F. Mohr* (*). — *C. D. Braun* (**). *Braun* conseille, ainsi que *Mohr* dans son premier mémoire, de fixer la valeur de l'hyposulfite de soude avec une solution de perchlorure de fer connue, en traitant comme nous venons de le dire un volume de cette solution (10 à 20 CC.) contenant 0^{gr},1 de fer. On a de suite de cette façon le rapport entre la solution d'hyposulfite de soude et le fer dissous à l'état de perchlorure. Dans son plus récent travail *Mohr* recommande de fixer la valeur de l'hyposulfite de soude avec le bichromate de potasse. On dissout 4^{gr},919 de bichromate de potasse fondu de façon à faire un litre et on fixe le titre avec 20 CC. de cette solution. On les verse

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXIII, 257. — *Zeitschrift f. Anal. Chem.*, II, 245.

(**) *Journ. f. Prakt. Chem.*, LXXIV, 425. — *Zeitschrift f. Anal. Chem.*, I, 53.

dans un flacon à l'émeri, on ajoute de l'acide chlorhydrique et de l'iodure de potassium, on fait digérer une demi-heure à une douce chaleur et on fait agir l'hyposulfite de soude jusqu'à ce que disparaisse la couleur de l'iodure d'amidon. La concentration de l'hyposulfite est convenable quand il en faut environ 20 CC. pour 20 CC. de la solution de bichromate. La quantité d'hyposulfite qu'il faudra dans cette expérience correspond à 0^{gr},112 de fer (qui se trouve à l'état de perchlorure).

Les analyses que cite *Fr. Mohr* sont satisfaisantes, ainsi que les nombres obtenus par *Braun*. Les résultats que j'ai obtenus ne laissent non plus rien à désirer quand le travail se faisait à peu près dans les mêmes conditions, mais il y avait quelques variations quand je changeais la dilution du liquide et la proportion d'acide chlorhydrique.

Troisième méthode.

On prépare une solution chlorhydrique comme dans la première méthode, on étend d'eau, on réduit avec le zinc dans un courant d'acide carbonique (page 252) et on dose le protochlorure de fer avec une solution titrée de permanganate de potasse, en faisant attention aux observations de la page 422 à propos des solutions de protoxyde de fer qui renferment de l'acide chlorhydrique.

Quatrième méthode.

On fond le minerai réduit en poudre très-fine avec du bisulfate de potasse : on chauffe d'abord doucement, puis peu à peu on porte à une température plus élevée que l'on maintient assez longtemps, pas toutefois de façon à chasser complètement le second équivalent d'acide sulfurique : on dissout le résidu dans de l'acide sulfurique étendu, on réduit la solution en la faisant bouillir avec du zinc dans l'appareil de la page 222. Enfin on dose le protoxyde de fer avec le caméléon. — La difficulté de ce procédé c'est qu'une décoloration de la liqueur n'indique pas si la réduction du peroxyde de fer est complète : il faut d'après cela pour s'en assurer mettre une goutte du liquide sur une assiette en porcelaine et la toucher avec une goutte d'une solution de sulfo-cyanure de potassium. S'il se produit une coloration rouge nette c'est que la réduction n'est pas achevée. Cette réaction du sulfo-cyanure est tellement sensible, qu'il ne faut pas faire attention à une légère nuance rougeâtre.

2. Procédé d'analyse par les pesées.

Je décrirai ici la méthode de *Fuchs* (*), parce que les travaux ré-

(*) *Journ. f. Prakt. Chem.* 1870, 160.

cents de J. Læwe (*) et de R. Kænig (**) ont montré le peu de valeur des objections que quelques chimistes avaient faites à ce procédé.

a. *Procédé ordinaire* (tel qu'il est décrit par Læwe).

Dans un ballon en verre à long col, d'environ 500 CC. et que l'on tient incliné, on chauffe avec de l'acide chlorhydrique le minéral réduit en poudre fine : s'il est riche on en prend de 1 gr. à 1^{er},5, avec les plus pauvres on opère sur 2 à 3 gram. Lorsque tout l'oxyde de fer est dissous, on ajoute par portions un peu de chlorate de potasse, de préférence du chlorate fondu, jusqu'à ce que le liquide répand l'odeur du chlore, puis on chauffe jusqu'à ce que cette odeur ait tout à fait disparu. On étend d'eau en remplissant le ballon à moitié, on ferme le col avec un bon bouchon à travers lequel passe à fermeture hermétique un tube de verre ouvert aux deux bouts, long d'environ 25 centimètres, on incline le ballon et on chauffe pendant *au moins* un quart d'heure à une ébullition modérée pour être certain que l'on a chassé tout le chlore et tout l'air qui se trouvait dans le ballon et dans l'eau qu'on a ajoutée.

Pendant que la liqueur est en *ébullition continue*, on ôte le bouchon et on plonge dans le liquide une lame de cuivre pur, bien décapée, fixée à un fil de platine. À l'aide du bouchon on soutient d'abord cette lame dans le col afin qu'elle s'échauffe, sans quoi en la plongeant froide il pourrait y avoir projection. On soulève le bouchon, on laisse glisser la lame de cuivre de façon qu'elle soit couchée horizontalement au fond du ballon et soit complètement couverte par le liquide, on enfonce solidement le bouchon, on incline de nouveau le ballon et on a soin que pendant ces manipulations la solution de fer qui recouvre le cuivre ne cesse pas de bouillir. L'ébullition doit être modérée et non pas violente, et il faut la continuer jusqu'à ce que la réduction du sel de fer soit complète, c'est-à-dire, que la liqueur soit incolore, ou tout au plus si faiblement colorée en vert qu'on ait peine à en saisir la nuance. En général deux heures suffisent pour que l'opération soit terminée, mais parfois aussi il faut prolonger l'ébullition pendant trois ou quatre heures pour éloigner toutes les influences nuisibles à l'exactitude des résultats. On aura soin que toujours le cuivre soit couvert par le liquide. Comme il faut bien se garder de rajouter de l'eau, on en mettra d'abord une suffisante quantité.

La lame de cuivre devra peser à peu près 6 grammes. On la fait avec du cuivre réduit par la galvanoplastie, et on lui donne la longueur et la largeur convenables pour qu'on puisse l'introduire dans le col du ballon et qu'elle puisse se tenir horizontale dans le liquide. On

(*) *Journ. f. pract. Chem.*, LXXII, 28.

(**) *Journ. f. pract. Chem.*, LXXII, 56.

la nettoie avec du papier de verre, on la pèse et on la fixe au fil de platine.

La réduction achevée, on enlève le bouchon, on retire rapidement la lame de cuivre du sein du liquide bouillant, on la plonge dans un vase rempli d'eau distillée, on la lave avec la fiole à jet, on la sèche entre des feuilles de papier buvard, on la sépare du fil de platine, on la pèse et on calcule pour chaque équivalent de cuivre dissous un équivalent de fer, d'après l'équation : $\text{Fe}^2\text{Cl}^5 + 2\text{Cu} = 2\text{FeCl} + \text{Cu}^2\text{Cl}$. L'éclat du cuivre disparaît; pendant l'opération il a un aspect mat, mais il n'est pas noirâtre, comme cela arrive quand on emploie du cuivre ordinaire.

Avec du peroxyde de fer pur, *J. Læwe* a trouvé dans quatre essais : 99,7 — 99,6 — 99,6 — 99,6 — pour cent de peroxyde de fer.

Kœnig opère tout à fait de la même façon. Il recommande pour laver et sécher la lame de cuivre, de la plonger d'abord assez longtemps dans de l'eau chaude pour enlever toute trace de solution saline qui reste dans les pores, puis dans de l'alcool absolu pour enlever l'eau, et enfin dans de l'éther. Pour éviter que pendant l'ébullition des fragments de la lame se détachent, il l'enveloppe avec le fil de platine. Celui-ci par son élasticité préserve le cuivre des chocs contre les parois et en outre il favorise la réduction.

Les résultats de *Kœnig* ont varié entre 99,5 et 100,5 pour 100. .

b. *Méthode modifiée.*

Si le minerai de fer contient de l'acide titanique en quantité un peu notable, on ne peut appliquer la méthode de *Fuchs* qu'en la modifiant; mais comme ce cas est rare, je renvoie au travail original (*).

Si le minerai contient de l'acide arsénique on ne peut pas non plus opérer comme nous venons de le dire, parce que le cuivre se couvre d'un dépôt boueux d'arséniure de cuivre. Dans ce cas on peut enlever l'acide arsénique en fondant d'abord le minerai avec du carbonate de soude et en le lavant, puis on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique et on achève suivant a.

15. Fer chromé.

§ 241.

Le fer chromé est formé essentiellement d'une combinaison de sesquioxyde de chrome et de protoxyde de fer : il n'est pas rare qu'une partie de l'oxyde de chrome soit remplacée par du peroxyde de fer

(*) *Journ. f. prakt. Chem.* XVIII, 495. — *Kœnig, Journ. f. prakt. Chem.*, LXXII 38.

et de l'alumine, et une portion de protoxyde de fer par de la magnésie. En outre il y a souvent à l'état de mélange des silicates, de petites quantités de chaux, d'oxyde de manganèse, d'acide titanique, etc.

La méthode suivante donne non-seulement la richesse en chrome, mais permet en outre de doser exactement tous les éléments.

On broie d'abord le minéral en poudre impalpable. Il faut faire cette opération avec soin et patience, car c'est d'elle que dépend la réussite de l'analyse. On prendra suivant les circonstances la poudre simplement séchée à l'air ou desséchée à 100°.

On en fond environ 0^{rr},5 dans un assez grand creuset en platine avec 6 grammes de bisulfate de potasse : on maintient d'abord 15 minutes à une température qui doit à peine dépasser le point de fusion du sel de potasse, puis on active la chaleur de façon que le fond du creuset soit à peine rougi : on laisse ainsi pendant 15 ou 20 minutes. La masse fondue ne doit pas s'élever au delà de la moitié de la hauteur du creuset. Pendant cette première période la matière est en fusion tranquille et il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide sulfurique. Au bout de 20 minutes on chauffe davantage pour chasser le second équivalent d'acide sulfurique et même pour décomposer en partie le sulfate de fer et celui de chrome. A la masse fondue on ajoute 3 grammes de carbonate de soude pur, on chauffe pour faire fondre et pendant une heure on ajoute par petites portions environ 3 grammes de salpêtre, en maintenant toujours au rouge faible, puis on chauffe 15 minutes au rouge vif. On traite par l'eau bouillante la masse refroidie, on filtre chaud et on lave le résidu avec de l'eau bouillante. On fait digérer ce résidu à chaud avec de l'acide chlorhydrique. S'il reste du minerai non désagrégé, il ne faut pas le peser, mais le soumettre de nouveau au traitement précédent. Dans le liquide filtré alcalin, contenant tout le chrome à l'état de chromate alcalin, il y a quelquefois de petites quantités d'acide manganique, de silice, d'alumine et rarement d'acide titanique. Pour les éliminer on évapore au bain-marie la dissolution avec un excès d'azotate d'ammoniaque en poussant presque jusqu'à siccité et jusqu'à ce que toute l'ammoniaque libre soit chassée. En ajoutant de l'eau, la silice, l'acide titanique, l'alumine et le peroxyde de manganèse restent non dissous. On filtre, on ajoute un excès d'acide sulfureux pour réduire l'acide chromique en sesquioxycde de chrome, on chauffe à l'ébullition, on ajoute un léger excès d'ammoniaque, on fait bouillir quelques minutes et on lave l'hydrate d'oxyde de chrome par décantations répétées, en jetant l'eau de lavage sur un filtre, jusqu'à ce que celle-ci ne contienne plus d'acide sulfurique. Après avoir séché et chauffé au rouge le précipité, il contient toujours un peu de chromate alcalin, parce qu'il avait retenu un peu d'alcali. On ne le pèse 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 et on pèse seulement alors l'oxyde de chrome parfaitement pur (*T. S. Hunt (*)*).—*F. A. Genth (**)*.

On pourra séparer d'après les méthodes générales les substances que contient la solution chlorhydrique, ainsi que le résidu de l'évaporation avec l'azotate d'ammoniaque.

14. Pyrite de cuivre.

§ 242.

Cette pyrite renferme du cuivre, du fer, du soufre et de la gangue. Il faut procéder à une analyse qualitative pour savoir s'il y a d'autres métaux.

On sèche à 100° le minerai réduit en poudre on ne peut pas plus fine.

a. Dans un ballon à long col que l'on incline, on chauffe un essai d'environ 1 gramme avec de l'acide azotique fumant; au bout de quelque temps, on verse de l'acide chlorhydrique concentré, on laisse digérer jusqu'à décomposition complète et on évapore presque à siccité à une douce chaleur. Si l'acide chlorhydrique n'a pas suffi pour décomposer et éliminer tout l'acide azotique, on en ajoute une nouvelle quantité et on recommence l'évaporation. Après avoir repris par de l'eau, on filtre, on rassemble sur un filtre séché à 100° et on pèse le résidu qui peut encore contenir un peu de soufre échappé à la dissolution. Après avoir séché à 100° et pesé, on chauffe le filtre au contact de l'air jusqu'à complète élimination du soufre et jusqu'à ce que le papier soit tout à fait brûlé, et s'il y a une différence entre le poids du résidu séché et celui du résidu calciné, on la compte comme du soufre. On comprend toutefois que cela ne sera possible qu'autant que le résidu sera formé par une gangue ou toute autre substance qui, une fois séchée à 100°, ne retient plus d'eau. Dans le cas contraire il faudrait chercher la quantité de soufre non dissous par la méthode de la page 410. a. Si le minerai contient de la pyrite de plomb, il pourra y avoir du sulfate de plomb dans le résidu. On le fait alors digérer avec du tartrate ou de l'acétate d'ammoniaque pour enlever le sulfate de plomb et on précipite le plomb avec de l'acide sulfhydrique: on le dose à l'état de sulfure (page 252) et on calcule la quantité de *soufre* qu'il faut ajouter à la masse totale et la portion de *plomb* qui est restée dans le résidu.

On ajoute de l'eau à la solution chlorhydrique pour en faire 250 CC.

α. On étend d'eau 100 CC., on y verse du chlorure de baryum et on dose l'acide sulfurique (§ 132. I. 1.) provenant de l'oxydation du *soufre*.

(*) *Vill. Amer. Journ.* (2), V, 418.

(**) *Chem. NEWS* 1842, LIA D - Université Lille 1

β. On étend 100 CC., s'il le faut on y ajoute un peu d'acide chlorhydrique et on précipite à 70° avec de l'acide sulfhydrique. Quand le précipité s'est déposé, on le lave par décantation et par filtration en ajoutant à l'eau un peu d'acide sulfhydrique. S'il ne renferme que du sulfure de cuivre ou du sulfure de cuivre avec du sulfure d'arsenic, on le sèche, on le chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène après addition de soufre et on le pèse comme *sulfure de cuivre* (page 272. 3); — s'il renferme du sulfure d'antimoine, on étale le filtre sur une lame de verre, on fait tomber le précipité dans une capsule en porcelaine avec la fiole à jet, on sèche le filtre sur la lame de verre et on le replace dans l'entonnoir. On chauffe au bain-marie le précipité avec une dissolution assez concentrée de monosulfure de potassium; après une digestion d'une demi-heure on ajoute une assez grande quantité d'eau (sans quoi il resterait un peu de sulfure de cuivre en dissolution), on filtre à travers le premier filtre, on sèche et on traite comme nous avons dit. — Si le précipité de sulfure de cuivre renferme du plomb ou du bismuth, on ne pèse pas de suite comme sulfure le sulfure de cuivre débarrassé d'antimoine, mais on le grille, on dissout le résidu dans l'acide azotique ou l'eau régale, on neutralise avec de l'ammoniaque, puis on ajoute du carbonate d'ammoniaque, on chauffe, on filtre, on dissout le résidu dans l'acide azotique étendu, on recommence la précipitation par le carbonate d'ammoniaque; dans le liquide filtré acidifié on précipite le cuivre par l'acide sulfhydrique et on le pèse à l'état de sulfure.

Après addition d'acide azotique on évapore le premier liquide séparé par filtration du précipité formé par l'acide sulfhydrique, on précipite le *fer* suivant la page 466 (77) et dans le liquide filtré on dose le *manganèse*, le *zinc*, le *nickel*, etc.

b. Si le minerai contient de l'antimoine et de l'arsenic en quantité appréciable, on oxyde un essai en poudre très-fine avec de l'acide azotique fumant, parce que si on employait de l'eau régale, une portion de ces métaux pourrait pendant l'évaporation se volatiliser à l'état de chlorure; pour chasser l'acide azotique on évapore à siccité avec de l'acide sulfurique, on dissout le résidu dans de l'acide chlorhydrique et de l'eau, on filtre, on précipite à 70° avec de l'acide sulfhydrique (page 306), on filtre, on traite le précipité lavé par la solution de sulfure de potassium, on filtre et on dose dans le liquide filtré l'*arsenic* et l'*antimoine* d'après la page 524 (198) ou d'après une des méthodes du § 185. On peut comme contrôle doser encore le cuivre et les autres métaux dans cette analyse. On peut aussi ne décomposer et dissoudre le minerai que par cette dernière méthode, et doser tous les métaux dans un essai : mais pour avoir le soufre il faut prendre une autre portion de la substance que l'on traitera suivant un des procédés donnés au § 185.

S'il ne s'agit que de doser le *cuivre seul* dans une pyrite ou tout autre minerai de cuivre, je conseille, si l'on veut des résultats exacts, de n'opérer que par le moyen que nous venons de décrire.

Pour connaître la richesse d'un minerai en cuivre, *F. Mohr* emploie une des méthodes suivantes :

1. Pour les *minerais oxydés* (bioxyde, protoxyde, malachite, phosphate, etc.). Dans une capsule en porcelaine d'environ 10 centimètres de diamètre on verse sur 5 grammes de minerai riche ou 10 grammes de minerai pauvre un peu d'acide sulfurique, de l'eau et de l'acide azotique, puis on chauffe à l'ébullition après avoir couvert la capsule avec un grand verre de montre. Quand la masse est presque desséchée et ne produit plus de projection, on enlève le verre de montre et on chauffe davantage. A une température assez élevée, le sulfate de fer laisse dégager de l'acide sulfurique monohydraté et de l'acide anhydre; on active la chaleur jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de fumées blanches, on laisse refroidir, on ajoute de l'eau distillée, on chauffe à l'ébullition, on filtre dans une petite capsule en platine, on épuise avec de l'eau chaude, on ajoute l'eau de lavage évaporée au contenu de la capsule en platine, et après s'être assuré que le résidu insoluble dans l'eau ne cède plus de cuivre aux acides, on précipite le cuivre avec le zinc suivant la page 270. 2. — On reconnaît à la couleur rouge pâle du cuivre qu'il est pur. — On voit que le procédé de désagrégation a pour but d'éliminer autant que possible les métaux (plomb, antimoine, étain) précipitables par le zinc.

2. *Minerais sulfurés, produits mixtes des fonderies, matte crue.* — Il faut pulvériser avec le plus grand soin. On opère comme en 1 : on prend 5 grammes de matière et on chauffe avec de l'eau, de l'acide sulfurique et de l'acide azotique en grande quantité. On laisse la réaction s'opérer à une douce chaleur dans la capsule en porcelaine couverte : il y a beaucoup de projection et le liquide retombe du verre de montre dans la capsule. Il se dépose beaucoup de soufre, qui s'agglomère et enveloppe le minerai. On évapore à siccité, on enlève le verre de montre, on élève la température pour brûler le soufre et chasser l'acide libre. Après le refroidissement on verse de nouveau de l'acide azotique et fort peu d'acide sulfurique : le dégagement de vapeurs rutilantes est un signe qu'il y a encore du minerai non attaqué. On évapore de nouveau à siccité comme auparavant, on laisse refroidir, on humecte encore avec de l'acide azotique et on oxyde une troisième fois. Avec les minerais riches il faut nécessairement faire cette opération trois fois. On achève comme en 1. le lavage du résidu et le dosage du cuivre.

Parmi les *méthodes volumétriques* proposées pour atteindre le même but, la plus *simple et la plus précise* est celle qui repose sur l'emploi

d'une dissolution de sulfure de sodium. *Künzel* recommande d'opérer ainsi : On prépare la solution de sulfure de sodium en sursaturant avec de l'acide sulhydrique une lessive de soude exempte d'acide carbonique, puis en chauffant on chasse l'excès d'acide sulhydrique. On étend ensuite d'eau de façon que 1 CC. corresponde à peu près à 0^{sr},01 de cuivre. Pour la titrer, on dissout 10 grammes de cuivre pur dans de l'acide azotique, on étend d'eau pour faire un litre, on prend 20 CC. correspondant à 0^{sr},20 de cuivre, on sursature avec de l'ammoniaque, on étend d'eau, on chauffe à l'ébullition et en remuant constamment, on ajoute la solution de sulfure de sodium jusqu'à ce qu'une goutte de liquide ne colore plus en brun du sulfure de zinc humide, récemment précipité; s'il avait fallu pour arriver à ce but beaucoup moins de 20 CC., il faudrait étendre convenablement d'eau et recommencer l'essai. On prépare le sulfure de zinc nécessaire en dissolvant du zinc ordinaire dans de l'acide chlorhydrique, ajoutant à la solution un excès d'ammoniaque et portant à l'ébullition avec un peu de sulfure de sodium, pour éliminer complètement le peu de plomb que peut renfermer le zinc du commerce. Dans le liquide filtré on verse du sulfure de sodium, mais de façon qu'il reste encore un peu de zinc dissous. Pour l'usage on étend sur plusieurs doubles de papier à filtré et très-uniformément une couche de cette bouillie épaisse formée de sulfure de zinc et de la solution de zinc en excès.

Pour doser maintenant le cuivre d'un minerai, on le réduit en poudre très-fine, on le dissout dans un mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique, on évapore à siccité, on chauffe entre 120 et 150° pour éliminer la silice, on reprend le résidu par l'eau et l'acide chlorhydrique, on précipite le fer par l'acétate de soude, on chauffe à l'ébullition la dissolution exempte de fer et fortement additionnée d'ammoniaque, on ajoute la solution titrée de sulfure de sodium jusqu'à ce qu'une goutte de liquide sur le sulfure de zinc ne le change pas et on calcule la quantité de cuivre d'après le titre de la solution de sulfure. Suivant *Künzel*, en opérant bien, l'erreur atteint au plus 1/4 pour 100.

On comprend que la réaction finale repose sur ce que la solution ammoniacale de cuivre, en agissant sur le sulfure de zinc hydraté, précipite du sulfure de cuivre, tandis que du zinc se dissout.

15. Mattes de cuivre et de nickel.

§ 243.

Dans la préparation des alliages de cuivre et de nickel (pak-long, maillechors, argentan, etc.), ou dans l'extraction du nickel des pyrites de cuivre qui en renferment, on obtient comme produit intermédiaire des mattes de cuivre et de nickel formées essentiellement de sulfure

de cuivre, sulfure de fer et sulfure de nickel, mais qui, le plus souvent, renferment aussi de l'arsenic, de l'antimoine, du cobalt et parfois du plomb. Ces matières, dans ces derniers temps, ont été souvent l'objet d'analyses quantitatives.

On prend un échantillon réduit en poudre très-fine et que par des mélanges préliminaires on aura préparé de façon qu'il représente la composition moyenne de la masse : on le traite comme la pyrite de cuivre, d'après le § 242.

Après avoir éliminé dans la solution chlorhydrique (a. β.) le cuivre et les autres métaux précipitables par l'acide sulfhydrique, avoir de nouveau oxydé à l'ébullition par l'acide azotique le liquide filtré et précipité le fer suivant la page 466 (77), on verse d'abord un excès d'ammoniaque dans le liquide séparé par filtration du précipité de sel basique de fer. S'il se forme encore une petite quantité de peroxyde de fer, on filtre, on redissout dans l'acide chlorhydrique l'oxyde de fer lavé seulement deux fois et on précipite encore par l'ammoniaque. On additionne maintenant de sulfhydrate d'ammoniaque en excès la liqueur ammoniacale exempte de fer, on ajoute de l'acide acétique jusqu'à réaction nettement acide, on laisse déposer, on sépare par filtration le sulfure de nickel, on le lave avec de l'eau additionnée d'acide sulfhydrique, on le sèche et on le grille : on dissout le produit du grillage dans l'eau régale, on chasse complètement par évaporation l'acide libre, on précipite la dissolution étendue et bouillante avec de la lessive de potasse pure, on lave complètement le précipité par ébullition dans de l'eau et par filtration, on chauffe au rouge, on incinère le filtre, on réduit dans un courant d'hydrogène (page 207) et on pèse. On redissout dans l'acide azotique, on enlève par filtration la silice qui pourrait se trouver, on la pèse et on la retranche du nickel. S'il y avait du cobalt, il faudrait en déterminer le poids suivant la page 475 (97) et le retrancher aussi du nickel. — S'il s'agit, au contraire, comme cela est le cas dans les minerais de cobalt, de séparer de petites quantités de nickel de beaucoup de cobalt, je préfère enlever le nickel par le bioxyde de mercure, suivant la page 477 (100), dans la dissolution qui contient le cobalt à l'état de cobaltocyanure de potassium, et le nickel à l'état de cyanure double de potassium et de nickel. En soumettant encore une fois le métal séparé au traitement qui l'a fourni, on peut être certain d'avoir le nickel tout à fait pur, ce qu'on ne peut pas obtenir par une seule opération.

Si l'on veut doser volumétriquement le cuivre et le nickel dans les préparations qui le renferment, on peut faire usage de la méthode de *Künzel*, si l'on se contente de résultats approximatifs. Nous avons déjà dit à la page 791 comment on parvient à doser le cuivre par ce procédé. On peut naturellement déduire le titre de la solution de sulfure de sodium pour le dosage relatif au cuivre. Cependant

comme contrôle il est bon de chercher directement la valeur de cette solution par rapport au nickel. Pour cela on dissout un poids connu de nickel dans l'acide azotique, on ajoute de l'ammoniaque en excès, on étend d'eau et on verse de la solution de sulfure de sodium jusqu'à ce qu'une goutte du liquide colore en rouge la dissolution de nitro-ferricyanure de sodium, ou en brun pâle une solution ammoniacale d'argent. Pour reconnaître cette réaction finale on trempe dans la liqueur une bandelette de papier à filtre : le sulfure de nickel reste adhérent au bord du papier, tandis que le liquide l'imbibe par capillarité et peut être alors mis en ces points en contact avec l'un ou l'autre des réactifs indiqués. Pour faire l'analyse des minerais renfermant du cuivre et du nickel (Kupfernichel), on les dissout, on élimine la silice et le fer absolument de la même façon qu'avec les pyrites de cuivre (page 791); enfin lorsqu'on a obtenu la réaction finale relative au cuivre, on lit le volume de la solution de sulfure de sodium employée, et on en verse de nouveau jusqu'à la réaction finale pour le nickel. *Künzel* dit que l'erreur relative au dosage de ce dernier métal atteint au plus $\frac{3}{4}$ pour 100.

16. Pyrites ferrugineuses.

§ 244.

Outre le soufre et le fer, la pyrite renferme souvent un peu d'arsenic, de zinc, de cuivre, de cobalt, de manganèse et d'autres métaux, ainsi qu'un résidu insoluble dans l'eau régale. Dans certaines pyrites on trouve en outre des traces d'or et de thallium.

A. Analyse complète.

On sèche à 100° le minéral réduit en poudre très-fine.

a. *Dosage du soufre et de l'arsenic, recherche de l'or et de l'antimoine.*

On mélange aussi intimement que possible 1 gramme de pyrite en poudre avec 4 parties de carbonate de potasse pur et 4 parties de salpêtre pur, on chauffe dans un creuset de porcelaine jusqu'à fusion complète, on place le creuset et son contenu dans un vase à précipité, on ajoute de l'eau et on chauffe longtemps en amenant à la fin à l'ébullition : on filtre la solution dans un ballon jaugé de 500 CC., on lave *complètement* le résidu avec de l'eau bouillante, on laisse refroidir, on remplit jusqu'au trait de jauge et on agite pour bien mélanger. Dans 200 CC. de la liqueur alcaline on dose l'acide sulfurique d'après le § 132. I. 1. et on en conclut le *soufre*. — On évapore au bain-marie

avec de l'acide sulfurique pur les 300 CC. restant, jusqu'à ce qu'on ait chassé tout l'acide azotique, on reprend le résidu avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique et en maintenant le liquide à 70°, on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique. S'il se forme un précipité, on le ramasse sur un petit filtre pesé et séché à 100°, on sèche, on épuise avec du sulfure de carbone pur et on pèse le *sulfure d'arsenic*. Enfin on pourra chercher si dans ce sulfure pesé il y a de l'*antimoine*.

On dessèche le résidu du traitement de la masse fondue, formé en grande partie de peroxyde de fer, on le chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène et on traite le fer réduit par de l'acide azotique pur et étendu. S'il y a un résidu on le dissout dans l'eau régale et on y cherche l'*or*. Si le résultat était douteux, il faudrait agir sur une plus grande quantité de pyrite. On pourra alors opérer la fusion dans un creuset de Illese.

b. *Dosage du fer, du cuivre, du zinc, etc., et du résidu insoluble dans les acides.*

On fait digérer jusqu'à complète décomposition 2 à 3 grammes de pyrite en poudre dans de l'eau régale, on évapore à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique, pour chasser tout l'acide azotique, on ajoute de l'eau, on filtre, on lave le *résidu* insoluble qui pourrait rester, on le sèche, on le calcine et on le pèse. On traite la solution chlorhydrique par l'acide sulfhydrique à la température de 70°. S'il n'y a pas d'autre métal que du *cuivre* (et un peu d'*arsenic*), on le dose à l'état de sulfure (§ 119. 3. a.). On oxyde en le chauffant avec de l'acide azotique le liquide séparé par filtration du précipité produit par l'hydrogène sulfuré, et on sépare le fer en faisant bouillir suivant la page 466 (77) la solution neutralisée par le carbonate d'ammoniaque. Dans le liquide filtré on verse de l'ammoniaque. S'il se forme par là un léger précipité d'oxyde de fer hydraté, on l'enlève par filtration, on le redissout dans l'acide chlorhydrique, on précipite encore une fois par l'ammoniaque et enfin dans la liqueur parfaitement exempte de fer, on précipite par le sulhydrate d'ammoniaque le *zinc*, le *manganèse*, le *cobalt*, etc., page 457 (59). On évapore à siccité le liquide filtré, on le sèche, on le calcine et dans le résidu s'il y en a un on détermine la *chaux* et la *magnésie*.

On dissout dans l'acide chlorhydrique le précipité de peroxyde de fer ou les précipités réunis, on amène la solution à avoir un volume de 500 CC. : on dose le *fer* soit en le précipitant à l'état de peroxyde avec l'ammoniaque (page 229. 1.), soit volumétriquement par le protochlorure d'étain (page 233).

c. *Recherche du thallium.*

Souvent on peut découvrir le *thallium* dans une pyrite, en prenant

un peu de poudre du minéral sur un fil de platine mouillé : en l'introduisant dans la flamme de l'appareil spectral, on voit apparaître la ligne caractéristique du thallium, de couleur verte intense, coïncidant avec Ba. δ . — Si l'on chauffe au rouge dans un tube, en empêchant autant que possible l'accès de l'air, une pyrite thallifère réduite en poudre fine, il se sublime du sulfure de thallium avec le soufre. Si on laisse le sublimé brûler presque complètement au bout d'un fil de platine pour chasser le soufre et si on examine le résidu au spectroscopie, la raie verte apparaît alors très-nettement.

Suivant *Crooker* et *Bættger* on peut aussi reconnaître la présence du thallium par la voie humide. On dissout la pyrite réduite en poudre très-fine dans de l'acide chlorhydrique additionné de très-peu d'acide azotique, on fait bouillir avec du sulfite de soude, jusqu'à réduction complète du sel de fer, puis on ajoute quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium. En présence du thallium il se fait un précipité jaune pâle d'iodure de thallium. Je conseille toutefois pour plus de certitude de l'examiner encore au spectroscopie.

B. Dosage du soufre seul.

Nous venons de dire en A. et en outre on le trouvera aussi au § 148. II, comment on dosera *exactement* le soufre d'une pyrite. — Mais souvent il n'est besoin que d'en avoir une détermination *approximative* : alors on peut y arriver rapidement par le procédé suivant indiqué par *Pelouze* (*).

On prend 1 gramme de pyrite en *poudre aussi fine que possible*, 5 grammes (exactement pesés) de carbonate de soude tout à fait pur et anhydre (**), 7 grammes (pesés approximativement) de chlorate de potasse et 5 grammes (pesés approximativement aussi) de sel marin (***) fondu ou au moins déshydratés : on mélange le tout intimement dans une cuiller en fer, on porte lentement le mélange au rouge sombre et on l'y maintient 8 ou 10 minutes. Après le refroidissement on traite 5 à 6 fois par de l'eau *chaude*. Au moyen d'une pipette on verse la solution sur un filtre. On fait *bouillir* le résidu avec de l'eau et on le lave complètement sur le filtre avec de l'eau bouillante. On mesure enfin l'alcalinité du liquide filtré réuni aux eaux de lavage, en opérant suivant le § 219 ou le § 220.

Le calcul du soufre se fait d'après les considérations suivantes : pour neutraliser tout le carbonate de soude employé il fallait une certaine

(*) *Compt. rend.*, LIII, 685.

(**) On pourrait faire usage de carbonate de soude qui ne serait pas tout à fait pur, seulement il faudrait déterminer d'avance combien 5 gr. neutralisent d'acide titré.

(***) On peut changer la proportion de sel marin suivant la constitution de la pyrite : on en augmente la quantité jusqu'à ce que l'oxydation se fasse sans dégagement de soufre.

quantité d'un acide titré, pour neutraliser la lessive du produit de la calcination il en faut naturellement moins et d'autant moins que le soufre aura fourni plus d'acide sulfurique. Il faudra donc compter 1 équivalent de soufre pour chaque équivalent d'acide titré qu'on emploiera en moins. Avec l'acide préparé au § 219, 1000 CC. correspondent à 50^{gr},19 de soufre.—Avec l'acide normal du § 215. aa. 1000 CC. représentent 16 grammes de soufre.

Pour plus de sûreté on peut à la fin s'assurer que le résidu insoluble dans l'eau est exempt de soufre en le traitant par l'acide chlorhydrique.

L'essai demande 30 à 40 minutes et donne des résultats qui, suivant *Pelouze*, ne diffèrent de la réalité que de 1 à 1,5 pour 100. Toute perte de carbonate de soude a pour effet de donner une trop forte proportion de soufre.

En appliquant cette méthode à la pyrite grillée, il est inutile d'ajouter du sel marin. On prend 5 grammes de pyrite grillée, 5 grammes de chlorate et 5 grammes de carbonate de soude pur.

17. Galène.

§ 245.

La galène, qui est le minerai de plomb le plus abondant, renferme fréquemment de plus ou moins grandes quantités de fer, de cuivre, d'argent, parfois des traces d'or, le tout ordinairement accompagné d'une gangue insoluble dans les acides.

Pour en faire l'analyse, on en dessèche d'abord la poudre à 100°.

On en oxyde un poids connu (1 à 2 grammes) avec de l'acide azotique rouge fumant, très-concentré et parfaitement exempt de chlore et d'acide sulfurique (voir page 413. 2. a.). On emploie pour cela un assez grand ballon que l'on ferme avec un verre de montre pendant l'opération et on n'y met pas le petit tube dans lequel on aura pesé la substance. Si l'acide est assez fort tout le soufre s'oxyde. Après avoir chauffé légèrement assez longtemps, on ajoute 3 ou 4 CC. d'acide sulfurique concentré et pur, que l'on a étendu auparavant avec un peu d'eau et l'on chauffe sur une plaque en fer jusqu'à ce qu'on ait chassé tout l'acide azotique. On étend d'eau, on filtre, on lave le résidu avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique, que l'on déplace ensuite avec de l'alcool. On recueille à part l'alcool de lavage.

a. Quand le résidu est sec, on le calcine et on le pèse (§ 116. 3.). Il est formé de sulfate de plomb, de gangue indécomposable par les acides, de silice, etc. On le chauffe à l'ébullition (ou on n'opère que sur une portion pesée) avec de l'acide chlorhydrique, on filtre au bout

de quelque temps, en ne laissant pas toutefois tomber sur le filtre la partie non dissoute : on traite de nouveau par l'acide chlorhydrique, on fait bouillir et on continue jusqu'à ce que tout le sulfate de plomb soit dissous : à la fin on jette tout sur le filtre, on lave à l'eau bouillante pour enlever toute trace de chlorure de plomb, on sèche, on calcine et on pèse le *résidu*. En retranchant ce dernier poids du précédent, on a la quantité de sulfate de plomb que contenait celui-ci. Au lieu d'enlever le sulfate de plomb par l'acide chlorhydrique on pourrait le dissoudre en le chauffant avec une dissolution aqueuse de tartrate ou d'acétate d'ammoniaque et d'ammoniaque caustique : on pourrait aussi, en le faisant digérer avec du carbonate de soude, le transformer en carbonate de plomb qu'on lavera et qu'on dissoudra dans l'acide azotique étendu.

b. La *solution sulfurique* ne doit plus contenir trace de plomb, si l'opération a été bien conduite : elle renferme tous les métaux qui étaient avec le plomb dans la galène. On ajoute d'abord un peu d'acide chlorhydrique pour y chercher l'*argent*. S'il se forme un trouble ou un précipité, on abandonne assez longtemps le liquide au chaud, pour que le chlorure d'argent se dépose. On le filtre et on le dose suivant le § 115. 1. Quand il n'y en a que de petites quantités, je préfère incinérer dans un creuset en porcelaine le petit filtre avec le chlorure d'argent, chauffer le résidu au rouge dans un courant d'hydrogène, dissoudre les traces d'argent métallique dans de l'acide azotique, évaporer à siccité dans le creuset, reprendre le résidu par de l'eau, et doser l'argent dans la solution par le procédé de *Pisani* (page 249).

On précipite avec l'acide sulfhydrique le liquide séparé du chlorure d'argent par filtration. Le plus souvent le précipité renferme un peu de *sulfure de cuivre* et parfois aussi d'autres *sulfures métalliques*. On les sépare, ainsi que les métaux précipitables par le sulfhydrate d'ammoniaque (*fer, zinc, etc.*), d'après les méthodes du cinquième chapitre.

Pour doser le *soufre* on prend un nouveau poids de la galène réduite en poudre fine et on opère exactement comme il est dit à la page 410. 1. a. Il ne faut pas oublier, comme on le recommande, de traiter la solution de la masse fondue par l'acide carbonique avant de filtrer. — Si l'on voulait employer la voie humide, il faudrait donner la préférence à la méthode de la page 415. b.

DOSAGE DE L'ARGENT DANS LA GALÈNE ET RECHERCHE DE L'OR.

§ 246.

La méthode que nous venons d'indiquer est insuffisante pour trou-

ver et doser les petites quantités d'argent (*) et les traces d'or (suivant *Percy et Smith* (**)) qu'on y rencontre fréquemment. Pour cela il vaut mieux transformer d'abord le minerai en un régule qui renferme tout ou partie du plomb de la galène, mais la totalité de l'argent et de l'or, puis on traite ce régule par la voie humide ou la voie sèche (***) .

Préparation du régule.

1. Méthodes applicables aux galènes pauvres.

a. On mélange intimement 20 grammes de galène en poudre, 60 grammes de carbonate de soude anhydre et 6 grammes 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 ($4\text{NaO},\text{CO}^2 + 7\text{PbS} = 4\text{Pb} + 3(\text{PbS},\text{NaS}) + \text{NaO},\text{SO}^5 + 4\text{CO}^2$). Par l'addition du salpêtre on décompose le sulfosél, le plomb est mis en liberté et le sodium et le soufre sont oxydés.

b. On mélange 20 grammes de galène en poudre, 50 grammes de flux noir (****) et 5 à 6 grammes de petits clous en fer : on fond le tout dans un creuset de Hesse au rouge vif. La galène est décomposée, tout

(*) La proportion d'argent que renferment les galènes est ordinairement comprise entre 0,05 et 0,18 pour 100, rarement elle atteint 0,25; mais beaucoup de galènes sont bien au-dessous du minimum que nous indiquons.

(**) *Philos. Mag.*, VII, 126.

(***) *Ch. Mène* (*Compt. rend.*, XLV, 484) dose l'argent dans les galènes de la façon suivante. Il en traite à chaud 20 gr. avec un mélange de 1 pour 100 d'acide azotique et 4 pour 100 d'eau ; il sépare le soufre par filtration, précipite le liquide par l'ammoniaque en excès, enlève rapidement le précipité par filtration, le lave avec de l'eau ammoniacale, ajoute au liquide filtré un excès d'acide chlorhydrique après addition d'un peu d'acide azotique, et pèse le chlorure d'argent qui se dépose. Je n'accorde pas trop de confiance au résultat ainsi obtenu, parce que le chlorure d'argent n'est pas insoluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque que l'on produit en assez notable quantité dans cette manière d'opérer. — Il faudrait faire des essais pour s'assurer si le procédé de *E. Millon* et *A. Commaille* (p. 506. 15.) peut s'appliquer ici.

(****) Obtenu en faisant détoner 1 partie de salpêtre avec 2 1/2 de crème de tartre.

le soufre se porte partie sur le fer, partie sur l'alcali, le plomb fondu se sépare; après le refroidissement on casse le creuset et on achève comme en a. 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.

2. Méthode applicable aux galènes riches (*).

Il faut pour cela un petit têt en argile cuite (*fig. 173*) et un bon fourneau à moufle d'une construction particulière (**).

On mélange dans le têt 4 grammes de minerai en poudre fine avec 32 grammes 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^{gr},5. 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^{gr},5. — 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.



Fig. 173.

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 32 grammes de plomb, il faudrait en prendre de 48 à 64 et même encore davantage en présence des composés de cuivre ou d'étain.

On introduit le têt dans un moufle (*fig. 177*) 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.

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.

(*) Voir le remarquable ouvrage de *Bodeman, Traité de l'art de l'essayeur*. Revu par Kerl, 1856.

(**) 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.

On enlève les charbons qui sont devant l'ouverture du moufle, on ferme 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 5 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.

On retire le têt du moufle à l'aide d'une pince particulière (*fig. 174*) et on verse métal et scories dans le goulot frotté d'ocre ou 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. 175*) pour le poser dans une coupelle sans qu'il en dépasse les bords.

Dans cette opération le minerais 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 verres et les oxydes étrangers et les entraîne dans les scories.

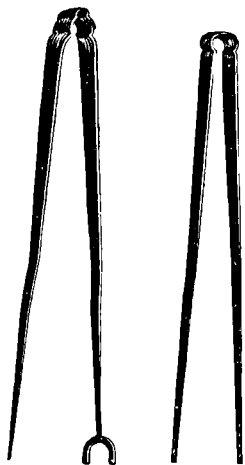


Fig. 174.

Fig. 175.

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, tandis que dans les ateliers métallurgiques on opère presque exclusivement par la voie sèche.

I. Méthode par la voie humide.

a. On dissout le régule purifié autant que possible dans de l'acide azotique exempt de chlore et de concentration moyenne, on étend de beaucoup d'eau la dissolution et on l'additionne d'un peu d'acide chlorhydrique très-étendu, ou bien d'une dissolution de chlorure de plomb.

(*) C'est une plaque métallique avec des cavités hémisphériques de 3 à 6 centimètres de diamètre.

On abandonne au chaud la liqueur trouble, jusqu'à ce que le chlorure d'argent soit déposé, on filtre, on lave le mieux possible le chlorure avec de l'eau bouillante, et enfin on en détermine la quantité d'après le § 115. 1. Résultat satisfaisant (Exp. n° 109). — On peut aussi traiter de petites quantités de chlorure d'argent par la méthode que j'ai indiquée au § 245. b.

b. On traite la dissolution azotique du régule d'après la méthode de *Pisani*, page 249. Il faut avoir bien soin que l'acide sulfurique ou le sulfate de potasse ou de soude qu'on emploie pour précipiter le plomb soit tout à fait exempt d'acide chlorhydrique ou de chlorures métalliques.

II. Méthode par la voie sèche (Coupellation).

Il faut pour cette opération de petites coupelles (*fig. 176*) faites avec des cendres d'os et que l'on peut facilement se procurer dans le commerce. Bien qu'une partie en poids de la coupelle puisse absorber l'oxyde provenant de deux parties de plomb, cependant on admet qu'il 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. 177*) 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; 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 coupelle.

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.

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



Fig. 176.

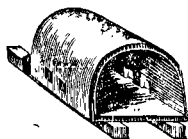


Fig. 177.

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, et on dit alors qu'il produit 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, d'après le § 164. B. (164).

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 1,000 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.

(*) *Chem. Gaz.*, 1856, p. 185.

18. Analyse des minerais de zinc.

§ 247.

A. CALAMINE ET MINÉRAI SILICEUX.

La première est formée de carbonate de zinc, qui renferme d'ordinaire en plus ou moins grande proportion du protoxyde de fer, du protoxyde de manganèse, de l'oxyde de plomb, de l'oxyde de cadmium, de la chaux, de la magnésie et de la silice; le second est formé de silicate de zinc auquel sont mélangés des silicates de plomb, d'étain, de manganèse, de fer, etc.

Le minerai est réduit en poudre fine et séché à 100°.

a. On traite un essai d'après le § 140. II. a., c'est-à-dire qu'on sépare la *silice* par la méthode ordinaire. Comme le plus souvent elle contient du *sable* ou de la *gangue* non décomposée, il faut l'en séparer par une dissolution bouillante de carbonate de soude (§ 235. b.). — En traitant le résidu par l'acide chlorhydrique et l'eau on aura soin que pour 10 parties d'acide il y ait environ 25 parties d'eau (page 491).

b. On précipite la dissolution ainsi obtenue par l'acide sulfhydrique et on sépare les métaux du cinquième ou du sixième groupe d'après les méthodes du cinquième chapitre. Si l'on voulait opérer avec une grande exactitude il faudrait, pour enlever toute trace de zinc dans le précipité des sulfures, redissoudre le précipité, et précipiter une seconde fois par l'acide sulfhydrique (page 491).

c. On neutralise le liquide filtré avec de l'ammoniaque, on précipite avec le sulfhydrate d'ammoniaque, on traite le précipité exactement d'après le § 108. b., on pèse l'oxyde de zinc obtenu, contenant de l'oxyde de fer et de manganèse: dans une portion pesée on dose volumétriquement le *manganèse*, page 481 (109), et enfin dans la dissolution ainsi obtenue on détermine l'oxyde de fer avec le protochlorure d'étain, page 233. On obtient l'*oxyde de zinc* par différence. — Bien entendu que pour séparer et doser le zinc, le manganèse et le fer dans le précipité produit par le sulfhydrate d'ammoniaque, on pourrait prendre une autre des méthodes du § 160.; mais il n'y en a pas qui, à égalité de rigueur dans les résultats, conduise aussi vite au but que celle que nous venons d'indiquer.

d. On acidule avec de l'acide chlorhydrique le liquide séparé par filtration d'avec le sulfure de zinc, on fait bouillir quelque temps, on filtre pour enlever le soufre éliminé et on dose la *chaux* et la *magnésie* d'après le § 154. 6. (52).

e. On chauffe au rouge un essai particulier dans le tube à boule de l'appareil décrit à la page 62. La perte de poids du tube fait connaître

l'eau plus l'acide carbonique : l'augmentation de poids du tube à chlorure de calcium donne l'eau seule, et on conclut par différence l'acide carbonique. Si une proportion notable de protoxyde de fer rendait inexact le dosage indirect de l'acide carbonique, on prendrait une des méthodes du § 139. II. d. ou e.

B. BLENDE.

La blende est formée de sulfure de zinc auquel sont souvent mélangés d'autres sulfures métalliques, principalement de plomb, de cadmium, de cuivre, de fer, de manganèse. En outre, dans les analyses il faudra tenir compte de la gangue.

On réduit la blende en poudre très-fine que l'on sèche à 100°.

a. Dans une portion on dose le *soufre* d'après la page 410. a., en se rappelant que les blendes sont fréquemment plombifères : ou bien on pourra appliquer le procédé de *Rivot, Beudant et Daquin*, page 415. b.

b. On fera bien de doser les *métaux* dans une seconde portion de minerai. Pour cela on en chauffe de 2 à 3 grammes avec de l'acide chlorhydrique fumant jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfhydrique, on ajoute ensuite un peu d'acide azotique et 5 à 6 CC. d'acide sulfurique pur préalablement étendu d'un peu d'eau, et on évapore jusqu'à ce que les acides chlorhydrique et azotique soient chassés. On étend d'eau et on filtre. Si le résidu insoluble renferme, comme cela arrive le plus souvent, du sulfate de plomb, on le lave d'abord avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique, puis avec de l'alcool : on mettra à part le liquide alcoolique filtré. On sèche le résidu insoluble bien lavé, on le calcine et on le pèse. S'il renferme du sulfate de plomb, on l'y dose d'après une des méthodes du § 245. a. Dans les analyses exactes il faut doser directement le plomb dans la dissolution.

La solution sulfurique est additionnée d'acide chlorhydrique de densité 1,1, et cela dans une proportion telle qu'il y ait environ 40 CC. d'acide pour 100 CC. de la dissolution (page 491), puis on opère ensuite d'après le § 247. A. b.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU ZINC.

§ 248.

On a proposé pour doser volumétriquement le zinc différentes méthodes qui conduisent plus ou moins bien au but. Dans les ateliers métallurgiques on emploie presque exclusivement la précipitation d'une dissolution ammoniacale par une solution titrée de sulfure de sodium, procédé indiqué pour la première fois par *Schaffner*, et qui subit plus tard différentes modifications. Je l'indiquerai d'abord avec un léger

changement, puis je décrirai la méthode de *H. Schwartz* et enfin celle de *Charles Mohr*. Les deux premières supposent le zinc dissous à l'état d'oxyde ammoniacal, et la dernière à l'état d'acétate.

1. Méthode de *Schaffner* (*), modifiée par *C. Künzel* (**), et décrite par *C. Groll* (***) telle qu'elle est appliquée dans les usines belges.

a. *Dissolution du minerai et préparation de la solution ammoniacale de zinc.*

Dans un petit ballon on met 0^{gr},5 de minerai riche, 1 gramme de minerai pauvre, réduit en poudre fine et desséché, on dissout en chauffant dans l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide azotique, on chasse l'excès des acides par évaporation, on ajoute un peu d'eau et aussitôt après un excès d'ammoniaque. On filtre dans un vase à précipité et on lave le résidu avec de l'eau tiède et de l'ammoniaque jusqu'à ce que l'eau de lavage ne produise plus avec le sulhydrate d'ammoniaque de trouble blanc de sulfure de zinc. — On néglige l'oxyde de zinc qui reste dans l'hydrate de peroxyde de fer. D'après *Groll* cette quantité ne dépasse pas 0,5 à 0,5 pour 100. Sans doute cela ne peut s'appliquer qu'aux minerais qui contiennent relativement peu de fer ; mais avec ceux qui renferment beaucoup de ce métal, la proportion de zinc qui reste dans le précipité peut ne pas être insignifiante. Dans ce cas on diminuera l'erreur en redissolvant dans l'acide chlorhydrique le peroxyde de fer incomplètement lavé et en ajoutant de nouveau un excès d'ammoniaque à la dissolution. — Mais pour arriver bien plus sûrement au but, on chasse d'abord par évaporation la plus grande partie des acides libres dans la dissolution primitive, et on y verse, lorsqu'elle est refroidie, une dissolution étendue de carbonate de soude jusqu'à ce qu'on ait neutralisé presque tous les acides libres : puis on précipite le fer par l'acétate de soude à l'ébullition d'après la page 231. d. Au liquide filtré auquel on a joint les eaux de lavage concentrées par évaporation on ajoute alors de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'on ait redissous le précipité qui s'était d'abord formé.

Si le minerai de zinc renferme du manganèse et si l'on se contente d'un résultat approché, on laisse digérer à une douce chaleur la solution des minerais dans les acides, additionnée d'un excès d'ammoniaque et d'eau, puis on sépare par filtration le peroxyde de fer et l'hydrate d'oxyde salin de manganèse qui s'est déposé sous l'action de l'air. On peut arriver à ce résultat avec plus d'exactitude, mais

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXIII, 110.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXVIII, 486.

(***) *Zeitschrift f. analyt. Chem.*, 21.

aussi d'une façon un peu plus longue, en séparant d'abord le fer avec l'acétate de soude, puis en précipitant le manganèse par un courant de chlore gazeux comme il est dit à la page 459 (64), ou bien en ajoutant du brome et en chauffant.

En présence du plomb on évapore la solution dans l'eau régale avec de l'acide sulfurique, on reprend le résidu par l'eau, on filtre, et on opère ensuite comme il a été dit (*).

b. Préparation et fixation du titre de la solution de sulfure de sodium.

On prépare la dissolution de sulfure de sodium, soit en dissolvant du sulfure de sodium cristallisé dans de l'eau (environ 100 grammes dans 1000 à 1200 CC. d'eau), soit en sursaturant avec de l'acide sulfhydrique une lessive de soude exempte d'acide carbonique et en la chauffant ensuite dans un ballon pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré. On étend la solution préparée de l'une ou de l'autre manière, de façon que 1 CC. précipite à peu près 0^{sr},01 de zinc. — Pour savoir combien il faut ajouter d'eau et ensuite pour trouver exactement la valeur chimique de la liqueur on se sert d'une dissolution de zinc d'une richesse connue. On prépare celle-ci en dissolvant dans l'eau de façon à avoir un litre, soit 10 grammes de zinc chimiquement pur, traités par l'acide chlorhydrique, soit 44^{sr},122 de sulfate de zinc cristallisé et sec, soit enfin 68^{sr},155 de sulfate double de zinc et de potasse cristallisé et sec.

Chaque CC. de cette dissolution contient 0^{sr},01 de zinc. On en mesure exactement de 50 à 50 CC. que l'on verse dans un vase à précipité, on ajoute de l'ammoniaque de façon à redissoudre l'oxyde de zinc qui se précipite, puis de 400 à 500 CC. d'eau distillée. On fait couler au moyen d'une burette la solution à titrer de sulfure de sodium tant qu'il se forme un précipité apparent: on agite fortement, avec une baguette en verre on dépose sur une lame de porcelaine bien blanche quelques gouttes du liquide, au milieu desquelles on fait tomber une goutte d'une dissolution étendue et pure de protochlorure de nickel. S'il y a encore du zinc qui n'a pas été précipité, le bord extérieur de la goutte de chlorure de nickel reste bleu ou vert, et dans ce cas on continue à ajouter du sulfure de sodium, en essayant de temps en temps jusqu'à ce que la goutte de chlorure de nickel soit noire grisâtre sur les bords. La réaction est alors terminée, tout le zinc est précipité et il y a un léger excès de sulfure de sodium. Il faut faire bien attention à l'intensité de la couleur de la goutte de chlorure de nickel, parce qu'elle servira à fixer la fin des opérations ultérieures. Pour se con-

(* Voir E. Schmidt (*Journ. f. prakt. Chem.*, LI. 257) pour le traitement des minerais de zinc grillés par un mélange de carbonate d'ammoniaque et d'ammoniaque pure. Dans cette opération l'oxyde de zinc uni à l'acide carbonique se dissout, tandis que celui qui est combiné à l'acide silicique reste non dissous.

vaincre que tout le zinc est bien précipité on peut ajouter en plus quelques dixièmes de CC. de sulfure de sodium, ce qui doit alors colorer en noir foncé la goutte de chlorure de nickel. On note les CC. de sulfure de sodium employés et on recommence l'essai en versant d'un coup la quantité nécessaire de liqueur titrée moins 1 CC., et on achève par additions successives de 0,2 CC. jusqu'à ce qu'on ait atteint la réaction finale. Le dernier essai est le plus exact. Si l'on conserve la dissolution de sulfure de sodium dans un flacon où l'air peut pénétrer, il faut en prendre le titre avant chaque série d'analyses; mais si l'on emploie la disposition que nous avons recommandée, page 782, pour le protochlorure d'étain, il est probable qu'elle ne s'altère pas.

c. Dosage du zinc dans la dissolution du minerai.

On opère avec la solution ammoniacale préparée à l'aide des minerais, absolument comme nous venons de l'indiquer pour fixer le titre du sulfure de sodium avec une dissolution de zinc d'une force connue. Ici aussi on répète l'expérience en employant la seconde fois 1 CC. de moins que la première et en achevant par additions de 0,2 CC. jusqu'à ce qu'on ait atteint la réaction finale. On regarde le second essai comme le plus exact. Pour pouvoir répéter l'essai on peut, ou bien peser d'avance deux portions du minerai de zinc, ou bien on en prend de suite un poids double, on fait 1 litre avec la dissolution ammoniacale et on emploie 1/2 litre dans chaque essai; enfin on peut, lorsqu'on a obtenu la réaction finale, ajouter 1 CC. de la solution titrée de zinc, ce qui neutralise l'excès de sulfure de sodium, puis reverser de ce dernier par 0,2 CC. jusqu'à la réaction finale, et retrancher de la quantité totale de sulfure de sodium employée celle qui correspond au CC. de solution de zinc ajouté. Si le minerai contient du cuivre, ce qui arrive fréquemment avec les blendes, on détermine par un essai préliminaire (fait d'après la page 791) le nombre de CC. de sulfure de sodium nécessaires pour précipiter le cuivre, et on les retranche à la fin de l'analyse du zinc. Dans ce cas, il faut faire passer à travers un petit filtre les quelques gouttes de liquide qu'on doit essayer avec le chlorure de nickel pour éliminer l'influence fâcheuse du sulfure de cuivre sur la réaction finale.—Toutefois si la quantité de cuivre dépasse 2 pour 100, on précipite ce métal dans la dissolution acide par l'acide sulfhydrique, et on dose le zinc dans le liquide filtré que l'on évapore avec de l'acide azotique. On étend d'eau la solution concentrée et on la traite par l'ammoniaque comme il est dit plus haut.

L'erreur possible, lorsque l'opération est bien conduite, ne dépasse pas 1/2 pour 100, suivant C. Künzel.

d. Modifications apportées à cette méthode.

Pour reconnaître le moment où tout le zinc est précipité et où le

sulfure de sodium commence à dominer, *Schaffner* (*) observe les flocons d'hydrate de peroxyde de fer produits en versant quelques gouttes de perchlorure de fer dans la solution de zinc ammoniacal et qui se déposent au fond du vase. *Barreswil* (**) emploie de petits morceaux de porcelaine dégourdie trempés dans une dissolution de perchlorure de fer et que l'on jette dans la solution de zinc. Dans un cas comme dans l'autre on verse le sulfure de sodium jusqu'à ce que les flocons ou les fragments de porcelaine deviennent noirs. La réaction finale ne se saisit pas aussi exactement par ces moyens qu'avec la solution de nickel.

Mais on peut très-bien reconnaître la fin de l'opération avec du papier imprégné de plomb. Pour cela on humecte un morceau de papier à filtre blanc avec une dissolution d'acétate de plomb, on l'étend sur du papier buvard, on y verse goutte à goutte un peu de carbonate d'ammoniaque de façon à former sur le papier humide une couche mince de carbonate de plomb, on laisse absorber l'excès d'humidité par le papier buvard et on étale le papier de plomb sur une assiette en porcelaine. Quand on croit que le zinc peut être presque précipité on étend un petit morceau de papier à filtre sur le papier de plomb et on dépose sur le premier une goutte du liquide à l'aide d'une baguette de verre arrondie en pressant un peu sur le papier. Tant que le sulfure de sodium ne domine pas, il ne se forme pas de tache brune, mais celle-ci apparaît aussitôt qu'il y a le moindre excès de sulfure. — Ce procédé me paraît plus sensible que l'emploi proposé par *Charles Mohr* (***) de papier trempé dans une dissolution de nitro-prussiate de soude, dont on peut cependant aussi faire usage. — *Mohr* (****) fait aussi usage du plomb, mais d'une autre manière; il prépare à chaud une dissolution alcaline de plomb au moyen de l'acétate de plomb, du tartrate double de potasse et de soude et d'une lessive de soude, il met une goutte de ce liquide sur du papier à filtre, puis à côté une goutte de la solution de zinc essayée de façon que les bords des deux cercles humides se touchent. Aussitôt que le sulfure de sodium commence à dominer, il se forme une ligne noire autour de la goutte de zinc.

Il faut avoir soin également dans ces méthodes modifiées d'opérer autant que possible dans les mêmes conditions de concentration des liquides.

2. Méthode de *H. Schwarz*.

On chauffe doucement la solution ammoniacale de zinc préparée

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXIII, 410.

(**) *Journ. de pharm.*, 1857, 154.

(***) *Dingl. polyt. Journ.*, CXLVIII, 115.

(****) *Traité de Chimie des Universités* Trad. de C. Forthomme.

suivant 1. a. et on y ajoute un léger excès de sulfhydrate d'ammoniaque. On filtre quand le précipité de zinc s'est déposé. On prend un filtre à plis, assez grand et fait avec du papier facilement perméable, on l'humecte avec de l'eau bouillante et on chauffe le liquide à filtrer, pour hâter l'opération qui malgré cela est encore assez longue. On lave le précipité avec de l'eau additionnée d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'une goutte ne noircisse plus une solution d'oxyde de plomb dans la lessive de soude.

On met le filtre avec le précipité dans un vase à précipité, on ajoute une dissolution étendue et légèrement acide de perchlorure de fer, on couvre avec une lame de verre qui ferme bien, on abandonne au repos pendant 10 minutes, puis on chauffe un peu. Dans ces conditions le sulfure de zinc se décompose : il se forme du chlorure de zinc, du protochlorure de fer et il se dépose du soufre : $\text{Fe}^2\text{Cl}^5 + \text{ZnS} = 2\text{FeCl} + \text{ZnCl} + \text{S}$. On ajoute alors de l'acide sulfurique et on chauffe pour rassembler le soufre; on filtre, on lave le filtre et dans le liquide qui passe on dose avec le caméléon (§ 112. 2.) le fer à l'état de protochlorure : 2 équivalents de fer ainsi trouvé correspondent à 1 équivalent de zinc. Si la quantité de sulfure de zinc n'est pas très-grande, on peut percer le filtre, faire tomber le sulfure dans un ballon où se trouve déjà la solution de chlorure de fer.

Un inconvénient de la méthode, c'est la nécessité de précipiter le zinc à l'état de sulfure qu'il faut laver et on sait que cette opération est longue et fastidieuse. Pour éviter une perte possible d'acide sulfhydrique quand on met le sulfure de zinc en contact avec le chlorure de fer, on peut munir le ballon à décomposition d'un tube à dégagement qui communiquerait avec un tube en U renfermant un peu de perchlorure de fer.

Il ne faut pas oublier ce que nous avons dit à la page 422 à propos de l'emploi du caméléon avec une liqueur renfermant de l'acide chlorhydrique. Sans doute on pourrait remplacer le perchlorure de fer par une solution de sulfate de peroxyde de fer et on éviterait l'influence de l'acide chlorhydrique.

5. Méthode de Ch. Mohr (*).

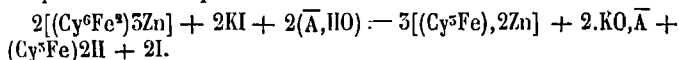
Ce procédé repose sur les réactions suivantes :

I. Si dans une dissolution d'acétate de zinc avec excès d'acide acétique on verse du ferricyanure de potassium en excès, tout le zinc se précipite à l'état de ferricyanure jaune rougeâtre ($\text{Cy}^6\text{Fe}^3\text{Zn}$).

II. Si l'on ajoute ensuite un excès d'une dissolution d'iodure de potassium, 2 équivalents de ferricyanure de zinc agissent sur 2 équiva-

(*) Dingler's polytechn. Journ., CXXVIII, 443.

lents d'iodure et il se forme 3 équivalents de ferrocyanure de zinc, 2 équivalents d'acétate de potasse, 1 équivalent d'acide ferrocyanhydrique libre et 2 équivalents d'iode :



III. Par conséquent 2 équivalents d'iode libre correspondent à 3 équivalents de zinc.

IV. Si l'action de l'iode de potassium sur le ferricyanure de zinc a lieu dans une liqueur neutre, l'iode libre agit sur le ferrocyanure de potassium et il se forme un peu de ferricyanure de potassium, en sorte que l'iode encore libre ne peut pas servir à doser exactement le zinc. Mais si, comme plus haut, les liqueurs sont acides, il se fait comme nous l'avons dit de l'acétate de potasse et de l'acide ferrocyanhydrique sur lesquels l'iode est sans action. Dans ce cas l'iode libre peut bien réellement faire connaître la quantité de zinc.

On opère dès lors de la façon suivante :

On traite le minerai par l'eau régale comme en 1. a. et on chasse par évaporation la plus grande partie de l'acide libre : on neutralise presque complètement avec le carbonate de soude, on ajoute un excès d'acétate de soude, on fait bouillir, on filtre, on lave avec de l'eau bouillante additionnée d'un peu d'acétate de soude. La solution est exempte de fer, elle renferme tout le zinc, mais aussi tout le manganèse s'il y en a et dans ce dernier cas on ne peut pas opérer de cette façon.

A la solution de zinc ainsi préparée, on ajoute un léger excès de ferricyanure de potassium, jusqu'à ce qu'un peu du liquide clair donne un précipité bleu avec les sels de protoxyde de fer. On ajoute alors une quantité suffisante d'iodure de potassium. L'iode mis en liberté colore en brun le liquide, au milieu duquel restent suspendus des flocons blancs de ferrocyanure de zinc.

On dose l'iode libre avec l'hyposulfite de soude (§ 146. 3.) et pour chaque équivalent d'iode on compte 3 équivalents de zinc. — Les résultats cités par *Ch. Mohr* sont très-satisfaisants, ainsi que ceux que j'ai obtenus dans mon laboratoire. La méthode ne peut s'appliquer que quand la solution acétique ne renferme pas de métal lourd autre que le zinc : surtout elle ne doit pas contenir de manganèse, comme nous l'avons dit plus haut.

19. Analyse de la fonte, de l'acier et du fer.

§ 249.

La fonte, un des produits métallurgiques les plus importants, renferme toute une série d'éléments, qui restent mélangés ou combinés au fer

en plus ou moins grande proportion. Bien qu'on ne sache pas au juste quelle est l'influence de chacune de ces matières étrangères sur les propriétés de la fonte, il est cependant un fait hors de doute, c'est qu'elles produisent sur elle des modifications notables.

L'analyse de la fonte est une des opérations les plus difficiles de la chimie analytique. Voici les corps auxquels il faut avoir égard :

Fer, carbone combiné au fer, carbone à l'état de graphite, azote, silicium, phosphore, soufre, potassium, sodium, lithium, calcium, magnésium, aluminium, chrome, titane, zinc, manganèse, cobalt, nickel, cuivre, étain, arsenic, antimoine, vanadium.

En général on ne dose quantitativement que les éléments écrits en lettres italiques. — L'analyse de l'acier et celle du fer se font de la même manière que celle de la fonte.

1. Dosage du carbone.

a. Carbone total.

De toutes les méthodes anciennes ou nouvelles proposées pour doser le carbone dans la fonte, le fer ou l'acier, les seules qui donnent des résultats exacts sont celles dans lesquelles on transforme le carbone en acide carbonique que l'on pèse tel quel. Il faut laisser de côté les procédés qui consistent à peser le résidu insoluble dans les liquides qui ont servi à attaquer la fonte, puis à brûler ce résidu pour peser ensuite la partie non brûlée et en déduire le carbone par différence, parce qu'en général la partie combustible de ces résidus n'est pas du carbone pur. — Nous n'indiquerons donc plus bas que les méthodes de la première espèce : elles diffèrent les unes des autres parce qu'on y brûle soit le carbone contenu dans le résidu obtenu avec un dissolvant convenable du fer, soit le carbone que renferme le fer réduit mécaniquement en poudre, ou bien parce qu'on oxyde le charbon par voie sèche ou par voie humide.

α. Méthode de W. Weyl (*).

Ce procédé est très-convenable parce qu'il ne faut pas réduire le fer en limaille, opération par laquelle on introduit souvent des impuretés. On opère la dissolution à l'aide d'un faible courant électrique obtenu avec un élément *Bunsen*, en plongeant le morceau de fer à analyser comme électrode positif dans de l'acide chlorhydrique étendu. Le fer se dissout à l'état de protochlorure en abandonnant son carbone sans qu'il se forme de produit gazeux avec ce dernier et l'hydrogène se dégage à l'électrode négatif opposé. Avec un fort courant

(*) *Pogg. Ann.* RISXV LIÉLIAD - Université Lille 1

on ne réussirait pas, parce que sous son influence le fer devient facilement passif : dans ce cas il se dégage du chlore sur le fer, et ce chlore, qui agit comme oxydant sur le charbon déjà déposé, produit avec lui une combinaison directe, analogue à l'acide chlorhydrique et que le courant décompose en formant un dépôt de carbone au pôle négatif. Dans ces deux cas il y aurait donc perte de carbone, dans le premier sous forme d'oxyde ou d'acide carbonique, dans le second à l'état de carbure d'hydrogène, provenant du carbone et de l'hydrogène qui se déposent en même temps au pôle négatif.

On prend un morceau de fer de 10 à 15 grammes, on le fixe au moyen d'une pince à une pointe en platine, on le plonge dans l'acide étendu de façon que le point de contact de la pince et du fer ne soit pas mouillé par l'acide chlorhydrique (sans quoi le charbon qui se déposerait entre le platine et la pince troublerait bientôt toute l'opération), on réunit la pince au fil du pôle positif, on plonge aussi dans l'acide la lame de platine formant l'électrode négatif et en éloignant plus ou moins les deux électrodes on règle l'intensité du courant de façon qu'il ne se fasse que du protochlorure de fer et non pas du perchlorure. On reconnaît la production de ce dernier aux stries jaunâtres de chlorure de fer concentré qui s'échappent du morceau de fer. L'aspect extérieur du morceau de fer change peu pendant cette opération, parce que le charbon garde à peu près la forme du fer. Lorsque la partie plongée du métal est dissoute (au bout de douze heures environ), on interrompt le courant, on sépare la portion métallique compacte du charbon qui y adhère, on la pèse après dessiccation et on trouve ainsi la proportion de fer dissous. On rassemble le charbon sur un filtre d'asbeste (*), on le sèche dans un courant d'air, on le mélange avec de l'oxyde de cuivre et on le transforme en acide carbonique, en aidant la combustion avec un courant d'oxygène. Voir § 178. — Résultat bon.

β. Méthode de *Berzelius* (un peu modifiée).

A 5 grammes de fonte réduite en morceaux assez petits on ajoute une dissolution concentrée de perchlorure de cuivre, autant que possible exempte d'acide libre, on abandonne à la température ordinaire en agitant de temps en temps (**). Quand la partie non dissoute, formée alors de cuivre déposé et de charbon, est devenue spongieuse, on

(*) Il sera bon, avant de l'employer, de chauffer l'asbeste dans un courant d'air humide pour le débarrasser de toute trace de fluor. Voir *Kraut, Zeitschr. f. analyt. Chem.*, III, 34.

(**) Il faut éviter de chauffer, car, même à une douce chaleur, il se fait un léger dégagement de gaz renfermant un peu de carbure d'hydrogène, *Hahn., Ann. d. Chem.*, 1831, LXXX, 50.

ajoute de l'acide chlorhydrique, et s'il le faut encore un peu de bichlorure de cuivre et on laisse digérer jusqu'à ce que tout le cuivre soit redissous à l'état de protochlorure. On filtre à travers un tube de la forme indiquée dans la figure 179. La partie rétrécie est remplie de mousse de platine ou d'amiante calciné dans un courant d'air humide. Après avoir bien lavé, on sèche avec soin et on traite tout le contenu du tube soit d'après le § 176, soit d'après le § 178. Après avoir vidé le tube entonnoir, on le lave avec un peu de chromate de plomb ou d'oxyde de cuivre. Si l'on voulait faire la combustion dans un courant d'oxygène et dans une petite nacelle en platine, afin de pouvoir examiner le résidu, on laverait avec du bioxyde de mercure.



Fig. 178.

γ. Méthode de Ullgren (*).

On traite environ 2 grammes de fonte, en copeaux lorsqu'elle est grise, ou en poudre grossière quand elle est blanche, par une dissolution de 10 grammes de sulfate de cuivre dans 50 grammes d'eau : on opère à une douce chaleur en remuant. Quand le fer est dissous on laisse déposer et on décante le liquide clair en évitant d'entraîner le charbon. On verse le résidu, aussi bien le liquide trouble que la partie solide, dans le ballon *a* (fig. 179), en y faisant tomber les parcelles qui resteraient adhérentes aux parois, mais avec le moins d'eau possible, de façon que le volume du liquide soit au plus de 25 CC. On verse ensuite dans le ballon 40 CC. d'acide sulfurique concentré (ou proportionnellement un peu plus, dans le cas où il aurait fallu prendre un peu plus d'eau de lavage). Quand le mélange est refroidi, on ajoute 8 grammes d'acide chromique (**) et on réunit le ballon à l'appareil destiné à absorber l'acide carbonique. L'acide carbonique provenant de l'oxydation du carbone par l'acide chromique correspond à la quantité totale de charbon. La figure 179 représente l'appareil. Le ballon *a* a une capacité d'environ 150 CC. ; il repose dans un petit panier en toile métallique *b* ; pendant l'opération *c* est fermé avec une baguette en verre, que l'on remplace par un tube à potasse quand on aspire un courant d'air dans l'appareil. *e* est réuni au ballon *a* par un tube latéral

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXXIV, 59.

(**) Les frères *Roger*, et plus tard *Brunner*, employaient un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique concentré en excès : mais *Ullgren* préfère l'acide chromique parce qu'on évite ainsi la formation de sulfate anhydre de chrome et de potasse, qui se dépose sous forme de poudre verte boueuse, insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis, qui a l'inconvénient de gêner la réaction, de ralentir l'oxydation et d'empêcher qu'on puisse reconnaître la fin de l'opération.

soufflé en boule vers le milieu : le tube *e* renflé en boule est destiné à condenser la plus grande partie de la vapeur d'eau et la partie renflée doit avoir au moins 70 à 80 CC. Le cylindre *f*, d'environ 1/4 de litre, contient de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique avec lequel on l'a fait chauffer pour chasser tout l'acide chlorhydrique et l'acide fluor-

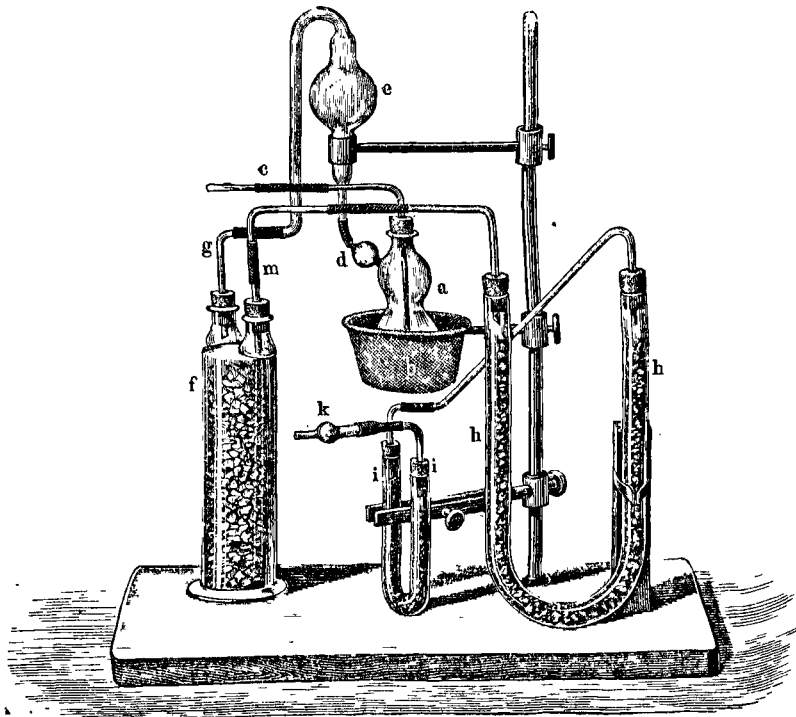


Fig. 179.

hydrique (provenant des chlorures et des fluorures mélangés au silicate). Le tube *g* dépasse à peine le bouchon en dessous, tandis que le tube *m* plonge jusqu'au fond de l'éprouvette. *h* est rempli de chlorure de calcium et a au moins 0^m,6 de longueur : enfin *i* est le tube à absorption, il est rempli en grande partie de pierre ponce imbibée de lessive de potasse (*), il se termine par du chlorure de calcium et on

(*) Pour préparer la ponce potassique, on dissout 1 p. d'hydrate de potasse dans 3 ou 4 p. d'eau ; on chauffe la dissolution dans un vase de fer et, en la

le pèse d'avance. Pendant l'opération on le réunit à un petit tube témoin *k* plein de potasse.

Lorsque tout est préparé, on chauffe peu à peu le ballon, jusqu'à ce que le dégagement gazeux soit assez vif pour que la masse commence à se boursoufler. On maintient la température à ce degré tant que le gaz se dégage : quand cela cesse, on chauffe davantage pour que des vapeurs blanches montent dans le tube réfrigérant *e* : de cette façon en réglant la chaleur, la dissolution se continue jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz que faiblement. On réunit *k* à un aspirateur, dont on ouvre un peu le robinet avant d'unir au tube à potasse le tube *c* qu'on avait eu soin d'enfoncer dans le bouchon afin de le faire plonger dans le liquide). On ouvre davantage l'aspirateur. Après avoir laissé couler 5 à 6 litres d'eau, avec une vitesse telle qu'il passe environ deux bulles d'air par seconde dans le liquide *a*, tout l'acide carbonique est arrivé dans le tube à absorption. On pèse celui-ci après le refroidissement : pour plus d'exactitude on le remet à sa place, on fait de nouveau passer de l'air et on s'assure qu'il n'a pas augmenté de poids.

δ. Méthode de Regnault.

Si l'on veut immédiatement brûler le carbone dans la fonte, etc., il faut d'abord la réduire en poudre aussi fine que possible. Avec les variétés dures, on y parvient en brisant la fonte sur une enclume, en la broyant dans un mortier en acier (page 41, fig. 24) et en la passant dans un tamis en tôle à trous très-fins : avec le fer doux on fera usage d'une bonne lime fine, bien trempée. Si par l'un ou l'autre de ces moyens on ne peut pas réduire l'échantillon en poudre très-fine, la méthode δ n'est pas applicable.

Regnault, qui le premier employa la combustion directe du fer carbonifère, et *Bromeis* se servent d'un mélange de chromate de plomb et de chlorate de potasse ; — *Kudernatsch* qui reconnut que par ce procédé il se dégage un peu de chlore, préfère l'oxyde de cuivre pur ; — *H. Rose* recommande de chauffer au rouge dans un courant d'oxygène le mélange du fer avec de l'oxyde de cuivre (§ 178. a.) ; — *Wähler* emploie la méthode du § 178, b. (combustion de la fonte dans une nacelle en platine au milieu d'un courant d'oxygène) ; — *Mayer* préfère le chromate de plomb mélangé avec du bichromate de potasse

maintenant à une température un peu supérieure à 100°, on y jette des morceaux de pierre ponce concassée, jusqu'à ce que ce mélange forme une masse presque sèche. On la met encore chaude dans un flacon à l'émeri et on l'agite jusqu'à ce que tout soit refroidi au point que les morceaux n'adhèrent plus entre eux. L'acide carbonique est complètement et rapidement absorbé par ce mélange. (Suivant *Ullgren*, il est préférable de le chauffer au rouge.)

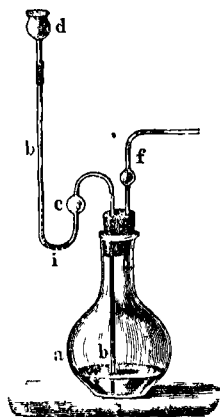
(§ 176). Bien qu'on n'ait pas à doser l'eau il est bon cependant de placer entre le tube à combustion et l'appareil à potasse un tube à chlorure de calcium pour arrêter l'humidité qui se dégage.

b. Dosage du graphite.

On traite une nouvelle portion de fonte à une douce chaleur par de l'acide chlorhydrique de concentration moyenne, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz : on filtre la dissolution sur de la mousse de platine ou à travers de l'asbeste chauffé au rouge dans un courant d'air humide (voir a. β.), on lave la partie insoluble d'abord avec de l'eau bouillante, puis avec de la lessive de potasse, de l'alcool et enfin avec de l'éther (*Max Buchner*), on sèche et on brûle suivant le § 176 ou 178. Il n'est guère convenable de peser directement, car le graphite est en général mélangé avec du silicium. Si du carbone total trouvé en a. on retranche le graphite obtenu en b., on aura la quantité de charbon combiné.

2. DOSAGE DE SOUFRE.

La méthode la plus exacte pour doser le soufre dans la fonte est la suivante : Dans le ballon *a* (*fig. 180*) on met environ 10 grammes de fonte pulvérisée aussi finement que possible, on ferme avec le bouchon (*) traversé par deux tubes, l'un en S et à entonnoir, fermé par une petite colonne de mercure, l'autre à dégagement *f*; on réunit ce dernier à deux tubes en U contenant une solution de plomb fortement alcaline : on remplit l'entonnoir *d* avec de l'acide chlorhydrique et au moyen d'un bout de tube en caoutchouc adapté à l'extrémité du second tube en U, on aspire dans l'appareil pour y faire parvenir l'acide chlorhydrique. On chauffe le ballon, on aspire de temps en temps pour faire arriver de l'acide chlorhydrique et on continue ainsi jusqu'à ce que tout le fer soit dissous : cela obtenu on réunit le dernier tube en U à un aspirateur et on fait passer un courant d'air assez prolongé dans l'appareil. On rassemble sur un petit filtre le sulfure de plomb formé, on le fond avec précaution avec un peu de



* Fig. 180.

(*) Il ne faut pas prendre de bouchon en caoutchouc vulcanisé qui pourrait introduire un peu de soufre dans le résidu : il faut réunir les parties de l'appareil avec du caoutchouc désulfuré.

salpêtre et de carbonate de soude, on reprend par l'eau, on fait passer un courant d'acide carbonique pour précipiter les traces de plomb dissous, on filtre, on acidule le liquide avec de l'acide chlorhydrique et on précipite l'acide sulfurique formé avec le chlorure de baryum.

Pour plus de certitude, on essaye avec le chlorure de baryum la dissolution de chlorure de fer débarassée par évaporation de son excès d'acide chlorhydrique; on fond aussi le résidu avec du carbonate de soude et du salpêtre et on cherche l'acide sulfurique dans l'eau par laquelle on reprend la masse fondue. En général on ne trouve pas de soufre dans le résidu. Toutefois s'il fournissait un peu de sulfate de baryte, on le réunirait sur le même filtre à celui fourni par le sulfure de plomb.

Les résultats sont moins exacts, surtout avec les fers pauvres en soufre, quand on précipite directement par le chlorure de baryum la dissolution de fer obtenue au moyen de l'eau régale ou du brome en présence de l'eau en ayant la précaution de chasser par évaporation l'excès d'acide ou de brome.

3. DOSAGE DE L'AZOTE.

Dans la fonte (l'acier et le fer en barres) l'azote se trouve sous deux états, comme le prouvent les expériences de *Bouis*, de *Boussingault*, de *Fremy* et de *Ullgren*. Une portion, sous l'action de l'hydrogène naissant produit dans la dissolution du fer par l'acide chlorhydrique, se dégage à l'état d'ammoniaque, tandis qu'une autre partie est retenue par le résidu charbonneux. Les méthodes que j'indique pour doser cet élément sont empruntées au travail de *Ullgren*, qui le premier a attiré l'attention sur certains points importants de cette question.

a. Dosage de l'azote qui se dégage à l'état d'ammoniaque pendant la dissolution du fer dans l'acide chlorhydrique.

α. On dissout le fer avec l'acide chlorhydrique dans un ballon ou dans une cornue tubulée, et en ayant la précaution de faire passer dans un tube en U contenant un peu d'acide chlorhydrique l'hydrogène qui se dégage en entraînant un peu d'ammoniaque; on concentre après la solution complète le contenu du tube en U avec celui du ballon, on distille avec un excès d'hydrate de potasse jusqu'à ce qu'on ait recueilli la moitié du liquide, et on dose l'ammoniaque dégagee par le procédé du § 99. 3. a.

β. Dans une cornue tubulée on traite environ 2 grammes de fonte en poudre par une dissolution de 10 grammes de sulfate de cuivre

crystallisé et 6 grammes de sel de cuisine fondu. Après la solution on ajoute un lait de chaux et on achève suivant α .

Ullgren donne la préférence à la seconde méthode. Si dans la première on néglige, comme on l'avait fait auparavant, l'ammoniaque entraînée par l'hydrogène, on perd environ de $1/5$ à $1/6$ de la totalité.

b. Dosage de l'azote dans le résidu carburé du traitement par l'acide chlorhydrique.

Si, comme l'a fait *Boussingault*, on brûle avec la chaux sodée d'après le § 186, le résidu carburé du traitement de la fonte par l'acide chlorhydrique, on obtient suivant *Ullgren* des résultats erronés, parce que

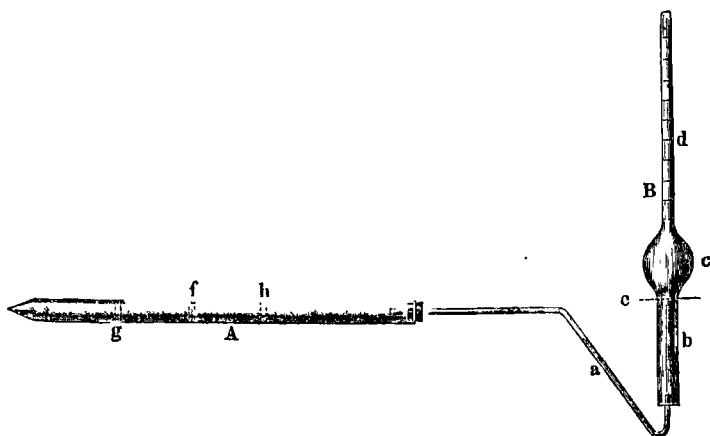


Fig. 181.

le charbon graphitoïde exige pour se brûler aux dépens de l'eau de l'hydrate de soude une température trop élevée, bien supérieure à celle à laquelle dans ces circonstances l'ammoniaque peut se décomposer. Il faut d'après cela doser l'azote à l'état gazeux. *Ullgren* fait usage du sulfate de bioxyde de mercure et emploie l'appareil représenté dans la figure 182. A est un tube à combustion ordinaire de 50 centimètres de longueur; il est rempli jusqu'en *g* avec de la magnésite ou du bicarbonate de soude; en *g* on introduit un tampon d'amiante; de *g* en *f* on verse le mélange de $0^{\text{er}},1$ environ du résidu séché à 130° et environ $3,5$ à 4 grammes de sulfate de bioxyde de mercure autant que possible exempt de protoxyde; puis on ajoute le peu de ce sel qui a servi à laver le mortier en agate dans lequel on a fait le mélange: vient ensuite un

tampon d'asbeste, puis une couche d'à peu près 5 à 6 centimètres de pierre ponce concassée (de *f* en *h*) qu'on a imbibée de sulfate de mercure et d'un peu d'eau et qu'on a de nouveau desséchée. Enfin on retient le tout par un dernier tampon d'amiante, et on remplit la partie antérieure du tube avec des morceaux de pierre ponce qu'on a fait bouillir dans une solution concentrée de bichromate de potasse et qu'on a laissé refroidir avec elle : on les introduit après avoir fait égoutter. Cette dernière substance est destinée à absorber l'acide sulfureux, ce qu'elle fait complètement et facilement. On réunit au tube à combustion A le tube à dégagement *a*, qui plonge dans une cuvette à mercure (qu'on a supprimée dans le dessin), et sur laquelle on a disposé le tube gradué B. La partie étroite de celui-ci est partagée en 20 CC., et on peut évaluer le $\frac{1}{10}$ de CC. La boule *c* a une capacité d'environ 40 CC. et le tube large de 20 à 30 CC. Dans le tube, d'abord complètement rempli de mercure, on fait arriver de la lessive de potasse (1 partie d'hydrate et 2 parties d'eau), de façon à remplir environ 10 CC. de la boule *c*, puis on y ajoute 15 CC. d'une solution claire et saturée d'acide tannique. De cette façon le niveau du mercure est à peu près en *e*. Quand l'appareil est monté, quand le tube à combustion enveloppé de tôle mince est placé dans le fourneau convenable, on chauffe à la manière ordinaire la moitié du carbonate pour chasser l'air du tube, puis on introduit l'extrémité recourbée de *a* sous l'éprouvette B, on chauffe la partie *gf* d'abord lentement pour chasser le peu d'humidité qui pourrait s'y être déposé, puis on chauffe la pierre ponce entre *f* et *h* (*) imprégnée de sulfate de mercure, et quand elle est portée au rouge, on porte rapidement le mélange au rouge vif. On prolonge l'action de la chaleur jusqu'à ce que le dégagement de gaz cesse et que le niveau du liquide ne s'abaisse plus dans le tube gradué. On chauffe ensuite le reste du carbonate. Quand tout l'appareil est plein d'acide carbonique le niveau ne change plus dans le tube B. On porte ce dernier sur la cuve à eau, on laisse couler le mercure et la lessive alcaline, on mesure l'azote; et, en consultant le thermomètre et le baromètre, on calcule le poids d'après le volume corrigé.

4. DOSAGE TOTAL DU SILICIUM, DU FER, DU MANGANÈSE,
DU ZINC, DU COBALT, DU NICKEL, DE L'ALUMINE, DE L'ACIDE TITANIQUE,
DES TERRES ALCALINES ET DES ALCALIS (**).

Dans une capsule en platine (***) assez grande, on dissout environ

(*) Cette pierre ponce empêche le dégagement d'oxyde de carbone qui pourrait avoir lieu.

(**) Voir Lippert, *Analyse des fontes* (*Zeitschr. f. analyt. Chem.*, II, 29).

(***) Si l'on dissolvait dans un vase en porcelaine ou en verre, on ne serait pas certain du dosage du silicium et de l'aluminium.

10 grammes de fonte avec de l'acide chlorhydrique moyennement concentré; après avoir ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique, on évapore à siccité au bain-marie jusqu'à ce qu'on ne sente plus l'acide chlorhydrique, on humecte avec de l'acide chlorhydrique, on chauffe, on ajoute de l'eau, on sépare le précipité par filtration, on le lave et on le sèche. Désignons-le par *a*. On chauffe la dissolution avec de l'acide azotique dans une capsule en bonne porcelaine, on étend fortement d'eau et en saturant presque complètement par le carbonate d'ammoniaque, et faisant bouillir (page 466) (77), on précipite le peroxyde de fer, etc. On lave et on sèche le précipité que nous nommerons *b*.

Le liquide séparé par filtration du précipité *b* est additionné d'ammoniaque en léger excès; on le chauffe jusqu'à ce qu'on ait chassé presque tout l'excès d'ammoniaque, on filtre, on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique et on précipite de nouveau de la même façon. On filtre, on lave et on sèche le nouveau précipité *c*.

Après avoir acidulé avec de l'acide chlorhydrique le liquide séparé de *c* par filtration, on le concentre dans une capsule en porcelaine, on le met dans un ballon, on ajoute de l'ammoniaque et du sulphydrate d'ammoniaque et on opère en un mot suivant la page 210. *c*. Au bout de 24 heures on sépare par filtration le précipité *d*, on le lave avec de l'eau additionnée de sulphydrate d'ammoniaque, on étend le filtre sur une lame de verre, on chasse le précipité dans un petit ballon avec la fiole à jet, on y ajoute de l'acide acétique, on ferme et on abandonne quelque temps.

Dans une capsule en platine on évapore à siccité le liquide séparé par filtration du précipité *d*, on chasse les sels ammoniacaux à la température la plus basse possible, et dans le résidu on dose les terres alcalines et les alcalis d'après les méthodes données à la page 685 (*).

On traite maintenant les précipités *a*. *b*. *c*. *d*.

Le résidu *a*. renferme tous les corps insolubles ou difficilement solubles dans l'acide chlorhydrique. Outre le charbon et l'acide silicique il peut y avoir des composés de fer avec le phosphore, le chrome, le vanadium, l'arsenic, le charbon, du silicium, du molybdène, etc., enfin les substances plus ou moins modifiées des scories dont le fer n'est pas absolument débarrassé. Ce résidu peut aussi contenir de l'acide titanique et du sulfate de baryte. On le fond avec le mélange des carbonates de potasse et de soude additionné d'un peu de salpêtre: la silice se sépare quand on évapore la solution de la masse calcinée dans l'acide chlorhydrique avec addition de quelques gouttes d'acide sulfurique étendu: on la pèse et on s'assure de sa pureté (voir page 369), en n'oubliant pas le sulfate de baryte et l'acide titanique. Cette silice peut

(*) Bien entendu que le dosage des alcalis n'aura de valeur qu'autant qu'on se sera assuré que l'oxalate et le phosphate d'ammoniaque qu'on emploie comme réactifs n'en renferment pas.

provenir du silicium libre et en partie peut exister telle dans les scories. — Après avoir séparé la silice par filtration, on enlève dans le liquide tout ce que peut précipiter l'ammoniaque par une double précipitation, on sépare le précipité *c'*, on précipite par le sulfhydrate d'ammoniaque (précipité *d'* qu'on traitera comme *d*), et enfin on essaye si dans le dernier liquide il y a des terres alcalines, dont on ajoutera la petite quantité à ce qu'on aura déjà trouvé plus haut.

Les précipités *b*, *c* et *c'* contiennent tout le peroxyde de fer, toute l'alumine et une partie de l'acide titanique qui avait passé dans la dissolution. On réunit les précipités dans une ou plusieurs petites nacelles en platine qu'on introduit dans un tube en verre et on les chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau. On traite par de l'acide azotique très-étendu (page 470) (85) les nacelles qui renferment du fer réduit, on étend la solution pour faire 1000 CC., et dans un volume mesuré on dose le fer en le précipitant par l'ammoniaque après peroxydation (*). On fond avec du bisulfate de potasse le résidu insoluble dans l'acide azotique très-étendu, on reprend par l'eau froide, on sépare par filtration le peu de silice non dissoute, qu'on ajoute à celle trouvée plus haut, on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans la liqueur, on essaye de précipiter l'acide titanique, s'il y en a, en faisant bouillir et faisant passer un courant d'acide carbonique; dans le liquide filtré ou qui est resté limpide après l'ébullition avec l'acide azotique, on précipite l'alumine par l'ammoniaque et on en sépare, d'après la méthode donnée à la page 689 (précipité II), la petite quantité de peroxyde de fer qui pourrait y être mélangée. Il faut également ici faire attention à l'acide phosphorique, afin qu'en sa présence on n'attribue pas à l'alumine un poids trop élevé: S'il y avait du chrome, il faudrait également enlever son oxyde du précipité et le doser.

Les précipités *d* et *d'* ont cédé à l'acide acétique presque tout le sulfure de manganèse. On filtre la dissolution, on met en suspension dans une solution aqueuse d'acide sulfhydrique le résidu insoluble et on ajoute un peu d'acide chlorhydrique. On dissout de cette façon le sulfure de zinc et un peu de sulfure de manganèse resté, mais on n'attaque pas le sulfure de cuivre (qui ne doit pas être dosé ici), ni ceux de nickel et de cobalt. On évapore la dissolution jusqu'à forte concentration, on fait bouillir avec un excès de lessive de soude, on précipite le zinc de la dissolution à l'aide de l'acide sulfhydrique, tandis qu'on dissout dans l'acide chlorhydrique le peu d'oxyde salin hydraté de manganèse qui s'est formé; on ajoute cette solution à la dissolution acétique et on y dose le manganèse. — On incinère le filtre qui contient les sulfures de cuivre, de nickel et de cobalt, on dissout dans

(*) Nous ne conseillons de doser le fer dans une petite quantité de fonte pesée à part que quand on est sûr de la pureté de la matière.

l'acide chlorhydrique, on précipite par l'acide sulfhydrique, et dans le liquide filtré, débarrassé de cuivre, on dose le nickel et le cobalt.

5. DOSAGE DES MÉTAUX DU CINQUIÈME ET DU SIXIÈME GROUPE ET DU PHOSPHORE.

Dans un ballon assez spacieux, à long col et que l'on inclinera légèrement, on chauffe à une température modérée 10 grammes environ de fonte en poudre aussi fine que possible avec un mélange préalablement chauffé de 1 volume d'acide azotique pur et concentré, et 5 volumes d'acide chlorhydrique pur et aussi concentré. Lorsque l'on reconnaît que toute réaction a cessé, on décante la liqueur et on traite le résidu insoluble par une nouvelle portion d'eau régale (*). On réunit les dissolutions, on les étend fortement et on les traite dans un grand ballon d'abord à froid, ensuite à 70° par l'acide sulfhydrique. Il faut faire attention ici qu'en général, même après la transformation complète du perchlorure de fer en protochlorure, le liquide reste coloré en brun à cause des matières organiques dissoutes. Après avoir laissé reposer 24 heures le liquide saturé d'acide sulfhydrique, on sépare par filtration le précipité formé en grande partie de soufre, on le sèche et on l'épuise par du sulfure de carbone chaud. D'ordinaire il reste un léger résidu noir, qui le plus souvent contient avec du sulfure de cuivre un peu de sulfure d'arsenic et de sulfure d'antimoine. On les sépare, ou en général on sépare, d'après les méthodes indiquées au cinquième chapitre, les métaux des groupes V et VI qui pourraient se trouver réunis.

Par un courant d'acide carbonique on chasse l'acide sulfhydrique du liquide séparé par filtration des précipités formés par ce dernier acide, on ajoute un peu de perchlorure de fer pur, on neutralise presque complètement par du carbonate de soude pur et dans un ballon fermé, on précipite par le carbonate de baryte. On traite par l'acide chlorhydrique le précipité qui renferme tout l'acide phosphorique (formé par l'oxydation des composés phosphorés), on enlève la baryte par l'acide sulfurique ; dans le liquide filtré concentré on précipite l'acide phosphorique par la solution molybdique et on le dose suivant la page 350. β.

Comme une partie du phosphore de fer aurait pu résister à l'action oxydante de l'eau régale, on fond le résidu insoluble dans ce dissolvant avec du carbonate de soude et du salpêtre, et on cherche s'il y a de l'acide phosphorique dans l'extrait aqueux de la masse fondue.

(*) Au lieu d'eau régale, on peut faire usage de brome en présence de l'eau. Avec un excès de brome et en faisant digérer entre 20 et 30°, la dissolution se fait promptement, et même au commencement elle est tumultueuse. A la fin, on favorise la réaction à l'aide de la chaleur du bain-marie (*J. Nickles*). Toutefois je conseille, quand on emploie cette méthode, de traiter encore le résidu par l'eau régale.

6. DOSAGE DES SCORIES CONTENUES DANS LA FONTE.

Pour mesurer la quantité plus ou moins considérable de scories que peut renfermer la fonte, on en dissout une proportion assez notable dans de l'acide chlorhydrique très-étendu et à l'aide d'un courant voltaïque, comme nous l'avons indiqué plus haut, page 811. De cette façon les scories ne sont pas attaquées et restent avec le résidu charboné qu'on sépare du fer non dissous. On rassemble le tout sur un petit filtre, on chauffe au rouge jusqu'à ce que tout le charbon soit brûlé, on fait bouillir avec du carbonate de soude pour enlever la silice qui n'est qu'à l'état de simple mélange, on chauffe au rouge le résidu dans un courant d'hydrogène, puis dans un courant de chlore sec, exempt d'air, on traite le résidu par un peu d'acide chlorhydrique étendu, puis encore une fois par une dissolution bouillante de carbonate de soude, on lave, on sèche et on pèse. Si la quantité de scories ne suffit pas pour qu'on en puisse faire l'analyse, on y dose la proportion de silice et on calcule la quantité d'oxygène des bases combinées avec l'acide silicique d'après le rapport connu approximativement entre l'oxygène de l'acide et celui des bases dans des scories analogues. Quant à savoir quelle proportion d'aluminium, de calcium, etc. se trouve à l'état métallique dans le fer et quelle proportion entre comme oxyde dans les scories mélangées, c'est ce qu'on ne peut décider si la quantité de ces dernières est insuffisante pour en faire une véritable analyse.

Si par hasard un fer renfermait du vanadium, on emploierait la méthode indiquée dans ce cas par *Sefström*.

APPENDICE A LA SECTION II DU CHAPITRE DES SPÉCIALITÉS,

I. Dosage du sucre de raisin, du sucre de fruits, du sucre de canne, de l'amidon et de la dextrine.

Comme le dosage de ces substances se présente souvent dans l'analyse des produits agricoles et industriels, ainsi que dans les préparations pharmaceutiques, comme il offre également de l'importance en médecine dans les cas de diabète, j'ai cru devoir donner ici en appendice quelques-unes des meilleures méthodes qui permettent d'atteindre ce but.

En laissant de côté les moyens purement physiques fondés soit sur la densité de la solution sucrée, soit sur son action sur la lumière polarisée, il se présente encore deux méthodes générales pour doser le sucre incristallisable et par conséquent aussi les matières qui peuvent

se transformer en ce sucre particulier. Nous ne considérerons ici que ces derniers procédés.

A. MÉTHODES BASÉES SUR LA RÉDUCTION DU BIOXYDE DE CUIVRE
EN PROTOXYDE (*).

§ 250.

Si l'on chauffe jusqu'à l'ébullition complète, et sans rien y ajouter, une dissolution renfermant *en proportions convenables* du sulfate de cuivre, du tartrate neutre de potasse et de la lessive de soude, elle n'est nullement altérée ; mais si on la chauffe avec addition de sucre de raisin ou de fruits, il se dépose du protoxyde de cuivre. La quantité d'oxyde réduit correspond à celle du sucre dans la proportion de 1 équivalent de ce dernier ($C^{12}H^{12}O^{12}$) = 180 pour 10 équivalents d'oxyde de cuivre = 397 (*Fehling, C. Neubauer*). Si donc on connaît la quantité d'oxyde réduit on en pourra conclure la quantité de sucre (**).

Deux méthodes sont basées sur ce principe. En effet, on peut à une dissolution de cuivre de composition connue ajouter de la solution de glucose en quantité juste suffisante pour réduire tout l'oxyde ; ou bien on peut employer un excès de solution de cuivre et doser le protoxyde précipité. La première est la plus fréquemment employée ; on a recours à la seconde quand la coloration trop prononcée du liquide rend difficile l'observation exacte de la fin de la réduction.

1. Dosage du glucose lorsqu'il est en dissolution aqueuse pure ou presque pure.

Première méthode.

Objets nécessaires.

a. *La solution de cuivre.* On dissout dans environ 200 CC. d'eau 34,639 grammes exactement pesés de sulfate de cuivre pur cristallisé, débarrassé complètement de toute humidité, en le pulvérisant et en le pressant entre des feuilles de papier buvard. Dans un autre vase on dissout 173 grammes de tartrate double de potasse et de soude cristallisé et pur dans 480 CC. de lessive de soude pure de densité 1,14. On verse peu à peu la première solution dans la seconde et on étend d'eau de façon à faire 1000 CC. le liquide limpide, fortement coloré en bleu. 10 CC. de cette liqueur renferment 0^{gr},34639 de sulfate de cuivre et

(*) Voir *Fehling* sur le dosage du sucre et de l'amidon par le sulfate de cuivre (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXII, 106), et *C. Neubauer* (*Arch. de pharm.*, 2^e série, LXXII, 278).

(**) Quant aux produits qui se forment dans cette réaction (gomme et acide mucique), voir *Reichardt* (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CXXVII 297).

correspondent exactement à 0^{sr},050 de glucose anhydre. — On conserve la liqueur au frais et à l'obscurité dans des flacons bien fermés et complètement remplis, car autrement soit par l'action de la lumière, soit en absorbant de l'acide carbonique, le liquide laisse déposer de lui-même de l'oxyde de cuivre par l'ébullition. On obvie toutefois à cet inconvénient par une addition nouvelle de lessive alcaline. Avant de faire usage du réactif, on en chauffe quelques minutes à l'ébullition 10 CC. additionnés de 40 CC. d'eau, ou, s'il le faut, de lessive de soude étendue; ce n'est que si la liqueur reste parfaitement limpide et ne dépose pas trace de protoxyde qu'il faut l'employer.

b. *Dissolution de sucre.* Elle doit être assez étendue pour ne pas renfermer plus de 1/2 pour 100 de sucre. Si donc par un premier essai on avait reconnu que la concentration est plus grande, il faudrait ajouter un volume d'eau connu et recommencer l'expérience.

Marche de l'opération.

On verse 10 CC. exactement mesurés de la solution de cuivre dans un petit ballon ou dans une capsule en porcelaine, on ajoute 40 CC. d'eau, ou, s'il le faut, de lessive de soude étendue, on chauffe à une légère ébullition et au moyen d'une burette graduée en 1/10 de CC. on laisse couler lentement et par portions la solution sucrée. Après l'addition des premières gouttes, le liquide paraît brun verdâtre à cause du mélange d'hydrate de protoxyde et de protoxyde anhydre en suspension dans une liqueur bleue : à mesure qu'on augmente la quantité de sucre, le précipité devient plus abondant, plus rouge et se dépose plus promptement. Lorsque le précipité est rouge vif, on retire la lampe, on laisse le précipité se déposer un peu et on pose le ballon sur une feuille de papier blanc. Si on travaille avec une capsule en porcelaine, il suffit de l'incliner un peu. De cette façon on peut reconnaître très-facilement la plus légère coloration vert bleuâtre. Si l'on voulait avoir plus de certitude encore, on prendrait un peu du liquide limpide dans un petit tube à essai, on y ajouterait une goutte de la solution sucrée et on chaufferait. La plus légère trace de sel de cuivre non décomposé formerait un précipité rouge jaunâtre, d'aspect floconneux. S'il s'en produisait un, on rejetterait l'essai dans la totalité du liquide et on continuerait à verser de la solution de sucre jusqu'à ce que la réduction soit complète. Le volume de la liqueur sucrée employée contiendra 0^{sr},050 de glucose.

L'opération terminée, il faut encore s'assurer que l'on n'a pas dépassé le point où la réduction est complète, c'est-à-dire qu'il n'y a ni cuivre, ni sucre, ni produit brun de la décomposition de ce dernier. Pour cela on filtre une portion encore chaude du liquide. Si l'analyse est bien faite, le liquide doit être parfaitement incolore, non coloré en brun, et en en prenant divers essais ils ne doivent pas changer quand on les

fait bouillir soit avec une goutte de liqueur de cuivre, soit avec une goutte de la solution de sucre, ou quand on ajoute de l'acide sulfhydrique au liquide acidulé. L'essai du liquide acidulé par le ferrocyanure de potassium est moins sensible pour y reconnaître des traces de cuivre. Si l'on trouvait que l'oxyde de cuivre ou le sucre sont en excès appréciable, il faudrait recommencer l'essai. En général, le premier dosage n'est qu'approximatif : quand on fait le second on verse d'abord la quantité de sucre à peu près connue, de façon qu'il en manque encore un peu, puis on achève en ne procédant que par deux gouttes à la fois.

Les résultats sont concordants et très-satisfaisants. On a soin que la solution de cuivre soit toujours fortement alcaline. Si la liqueur sucrée était acide, il faudrait à chaque opération ajouter de la lessive de soude au sel de cuivre.

Seconde méthode.

Elle exige les mêmes liquides que la première. Dans une capsule en porcelaine on verse 20 CC. de la solution de cuivre et 80 CC. d'eau, ou, s'il le faut, de lessive de soude très-étendue (ou bien on prend plus de liqueur de cuivre qu'on étend dans la même proportion) ; on ajoute un volume mesuré de la dissolution de sucre, mais en quantité insuffisante pour réduire tout l'oxyde de cuivre, et on chauffe environ 10 minutes au bain-marie. La réaction terminée, on lave le protoxyde de cuivre par décantation avec de l'eau bouillante. On jette chaque fois les eaux de lavage sur un filtre séché à 100° et pesé ; à la fin on y fait arriver aussi le précipité, on le sèche à 100° et on le pèse. Au lieu d'opérer ainsi pour doser le protoxyde de cuivre, on peut prendre la méthode de *Schwarz*, en tenant compte de ce que nous avons dit à la page 422 à propos du dosage du protoxyde de fer dans un liquide contenant de l'acide chlorhydrique ; on peut encore calciner le protoxyde de cuivre au contact de l'air, puis en le traitant ensuite par l'acide azotique fumant, le transformer en bioxyde.

100 parties de glucose anhydre correspondent à 220,5 parties de bioxyde de cuivre (*) ou 198,2 de protoxyde (**), ou enfin 155,55 de fer (passant de l'état de perchlorure à celui de protochlorure).

Il ne faut pas oublier quand on applique cette méthode qu'aussitôt que le liquide dans lequel s'est déposé le protoxyde de cuivre se refroidit, le protoxyde sous l'action de l'oxygène de l'air se dissout peu

(*) La plus grande proportion qu'a obtenue *Fehling* est 219,4 d'oxyde.

(**) Dans ses expériences sur la fécule, *Neubauer* a trouvé que 0,05 de fécule correspondent à 0,112 de protoxyde de cuivre. Comme 90 de fécule donnent 100 de glucose, alors 0,05 de fécule correspondent à 0,0535 de glucose. Dès lors, pour 100 de ce dernier on devrait trouver 201,62 de protoxyde au lieu de 198,2.

à peu à l'état de bioxyde. Il ne faut donc pas s'écarter de la marche que nous indiquons pour le lavage.

2. Modifications aux méthodes précédentes et transformation du sucre de canne, de la fécule, etc., en glucose.

a. Les méthodes 1. peuvent s'appliquer sans y rien changer aux jus de *raisin*, de *pommes*, etc., pourvu qu'on les étende suffisamment. — On en peut dire autant du *moût de bière*, des liquides sucrés soumis à la fermentation pour la production de l'*alcool*, et enfin de l'*urine des diabétiques*. Les substances étrangères organiques que renferment ces liquides n'ont en général aucune influence fâcheuse sur la solution de cuivre. Toutefois si cela est à craindre, on met le liquide dans un ballon jaugé, on y verse de l'acétate de plomb jusqu'à la précipitation complète des matières étrangères, on ajoute de l'eau jusqu'au trait, on laisse déposer, on filtre à travers un filtre sec et on opère avec le liquide ainsi purifié (*Fehling*). — S'il faut doser le glucose avec une certaine exactitude dans des *liquides fermentés*, il faut toujours employer ce dernier moyen pour éliminer les acides produits pendant la fermentation du sucre (acide glucinique?) (*), qui ont une action réductrice sur la solution alcaline de cuivre.

b. Si les *sucs végétaux sont fortement colorés* et ne peuvent pas se prêter directement à l'opération précédente, on peut les clarifier en chauffant un volume connu presque à l'ébullition et y ajoutant quelques gouttes de lait de chaux, ce qui en général produit un abondant précipité (d'albumine, de matières colorantes, de sels calcaires, etc.). On filtre sur du charbon animal, on lave parfaitement et on forme avec le liquide filtré réuni aux eaux de lavage un volume déterminé égal au moins à 10, 15 ou 20 fois le volume primitif (*Neubauer*).

c. Le *sucre de canne* et les *jus de plantes qui renferment du sucre cristallisable* doivent être transformés d'abord en liquides qui ne contiennent que du glucose. On y parvient en les maintenant assez longtemps à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu soit dans un vase ouvert, soit (voir d.) dans un tube fermé. Ainsi pour préparer le jus de betterave, on fait bouillir 15 à 20 CC. du jus clarifié comme il est dit en b. et additionné de 12 gouttes d'acide sulfurique étendu (1, SO³H₂O + 5 eau) : on opère si on le peut au bain de vapeur et on maintient l'ébullition pendant une ou deux heures en ayant soin de remplacer l'eau qui s'évapore (**): on neutralise ensuite l'acide libre

(*) *Graham, Hofmann, Redwood (Jahresber. v. Liebig. u. Kopp, 1852, 801).*

(**) En fermant le ballon avec un bouchon traversé par un tube qu'on recourbe à angles obtus, qui s'élève obliquement et autour duquel on fait circuler de l'eau froide, la vapeur condensée retombera d'elle-même dans le ballon.

avec une solution étendue de carbonate de soude, on étend le tout d'eau de façon à avoir 10 à 20 fois le volume primitif et on procède à l'essai. — 100 parties de sucre de glucose ($C^{12}H^{12}O^{12}$) correspondent à 95 parties de sucre cristallisable ($C^{12}H^{14}O^{11}$). Par conséquent 10 CC. de la solution de cuivre seront décomposés par 0^{gr},0475 de sucre de canne. — Il ne faut pas attribuer toutefois aux résultats ainsi obtenus une trop grande confiance, car sous l'action de l'acide étendu, à l'ébullition un peu du glucose formé est décomposé (caramélisé), ce qu'indique déjà la coloration du liquide.

d. La *fécule*, la *dextrine* ou les substances qui renferment ces deux matières organiques doivent être traitées comme le sucre de canne; seulement ici il faut faire agir la chaleur plus longtemps, il y a plus de chance pour qu'une portion de la matière ne soit pas changée en glucose, il est plus difficile d'éviter la formation de produits secondaires et par conséquent l'exactitude des résultats est moindre. Il vaut mieux avec ces matières amylacées opérer la transformation en sucre dans des tubes fermés à la lampe. Pour cela on met dans un fort tube en verre (on fera bien de faire trois opérations en même temps) environ 0^{gr},5 de fécule ou de dextrine, puis 10 CC. d'eau (ou 10 CC. de liquide, si on a une solution renfermant environ 0^{gr},5 de substance) et 1,5 CC. d'acide sulfurique fortement étendu (160 grammes d'acide monohydraté dans un litre) : on ferme le tube à la lampe et on le chauffe dans un bain formé par une dissolution saturée de sel; le premier tube pendant trois heures, les autres pendant six. Après le refroidissement on ouvre le premier tube, on étend d'eau son contenu pour faire 100 CC. et après avoir neutralisé l'acide libre avec un peu de lessive de soude, on procède à l'essai. — On répète la même opération avec un des tubes chauffés pendant six heures. Si les résultats sont d'accord, c'est une preuve que dans le premier tube la transformation avait été complète; mais si le second essai diffère du premier, on chauffe de nouveau le troisième tube pendant trois heures et on cherche la proportion de glucose : cette dernière doit être d'accord avec le résultat obtenu avec le deuxième tube (*).

Ces matières amylacées peuvent aussi être complètement changées en sucre, si l'on fait digérer pendant plusieurs heures à une température de 60° à 70° avec un volume connu d'extrait aqueux de malt l'amidon transformé en empois ou la dextrine dissoute dans de l'eau. Si donc on détermine la quantité de sucre que fournit un volume d'ex-

(* C'est ainsi que *Reischhauer* (*Dingl. polyt. Journ.*, CLXV, 454) a transformé en sucre la dextrine contenue dans l'extrait de bière. Le tube chauffé pendant 6 heures, comparé à celui chauffé 3 heures, donna une légère augmentation de sucre, dans la proportion de 6,47 à 6,80 : Dans le troisième tube, chauffé 9 heures, il n'y avait pas d'augmentation, mais plutôt une légère diminution : il fournit 6,67 au lieu de 6,80.

trait de malt égal à celui employé, la différence donnera le glucose produit par l'amidon essayé.

A 100 parties de glucose ($C^{12}H^{12}O^{12}$) correspondent 90 parties de fécule ou de dextrine ($C^{12}H^{10}O^{10}$), ou bien 10 CC. de la liqueur de cuivre sont décomposés par 0^{sr},045 de fécule ou de dextrine.

e. Le *sucre de lait* est directement réduit par la solution de cuivre, mais dans un tout autre rapport que le glucose : tandis qu'un équivalent de ce dernier réduit 10 équivalents de bioxyde de cuivre, 1 équivalent de sucre de lait en décompose de 7 à 8. Il faut donc aussi transformer le sucre de lait en glucose avant de faire l'essai. Mais cela est bien plus facile qu'avec le sucre cristallisable ou la fécule : il suffit de faire bouillir pendant une heure la solution de sucre additionnée d'un peu d'acide sulfurique.

Pour doser le sucre de lait dans le lait, on précipite d'abord la caséine à l'ébullition par un peu d'acide acétique, on clarifie le petit-lait avec un peu de blanc d'œuf, on filtre, on fait bouillir avec un peu d'acide sulfurique, on étend d'eau pour faire environ 10 fois le volume du lait employé et on achève l'essai comme plus haut.

B. Méthode fondée sur la décomposition du sucre par la fermentation alcoolique (*).

§ 251.

1. On sait qu'un liquide sucré sous l'influence d'un ferment ou de la levûre et à une température convenable éprouve la fermentation alcoolique. Les éléments d'un équivalent de sucre de raisin fournissent, comme on l'admettait autrefois, 2 équivalents d'alcool et 4 équivalents d'acide carbonique ($C^{12}H^{12}O^{12} = 2(C^4H^6O^2) + 4CO^2$).

48,89 parties d'acide carbonique correspondraient d'après cela à 100 parties de glucose anhydre. — Mais nous savons maintenant qu'on ne peut plus l'admettre, car dans la fermentation il se forme toute une série d'autres produits aux dépens des éléments du sucre, savoir : de la glycérine, de l'acide succinique, de la cellulose et de la matière grasse (**); à quoi il faut ajouter ceux qui étaient déjà connus et ne se font qu'en très-petite quantité (alcool amylique, alcool butylique, etc.).

Si donc on veut déduire de l'acide carbonique la quantité de sucre qui a fermenté, on ne peut le faire par un calcul basé sur la réaction, mais il faut s'adresser à l'expérience. Cependant comme les produits de décomposition ne prennent pas toujours naissance dans la même proportion, on comprend facilement que la méthode analytique

(*) Voir Krocker : dosage de la fécule dans les aliments du règne végétal (*Ann. de Chem. u. Pharm.*, LVIII, 212).

(**) Pasteur (*Comptes rendus*, XLVIII, 1149).

fondée sur la fermentation ne pourra pas avoir une exactitude complète. — D'après le travail de *Pasteur*, sur 100 parties de sucre il y en a 94 à 95 qui se décomposent suivant l'équation précédente: les 5 ou 6 parties restantes donnent de 3,2 à 3,6 de glycérine, 0,6 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 d'autres produits indéterminés. D'après cela en calculant 100 parties de glucose anhydre pour 47 parties d'acide carbonique fourni par la fermentation on ne s'éloignera pas trop de la vérité.

2. Pour doser l'acide carbonique dégagé pendant la fermentation, on fera bien d'employer l'appareil de la page 366, en y adaptant un appareil à potasse (voir page 687). — Si l'on veut obtenir l'acide carbonique par la perte de poids de l'appareil, on choisira un ballon disposé comme en A dans la figure 69, page 361. On remplace le ballon B par un tube en U rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, pour n'avoir pas à craindre les absorptions. Il faudra mettre assez d'acide sulfurique pour que le coude du tube soit fermé par le liquide. On fermera la branche libre du tube en U par un bouchon traversé par un petit tube étroit ouvert aux deux bouts.

3. On opère sur une quantité de liquide sucré contenant environ 2 à 3 grammes de sucre anhydre. Si l'on en prenait davantage, la fermentation durerait trop longtemps; si l'on en prenait moins, le dosage de l'acide carbonique ne serait plus exact, surtout si on le mesure par la perte de poids, parce que la quantité d'acide carbonique à peser serait trop faible.

4. Quant au degré de concentration du liquide, il faut qu'il y ait 1 partie de sucre pour environ 4 à 5 parties d'eau: il faudra donc concentrer par évaporation les dissolutions plus étendues.

5. On verse le liquide sucré dans le ballon, on ajoute quelques gouttes d'une dissolution d'acide tartrique et une quantité pesée et proportionnellement considérable de levûre de bière lavée, par exemple 20 grammes de levûre fraîche ou un poids correspondant de levûre sèche. (Comme la levûre peut dégager elle-même un peu d'acide carbonique, on fera bien d'en mettre en même temps un poids égal dans un appareil à acide carbonique semblable à celui employé pour l'analyse, afin de mesurer l'acide carbonique que dégagera la levûre, pour en tenir compte dans le calcul.)

6. L'appareil monté et les pesées faites, on le place dans un lieu où l'on maintient une température à peu près constante de 25°. Bientôt la fermentation commence, elle s'accélère rapidement, puis bientôt se ralentit peu à peu. Lorsqu'il ne se dégage plus de bulles de gaz (au bout de 5 à 6 jours) l'expérience est terminée. On chauffe alors le ballon

à 100°, on aspire tout l'acide carbonique qui peut rester dans l'appareil, on laisse refroidir et on pèse. L'augmentation de poids de l'appareil à absorption, ou la perte de poids du ballon à fermentation, muni des tubes à dessécher, donne l'acide carbonique dégagé. Pour 47 parties de ce dernier on calcule 100 parties de glucose anhydre d'après ce que nous avons dit plus haut.

7. S'il fallait traiter de cette façon des substances contenant de la fécule, on transformerait celle-ci en sucre d'après le § 250. 2. d. On évaporerait le liquide au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, on l'introduirait dans le petit ballon A et on ajouterait pour neutraliser l'acide sulfurique libre une dissolution très-concentrée de tartrate neutre de potasse, en proportion telle qu'il se forme du sulfate de potasse et du bitartrate (la réaction sur le tournesol indique assez bien quand ce point est atteint). On soumet ensuite à la fermentation. Avec les farines on opérera sur environ 3 grammes, avec les pommes de terre on prendra 6 à 8 grammes.

8. Quand le glucose est mélangé à de la dextrine, cette méthode par fermentation ne réussit pas, parce que la dextrine en dissolution avec le glucose est en partie décomposée et éprouve aussi la fermentation (*).

II. Dosage du tannin.

Le dosage de l'acide tannique dans le tan et dans les autres substances tannifères, de même que dans le tannin du commerce, est une opération qui se présente si fréquemment dans les laboratoires, que nous croyons devoir en dire quelques mots ici. Parmi les nombreux procédés, je choisirai ceux qu'une critique sérieuse a montré être les plus convenables.

A. Méthode de Læwenthal.

§ 252.

Elle repose sur l'oxydation de l'acide tannique par le permanganate de potasse ou le chlorure de chaux en présence d'une grande quantité d'une solution de carmin d'indigo (sulfo-indigotate de potasse ou de soude). Si l'on a soin que les liquides soient convenablement étendus, l'oxydation marche très-normalement et si l'on ajoute assez d'indigo pour que sa décoloration exige environ deux fois plus de l'agent oxydant qu'il en faut pour oxyder l'acide tannique, on peut être certain

(*) *Reischauer (Dingl. polyt. Journ., CLXX, 458)*

que les dernières traces de tannin sont oxydées en même temps que les dernières parcelles d'indigo. La méthode est prompte et facile à conduire, elle donne de bons résultats et dès lors convient parfaitement dans la pratique. Elle permet tout aussi bien de doser le tannin dans les substances qui en renferment que de mesurer la proportion de matière colorante dans les cochenilles, la graine d'Avignon, etc.

Objets nécessaires.

Il faut pour appliquer cette méthode :

1° Une dissolution d'acide tannique pur, séché à 100°, en renfermant 0,001 par CC.

2° Une dissolution aqueuse assez étendue de carmin d'indigo très-pur (environ 50 grammes de carmin en pâte dans 1 litre d'eau).

3° Une dissolution assez étendue de permanganate de potasse ou une solution claire de chlorure de chaux (*).

On fixe d'abord la valeur réciproque des divers liquides. Pour cela, dans un vase à précipité on verse 20 CC. de la solution d'indigo, 1000 CC. d'eau et 10 CC. d'acide chlorhydrique (pour le chlorure de chaux) ou d'acide sulfurique étendu (pour le permanganate de potasse): on pose le verre sur une assiette profonde en porcelaine bien blanche et en remuant constamment on verse le liquide oxydant jusqu'à ce que la dernière nuance verdâtre fasse place à une couleur jaune clair pur (avec le caméléon celle-ci tourne un peu au rouge). L'addition de 1000 CC. d'eau ou au moins 500 est nécessaire, parce que pour une plus grande concentration l'oxydation ne se fait pas normalement, et il faut d'autant plus de l'agent oxydant qu'il y a moins d'eau.

On mélange maintenant de l'indigo, de l'acide et de l'eau comme tout à l'heure, on y ajoute 20 CC. de la solution de tannin et en agitant on verse le liquide oxydant jusqu'à disparition de la teinte verdâtre. En retranchant de la quantité du liquide oxydant employé cette fois celle qu'il a fallu dans la première expérience, la différence donne ce qui correspond à 0^{sr},020 d'acide tannique.

On fait en sorte que le degré de concentration des liqueurs soit tel que la solution d'indigo soit à-peu près équivalente à celle de chlorure de chaux ou de caméléon et que pour 20 CC. de la solution précédente d'acide tannique il faille environ 10 CC. du liquide oxydant, de façon que 100 CC. de ce dernier correspondent à peu près à 0.200 d'acide tannique. — Si les liqueurs n'avaient pas cette concentration, ou une analogue, on regarderait le premier essai comme approximatif, on étendrait d'eau convenablement et on recommencerait les expériences avec le plus grand soin.

(*) La dissolution de permanganate de potasse a sur celle de chlorure de chaux l'avantage qu'elle se conserve bien mieux; mais suivant *Lewenthal* la fin de l'opération se saisit bien mieux avec le chlorure de chaux. Il faut conserver cette dernière solution à l'abri de la lumière.

Marche de l'analyse.

Pour doser l'acide tannique dans le sumac, le tan ou toute autre matière analogue, on procède comme il suit.

Si l'on a du sumac, on en prend 5 grammes, on les fait bouillir 1/2 ou 3/4 d'heure avec environ 3/4 de litre d'eau; après le refroidissement on jette le tout dans un flacon jaugé d'un litre, qu'on remplit d'eau jusqu'au trait, on agite, on laisse déposer et pour chaque essai on prend avec une pipette 30 CC. du liquide limpide. On les étend avec 1000 CC. d'eau, on verse 10 CC. d'acide, 10 CC. de la solution d'indigo, puis on fait agir le liquide oxydant.

Avec l'écorce de chêne on opère sur 20 grammes, comme plus haut; avec le cachou 2 grammes suffisent.

Voici un exemple pour bien faire comprendre le calcul qui est du reste très-simple.

100 CC. de caméléon correspondent à 0^{sr},2 d'acide tannique, 20 CC. d'indigo sont décolorés par 19 CC. de caméléon; on a fait bouillir 5 grammes de sumac et on a fait un litre avec la décoction. 30 CC. de la dissolution de sumac avec 20 CC. d'indigo ont exigé 30 CC. de caméléon. En retranchant de ces derniers les 19 CC. nécessaires pour l'indigo ajouté, il reste 11 CC. de caméléon qui ont oxydé le tannin. Comme 100 CC. correspondent à 0^{sr},2 d'acide tannique, 11 CC. en représentent 0^{sr},022. Donc si sur 30 CC. de la solution de sumac il y a 0^{sr},022 de tannin, dans les 1000 CC. ou dans les 5 grammes de substance il y en a 0,7533. Donc 100 grammes de sumac renferment 14^{sr},666 d'acide tannique.

La méthode donne des résultats plutôt trop forts que trop faibles, parce que l'agent oxydant n'est pas sans effet sur les matières organiques qui se trouvent avec le tannin dans l'extrait. Mais il résulte des expériences de *Gauhe* que la différence ne s'élève pas à plus de quelques dixièmes pour 100.

B. Méthode de K. Hammer (*).

§ 253.

Quand on opère convenablement, ce procédé donne des résultats assez exacts et il a l'avantage d'être fort simple et très-convenable pour les usages industriels.

a. *Principe*. Si l'on détermine la densité d'une solution de tannin renfermant d'autres substances, qu'on enlève ensuite le tannin seul, en ayant soin de ne pas rendre le liquide plus ou moins étendu par rapport aux autres substances, et si on reprend la densité, la diminu-

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXI, 159.

tion de poids spécifique doit être proportionnelle à la quantité d'acide tannique. Il suffit donc d'avoir une table exacte de la densité des dissolutions de tannin à différents degrés de concentration pour pouvoir conclure la quantité d'acide tannique de la variation du poids spécifique.

b. *Objets nécessaires.* Pour prendre la densité on fera usage d'un flacon (page 682) ou d'un aréomètre délicat qui donne les densités de 1 à 1,0409 ou la quantité de tannin qui leur correspond (voir la table plus loin).

Pour enlever le tannin de ses dissolutions on fait usage de la peau animale en poudre. On prend un morceau de peau ayant subi toutes les opérations qui précèdent le tannage proprement dit, on la lave parfaitement avec de l'eau, on l'étend sur une planche, on la fait sécher à une douce chaleur et à l'aide d'une râpe on la réduit en poudre grossière, qu'on conserve dans un flacon bien bouché. 4 parties de cette peau suffisent pour enlever 1 partie d'acide tannique. Quand on veut en faire usage on en fait ramollir un poids approximativement convenable dans de l'eau, puis on la presse avec la main dans un linge, pour en extraire toute l'eau afin de ne pas étendre la dissolution. — En agitant quelque temps seulement la solution étendue de tannin avec cette peau en poudre, tout celui-ci est précipité : sans doute il n'y aurait pas d'inconvénient à laisser la peau en contact plus prolongé avec le liquide, mais cependant cela n'est pas nécessaire.

La table suivante donne la proportion d'acide tannique correspondant aux diverses densités.

TANNIN POUR 100	DENSITÉ à 15°	TANNIN POUR 100	DENSITÉ à 15°	TANNIN POUR 100	DENSITÉ à 15°
0,0	1,0000	1,7	1,0068	3,4	1,0136
0,1	1,0081	1,8	1,0072	3,5	1,0140
0,2	1,0008	1,9	1,0076	3,6	1,0144
0,5	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
1,5	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. *Mode d'opérer.* On a soin que la solution renfermant le tannin soit limpide et pas trop étendue. On fait bouillir d'abord dans de l'eau les écorces ou autres matières analogues après les avoir réduites en petits morceaux et on les épuise complètement, — si l'on a des sucres de plantes desséchés, on les broie avec de l'eau dans un mortier, on filtre à travers un linge et on lave bien le résidu. En général pour 1 partie de substance à essayer (écorce de chêne, sumac, noix de galles, cachou, etc.) il faut 10 à 12 parties d'eau pour épuiser complètement; par conséquent si on opère sur 20 ou 30 grammes de matière on aura 200 à 300 grammes de dissolution. — On pèse le liquide. Pour la simplicité des calculs on fait bien en ajoutant convenablement de l'eau à cette solution de lui donner un poids évalué en nombre entier de grammes : on mélange intimement et on prend la densité soit avec le pyknomètre, soit avec l'aréomètre. En faisant usage de ce dernier on aura soin qu'il soit bien sec, ou qu'il ait été lavé avec une partie du liquide même, qu'il ne reste pas de bulles d'air adhérentes à la partie plongée, et qu'en faisant la lecture l'œil soit bien dans le même plan horizontal que le bord inférieur du ménisque liquide.

Ensuite dans un ballon sec, ou préalablement lavé avec une portion du liquide, on pèse une quantité de la solution un peu plus considérable que ce qu'il faudra soit pour remplir l'éprouvette de l'aréomètre, soit le flacon à densité, on ajoute au liquide un poids de peau en poudre quatre fois plus considérable que la quantité de tannin calculée d'après le poids spécifique déjà trouvé, on ferme le ballon avec un bouchon et on agite fortement. La pesée de la peau et celle du liquide qu'elle doit précipiter ne se font qu'approximativement. — On filtre maintenant à travers un linge fin directement dans l'éprouvette ou dans le flacon à densité le liquide débarrassé de tannin et on en prend de nouveau la densité.

Si l'aréomètre est un pèse-tannin, la différence des deux lectures donne immédiatement la richesse de la dissolution essayée; — mais si l'aréomètre ne donne que la densité, ou si l'on a opéré avec le pyknomètre, à la différence des poids spécifiques on ajoute l'unité, et on cherche dans la table la proportion de tannin qui correspond à ce nombre. — Ayant la quantité de tannin pour 100 dans la solution, un calcul simple donnera la richesse de la matière essayée.

d. Exemple. Avec 40 grammes d'écorce de chêne on fit 500 grammes de dissolution. A 15° l'aréomètre donna comme richesse apparente en tannin 1,7 pour 100, ou un poids spécifique égal à 1.0068. On pesa 200 grammes de liquide et d'après la richesse apparente de 1,7 pour 100, ces 200 grammes devant contenir 3^{gr},4 de tannin, on pesa quatre fois ce poids, soit 15^{gr},6 de peau en poudre préalablement humectée et comprimée, que l'on ajouta au liquide. Après la filtration l'aréomètre donna une richesse apparente de 0,8 pour

100 ou une densité égale de 1,0032. — La différence des deux essais est 1,7 — 0,8 ou 0,9 : donc la solution contenait 0,9 pour 100 de tannin. Mais si 100 grammes en contiennent 0,9, dans 500 il y en aura 4,5. Or ces 4^{rs},5 sont fournis par 40 grammes d'écorce de chêne, donc celle-ci contient 11,25 pour 100 de tannin. — En prenant les densités, nous aurons le même résultat : la différence est 1,0068 — 1,0032 = 0,0036. Ajoutant 1, on aura 1,0036, qui dans la table correspond à 0,9 pour 100.

C. Méthode de Persoz (*).

§ 254.

Ce procédé est exclusivement applicable à l'industrie. — Il est très-simple dans son application, il convient surtout pour faire simultanément plusieurs essais, mais quant à la rigueur on ne saurait lui attribuer une grande valeur. Il repose sur la précipitation de l'acide tannique par une dissolution de protoxyde d'étain additionnée de sel ammoniac et l'évaluation du précipité obtenu.

Il faut avoir :

1. Une solution d'acide tannique pur, renfermant 10 grammes de tannin pur par litre.

2. Une solution aqueuse de 8 grammes de proto-chlorure d'étain cristallisé et de 2 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque, amenée au volume de 1 litre.

3. Un certain nombre d'éprouvettes à pied semblables, ayant un peu plus de 200 CC. de capacité et partagées de bas en haut en centimètres cubes. On pourrait au besoin les remplacer par des éprouvettes ordinaires.

Dans chaque éprouvette on verse 100 CC. de la dissolution d'étain, puis dans la première 100 CC. de la solution de tannin pur, dans la deuxième 100 CC. de l'extrait aqueux de la matière à essayer étendu de façon que 100 CC. correspondent à 1 gramme de substance. Après avoir agité, on laisse reposer 10 à 12 heures, on lit les volumes des précipités et en les comparant on en conclut le tannin cherché.

Si par exemple le tannin pur a donné 162 CC. de précipité, tandis qu'une solution de cachou préparée comme nous l'avons dit n'en a fourni que 80, la proportion 162 : 1 80 : x nous donne x : 0^{rs},494. Donc 1 gramme de cachou contenant 0,494 de tannin, dans 100 il y en a 49,4.

Si l'on n'avait pas d'éprouvettes graduées, on noterait sur une bande de papier collée à l'extérieur la hauteur de chaque précipité, puis après avoir vidé les éprouvettes, on mesurerait avec une pipette ou une burette les volumes marqués.

(*) *Traité de l'impression des tissus*, t. 282.

Gauhe recommande de faire bien attention à ce que les volumes des précipités ne soient pas trop différents. Il faudra donc soit concentrer l'extrait, soit étendre la solution titrée de tannin. Dans tous les cas on comprend que la colonne liquide doit être la même dans les deux éprouvettes.

Risler-Beunat a appliqué le même principe au dosage en poids du tannin. Il rassemble le précipité de tannate de protoxyde d'étain sur un filtre séché à 100° et pesé, il le lave, le sèche à 100°, le pèse, le chauffe au rouge, oxyde le précipité avec l'azotate d'ammoniaque, pèse le bioxyde d'étain, calcule la quantité correspondante de protoxyde et en retranchant ce dernier du poids de tannate il obtient par différence la quantité de tannin.

Les résultats sont bons. Cette méthode, qui n'exige pas de préparations préliminaires, est surtout commode quand on n'a à faire que peu d'essais ou un seul.

III. ANALYSE DES CENDRES VÉGÉTALES (*).

§ 255.

Depuis que la chimie agricole a démontré ce fait, que pour le développement de chaque espèce de végétal il faut certains éléments miné-

(*) 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 carburé, 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 *Slater* (*Chem. Gaz.*, 1855, 65) 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, 570), *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 en les chauffant lentement au rouge. En général, il suffit d'humecter une fois pour transformer les cyanates en carbonates. — Voir sur les cendres des substances animales: *F. Verdeil* (*Analyse des cendres du sang humain et de celui des autres animaux*), — *Liebig et Kopp* (*Jahresbericht* 1849), — *F. Keller*: *Sur les cendres de la viande* (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXX, 91).

raux, on a 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 tout à fait 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 toutes les exigences de la physiologie, rend de grands services à l'agriculture.

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, protoxyde de fer, oxyde salin de manganèse ;

Acides ou corps analogues :

Silice, acide phosphorique, acide sulfurique, acide carbonique, chlore.

(*) *Caillat* prétend qu'en traitant les plantes herbacées (oseille, luzerne, sainfoin) par l'acide azotique étendu il est parvenu à en extraire si complètement les principes inorganiques que le résidu très-facilement combustible de 10 grammes de végétaux traités de la sorte n'a laissé à l'incinération que 18 à 22 milligrammes de cendres composées de silice et de peroxyde de fer ; en outre, ce traitement a donné une bien plus grande quantité d'éléments minéraux, surtout de sulfates, que celle obtenue par la méthode ordinaire de l'incinération (*Compt. rend.*, XXIX, 157). — *Rivot, Beudant et Daquin* (*Compt. rend.*, 1855, 855) recommandent, pour détruire la matière organique, le traitement par la potasse et un courant de chlore. Je rappellerai encore ici les expériences de *W. Knop*, qui a cherché de trouver les substances minérales nécessaires au développement des végétaux en les faisant croître dans des dissolutions de composition connue dont il faisait ensuite de nouvelles analyses.

En outre on rencontre 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 lycopodiacées, 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, *deuxièmement* la méthode analytique, *troisièmement* la représentation des résultats et *quatrièmement* la manière de rapporter à la plante ou à ses diverses parties les éléments trouvés dans ses cendres.

I. PRÉPARATION DES CENDRES.

§ 256.

Pour préparer les cendres il faut remplir les conditions suivantes :

1. Les plantes ou les parties des plantes à brûler doivent être 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. 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 senences 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 se mettre dans la deuxième et dans 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 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 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 du phosphore. — On peut, il est vrai, par la méthode d'incinération ou en mélangeant s'il le faut la substance à brûler avec 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; *Strecher* a montré aussi que si 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.

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 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 se 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.

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 pèse les cendres obtenues, on les mélange et on les conserve dans un flacon à l'émeri.

(*) Voir *Mayer* (*Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CI, 136 et 154).

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LIV, 555.

(***) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, LXXIII, 506.

b. 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 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. Après avoir pesé les cendres de la partie insoluble, on évapore la dissolution de façon à avoir autant de dixièmes ou de demi-centimètres cubes, voir même de centimètres cubes entiers, que l'on a de milligrammes de cendres avec la portion insoluble : puis pour l'analyse ultérieure, on ajoute au poids de la partie insoluble sur laquelle on opère le nombre correspondant de CC. ou de fractions de CC. de la solution. Pour avoir la quantité totale de cendres, on évapore à siccité une partie mesurée de la dissolution, on pèse le résidu, on calcule celui qu'on aurait avec la totalité du liquide et on l'ajoute aux cendres de la partie insoluble.

2. Incinération dans une capsule avec le secours d'un courant d'air artificiel, d'après *F. Schulze*.

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 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 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.

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 17 centimètres de longueur, 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

(*) *F. Schulze* emploie ce moyen pour incinérer les filtres en posant le creuset avec le filtre dans la capsule.

(**) *Ann. d. Chem. u. Pharm.* XC.VII, 214.

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 *Woolf* 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 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 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 soufre ou 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.

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 30 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 reconait 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 sèche bien et on pèse. En retranchant le poids de platine ajouté, on a le poids des cendres (*).

II. ANALYSE DES CENDRES.

§ 257.

Après avoir indiqué les méthodes les plus convenables pour la préparation 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 on fait attention à la particularité du procédé 1. 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 :

a. Les cendres où dominent les *carbonates alcalins* et *alcalino-terreux*. — Telles sont par exemple celles des bois et des plantes herbacées, etc.

b. Les cendres où dominent les *phosphates alcalins* et *alcalino-terreux*. — Ce sont presque toutes celles fournies par les graines.

c. Les cendres où domine la *silice*. — Celles des chaumes des 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 l'autre de ces espèces des cendres.

a. Analyse qualitative.

Comme on sait déjà d'une manière générale les éléments que ren-

(* Quant à l'incinération par addition de peroxyde de fer, voir Græger (*Jahresber. v. Kopp. u. Witt*, 1859, 693) et Al. Muller (*Journal of prakt. Chem.*, LXXX, 118).

ferment 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.

1. *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.

2. 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 on neutralise par l'ammoniaque et si 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.

3. *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, page 132).

4. *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 388).

b. Analyse quantitative.

α. Cendres dans lesquelles dominent les carbonates alcalins et alcalino-terreux et dans lesquelles on peut regarder tout l'acide phosphorique comme combiné au peroxyde de fer.

§ 258.

Pour doser tous les principes, on prend deux échantillons que nous désignerons par A et par B.

Dans B on dose l'acide carbonique (*) et le chlore;

» A » tous les autres éléments.

(*) Bien que PRIS EN L'AD as une grande importance par lui-même (page 840),

A

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. Quand tout l'acide carbonique est chassé, on lave les entonnoirs en recueillant l'eau de lavage dans la capsule. — On chauffe légèrement jusqu'à ce qu'on n'aperçoive 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 commencement d'ébullition 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. — On sèche après un lavage complet, et sans déchirer le filtre on met son contenu dans une capsule en platine. (Si la poudre est bien sèche cela se fait sans difficulté, et ce qui reste adhérent au papier le colore à peine.) — On fait bouillir cette poudre pendant une demi-heure avec de la lessive de soude étendue et pure (exempte d'acide silicique), ou bien aussi avec une dissolution concentrée de carbonate de soude : de cette façon toute la silice se dissout sans que le sable et le charbon soient attaqués. On filtre à travers le même filtre, on lave bien la partie non dissoute, on sèche avec le filtre à 100° jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids. En retranchant le poids du filtre, on aura celui du sable et du charbon.

Le liquide filtré sursaturé d'acide chlorhydrique, donnera, d'après le § 140. II. a., la quantité d'acide silicique.

2. Dosage de tous les 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

*il faut cependant le faire pour compléter l'analyse et pouvoir s'en servir comme contrôle.

ou mieux en quatre, 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 CC., 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 CC. Désignons les trois portions par les lettres a. b. et c. Dans a. on dose le phosphate de peroxyde de fer et le peroxyde de fer qui pourrait s'y trouver encore, plus les terres alcalines et le manganèse, s'il y en a. Dans b. on dose l'acide sulfurique et dans c. les alcalis.

a. *Dosage du phosphate de fer, etc. et des terres alcalines.*

On verse de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité formé ne disparaisse plus, 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 est du *phosphate de peroxyde de fer*, dont on favorise le dépôt en chauffant légèrement. On filtre, on lave avec de l'eau chaude, on calcine, on pèse et on calcule d'après la formule Fe^2O^3, PhO^3 (voir page 164) (*).

On sursature le liquide filtré avec de l'ammoniaque et on y dose la *chaux* et la *magnésie* d'après le § 154. 6. a. (32).

Toutefois si l'addition d'ammoniaque produisait un précipité d'*hydrate de peroxyde de fer*, il faudrait d'abord le séparer par filtration et en prendre le poids : en outre s'il y avait une quantité appréciable de *manganèse*, il faudrait précipiter avec le sulfhydrate d'ammoniaque avant de chercher les terres alcalines. — Si le précipité de *sulfure de manganèse* est pur, on le traite suivant le § 109. 2; — s'il renferme du fer, suivant le § 160.

b. *Dosage de l'acide sulfurique.*

On précipite le liquide b. avec le chlorure de baryum et on opère avec le précipité suivant le § 132. 1.

c. *Dosage des alcalis.*

Au liquide c. on ajoute juste assez de chlorure de baryum pour précipiter tout l'acide sulfurique dosé en b., 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, tout le peroxyde de fer 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

(*) Si le précipité renfermait du phosphate d'alumine ou si sa composition laissait quelque doute, il faudrait, après l'avoir pesé, l'étudier suivant le § 155.

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 (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 le § 152.

N. B. Si la quantité de soude 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 c.

B. Dosage de l'acide carbonique et du chlore.

Pour doser l'acide carbonique on traite une seconde portion des cendres suivant la page 362. bb. ou la page 365. e. On filtre le contenu du petit ballon dans lequel on a fait la dissolution avec de l'acide azotique et on précipite le chlore avec l'azotate d'argent suivant le § 141. I. a.

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 R.: 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 substance avec la fiole à jet ; puis on achève comme en A. 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.

§ 259.

On prend deux portions des cendres, une plus grande A, une plus petite B. Dans B on dose l'acide carbonique et le chlore comme au § 258, et dans A tous les autres éléments. Si l'on avait moins de matière, on pourrait tout déterminer dans une seule portion (voir § 258 à la fin).

On traite A par l'acide chlorhydrique et on sépare la silice, le sable et le charbon comme au § 258. Avec la solution chlorhydrique on

fait 300 CC. que l'on partage en deux parties *a* de 100 CC. et *b* de 200.

Dans *a* 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 on ajoute au liquide froid du carbonate de baryte en excès convenable (le précipité doit avoir une teinte rouge brun clair). Au bout d'une demi-heure on filtre, on élimine dans le liquide la chaux et la baryte en excès par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, on enlève la magnésie par l'acide oxalique (avec les dernières traces de baryte), suivant le § 153. 4. δ . (18), on dose les *alcalis* à l'état de chlorures, et, s'il le faut, on les sépare d'après le § 152. — Si la solution renferme une quantité appréciable de *manganèse*, on le précipite d'abord avec le sulfhydrate d'ammoniaque, après la précipitation de l'acide phosphorique.

A *b* 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 *phosphate de fer*, qui reste insoluble, est séparé par filtration et traité comme au § 258. 2. a. On partage le liquide filtré en deux parties α et β . Dans l'une (α) on dose l'*acide phosphorique*, et cela pour plus de facilité à l'état de phosphate d'urane, suivant le § 134. c.; dans l'autre (β) on détermine la *chaux* et la *magnésie* suivant le § 154. 6. b. (53). — Si les cendres renferment du manganèse, il faut l'éliminer dans la portion β , dans laquelle on veut doser la chaux et la magnésie, sans quoi il se précipiterait partie avec l'une, partie avec l'autre base. Pour cela on traite d'abord par le chlore le liquide β acidulé par l'acide acétique (contenant encore de l'acétate de soude) en le chauffant à 50° ou 60°, page 459 (64).

Parmi les nombreux traitements qu'on pourrait faire subir au liquide *b*, je rappellerai encore le suivant. Après avoir séparé le phosphate de fer, on précipite d'abord la chaux par l'oxalate d'ammoniaque dans la solution acétique (§ 103. 2. b. β .). On fait deux parts égales avec le liquide filtré: dans l'une on dose la magnésie avec l'ammoniaque et le phosphate de soude, dans l'autre l'acide phosphorique avec l'ammoniaque et le sel ammoniac additionné de sulfate de magnésie.

Il ne faudrait pas opérer de cette façon en présence d'une quantité appréciable de manganèse. Si l'acide phosphorique était à l'état de sel bibasique, il serait plus certain d'évaporer d'abord le liquide destiné à son dosage dans un creuset de platine, soit qu'on voulût employer le sel d'urane ou bien la magnésie: puis on fondrait le résidu avec du carbonate de soude avant de procéder au dosage de l'acide phosphorique.

Si l'on voulait ne mesurer que l'acide phosphorique, on pourrait

employer la méthode de *W. Mayer* (*). La cendre préparée suivant le § 256. 4. est traitée par l'acide azotique fumant ou l'eau régale, puis on évapore à siccité (pour oxyder les sulfures qui pourraient s'y trouver). On traite le résidu par l'acide chlorhydrique étendu, on filtre, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il se forme un léger précipité, que l'on dissout de nouveau par quelques gouttes d'acide chlorhydrique : on verse un mélange d'acide tartrique, de sulfate de magnésie et de sel ammoniac (dans 1000 CC. de liquide : 15 grammes d'acide tartrique, 6 grammes de sulfate de magnésie anhydre et 16^{gr},5 de sel ammoniac) : après addition d'acétate de soude, on précipite par l'oxalate d'ammoniaque, on enlève le peu de baryte par le sulfate d'ammoniaque et dans le liquide débarrassé de baryte et de chaux on précipite l'acide phosphorique par l'ammoniaque à l'état de phosphate ammoniacomagnésien. L'oxyde de fer est maintenu en dissolution par l'acide tartrique (voir page 359. e. z.).

γ. Cendres non attaquables par l'acide chlorhydrique.

§ 260.

On trouve rarement de l'acide carbonique dans de pareilles cendres : si cependant il y en avait, on le doserait suivant le § 258, 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 § 258. A. 1. et avec la dissolution comme au § 258. A. 2. ou § 259. A. 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 avec un 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

(*) *Ann. d. Chem. u. Pharm. Cl.*, 129.

(**) *Journ. of the royal Agricult. Soc. of England*, VIII, part. 1.

chlorhydrique et deviennent tout à fait blanches si elles renferment du charbon. La silice est éliminée comme au § 258. A. 1. et 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 (§ 258. A. 2. c.) : 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 entraîné, 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 (§ 259) et dans l'autre l'acide phosphorique d'après le § 134. d. β.

III. REPRÉSENTATION DES RÉSULTATS.

§ 261.

A part quelques travaux anciens, on peut dire que ce n'est que dans ces derniers temps qu'on a cherché à appliquer l'analyse des cendres à la solution des questions de physiologie végétale et aux progrès de l'agriculture. On tâche surtout de résoudre ces deux problèmes :

1. Y a-t-il certains éléments minéraux absolument nécessaires au développement des végétaux? et si cela est, quels sont ces éléments?

2. Quelques-unes de ces substances peuvent-elles être remplacées par d'autres?

On voit tout d'abord qu'on ne pourra répondre à ces questions qu'en faisant un très-grand nombre d'analyses très-exactes. Il est donc de la plus haute importance que tous les résultats soient représentés d'une manière analogue afin qu'on puisse les comparer avec la plus grande facilité et sans avoir de calculs de transformation à faire.

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, que d'autre part les cendres sont de nature différente suivant la température à laquelle on a fait l'incinération, la basicité des phosphates, etc., ce qu'il y a de plus rationnel est sans aucun doute 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. — S'il

ya du manganèse on le comptera en oxyde salin, car c'est sous cet état qu'il existe dans la cendre.

Si l'on indique les résultats tels qu'on les a trouvés, ils ne seront 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, comme mélange chimique, l'acide carbonique qu'elle renferme est un élément essentiel, — mais si elle ne doit que représenter les sels minéraux puisés dans le sol par le végétal, l'acide carbonique est un élément accidentel tout comme le charbon et le sable, et dès lors on doit le laisser de côté.

Donc pour satisfaire à toutes les exigences, on représentera les résultats de l'analyse de deux manières : dans l'une on indiquera tout, même les parties accidentelles; dans l'autre on supprimera ces dernières. La première permettra de juger l'exactitude de l'analyse, la seconde servira à faire les comparaisons. Si dans cette dernière expression on laisse l'acide carbonique de côté, d'après ce que nous avons dit plus haut, il faudra indiquer combien d'acide carbonique correspond à 100 p. de cendres calculées exemptes de cet acide.

IV. CALCUL DES ÉLÉMENTS TROUVÉS DANS LES CENDRES PAR RAPPORT AUX PLANTES OU AUX PARTIES DES PLANTES QUI LES ONT FOURNIES.

§ 262.

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 5 pour 100 de cendres et si celles-ci renfermaient 50 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 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 de 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 ceux des éléments dont la proportion ne dépend pas du mode d'incinération, par exemple la chaux : alors comme 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.

§ 263.

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 minéraux 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 (*).

(*) Voir *Chimie appliquée à l'agriculture et à la physiologie végétale*, par Liebig, traduit par C. Gerhardt.

Pour répondre au but de cet ouvrage, j'exposerai d'après les meilleurs travaux les procédés d'analyse chimique et mécanique du sol; mais quant à l'étude de ses propriétés physiques les plus importantes je renvoie aux sources les plus sérieuses. Dans ce qui va suivre je me suis appuyé non-seulement sur mes propres recherches, mais encore j'ai consulté d'autres mémoires, et surtout le travail d'ensemble sur l'analyse des sols par *E. Wolff* (*).

I. CHOIX DE L'ÉCHANTILLON DE TERRE.

§ 264.

On peut regarder comme sol agraire la couche superficielle jusqu'à une profondeur de 50 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 30 centimètres carrés à parois verticales et dont le fond sera autant que possible horizontal : sur l'une des parois on détache un bande *verticale* ayant partout la *même épaisseur*. On opérerait 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 50 à 50°.

Pour une analyse complète, il faut prendre au moins 5 kilogr. de terre.

II. ANALYSE MÉCANIQUE.

§ 265.

1. On pèse toute la terre séchée à l'air, on enlève les *cailloux* et les *pierres*, après les avoir brossés et on les pèse.

2. On dépose la terre dans un tamis dont les trous ont 5 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, que *E. Wolff* appelle la terre fine. On pose maintenant le tamis sur une capsule, on y verse de l'eau de façon à couvrir le contenu et on remue avec la main, jusqu'à ce que

(*) Ce travail du professeur *Emile Wolff* a été fait d'après les conseils de MM. *Bretschneider*, *Grouwen*, *Knop*, *Peters*, *Stohmann* et *Zaller*, membres de la commission du congrès chimico-agricole allemand du mois de mai 1865.

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 100° 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 à la température moyenne et pendant quelques jours le tout étalé en couche mince dans un lieu sans poussière et on conserve dans un flacon bien bouché cette *terre fine séchée à l'air*.

On connaît déjà le rapport de la terre fine au gravier et aux pierres ou cailloux.

Pour opérer une séparation plus intime de la terre fine, on la passait de nouveau, suivant le conseil de *F. Schulze* (*), à travers un tamis dont les trous avaient 0^{mm},66 de diamètre, afin d'arriver, comme il est dit à la page 767, à séparer le sable grossier, le sable fin et les parties les plus ténues.

Mais on y parvient bien plus facilement et bien plus rapidement par un simple lavage ou débouillage, au moyen de l'appareil de *Næbel* (fig. 182), employé par *Grouven* et *E. Wolff*.

Le réservoir à eau A a une capacité d'au moins 9 litres : au commencement de l'opération on y met 9 litres d'eau. Le robinet est relié à un tube en caoutchouc, que l'on remplit d'eau : la colonne *bc* produit une pression de 70 centimètres. Les quatre entonnoirs à débouiller sont en verre et ont ensemble une capacité de 4 litres : leurs volumes respectifs sont à peu près comme

$$1 : 8 : 27 : 64 \text{ ou comme } 1^3 : 2^3 : 3^3 : 4^3.$$

5 est un vase en verre de 5 litres environ de capacité.

On prend 30 grammes pesés de la poudre fine préparée comme nous l'avons dit, et pendant quelques heures on les fait bouillir avec de l'eau, en broyant légèrement s'il le faut avec un pilon en bois, afin de diviser complètement tous les morceaux. On laisse reposer quelques minutes, on verse la plus grande partie du liquide trouble dans l'entonnoir 2, on remue le dépôt avec le moins d'eau possible, on le fait tomber tout entier dans l'entonnoir 1. On réunit alors 1 avec le tube en caoutchouc, on monte rapidement l'appareil et on ouvre le robinet du réservoir A, de façon qu'en 20 minutes, ce qu'on peut savoir par un essai préalable, on laisse couler juste les 9 litres sans qu'il soit nécessaire pendant l'opération de toucher au robinet.

(*) *Journ. prakt. Chem.* XLVII, 244.

Au bout de 20 minutes on ferme le réservoir : les entonnoirs contiennent ensemble 4 litres d'eau, tandis que dans le vase en verre il y en a 5 d'eau trouble. On laisse la terre se déposer dans chaque partie et on fait passer les dépôts sur des filtres pesés, ce qui est très-facile en soufflant par les ouvertures *a*. Comme avec le contenu du vase 5 la filtration ne se fait généralement pas bien, on peut après avoir décanté l'eau claire, faire tomber le dépôt dans une capsule et évaporer à siccité. On sèche tous les dépôts à 125°. Après la pesée on mesure la perte de

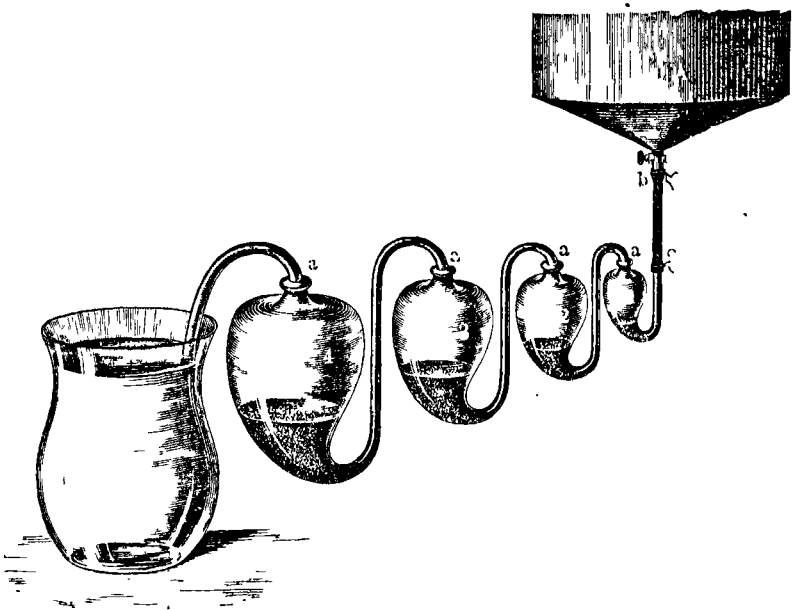


Fig. 182.

poids que chaque partie éprouve par la calcination (*) et l'on désigne de la façon suivante chaque élément séparé mécaniquement :

Contenu de 1 : petits fragments de roches, petites pierres, ou, d'après *Schulze*, sable graveleux.

(*) Cette perte de poids ne peut pas être attribuée simplement à la combustion de matières organiques, car l'argile séchée à 125° perd de l'eau au rouge, le sable calcaire perd de l'acide carbonique, etc. On peut rendre au résidu l'acide carbonique qu'il a perdu en l'humectant avec une solution de carbonate d'ammoniaque, le desséchant et le chauffant de nouveau légèrement au rouge.

- Contenu de 2 : sable grossier
 » 5 : sable fin
 » 4 : sable argileux
 » 5 : parties les plus fines (substance argileuse).

En ajoutant les diverses parties ainsi obtenues et en les calculant en centièmes on ne trouve pas 100 pour la somme; la différence représente l'*humidité* contenue dans la terre fine. En déterminant celle-ci comme il est indiqué au § 266. 1. on aura une expérience de contrôle.

Voici la meilleure manière de représenter les *résultats* de l'analyse mécanique :

		Parties fixes.	Substances volatiles ou combustibles.
100	parties de terre fine séchée à 100°, renferment (par exemple):		
7,51	{ Sable graveleux.	6,91	
	{ Contenant en substances organiques, etc.		0,60
30,96	{ Sable grossier.	30,05	
	{ Contenant en substances organiques, etc.		0,91
32,71	{ Sable fin.	31,61	
	{ Contenant en substances organiques, etc.		1,10
17,65	{ Sable argileux.	16,77	
	{ Contenant en substances organiques, etc.		0,87
11,19	{ Partie fine ou argileuse.	10,56	
	{ Contenant en substances organiques, etc.		0,82
100,00		95,70	4,50

7,16 de gravier pour 100 de terre fine séchée à l'air.

2,10 de pierres pour 100 de terre fine séchée à l'air.

5,03 d'humidité pour 100 de terre fine séchée à l'air.

III. ANALYSE CHIMIQUE.

§ 266.

Si dans l'analyse chimique on veut traiter le sol tout simplement comme un mélange chimique, et si 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, puis de l'eau contenant de l'acide carbonique et des sels ammoniacaux, en outre l'acide acétique, 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-compiquée 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 une certaine 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.

Je vais donner la méthode analytique que je regarde, avec tous les chimistes ou presque tous, comme la plus convenable dans la plupart des cas; j'indiquerai aussi brièvement de quelle manière on peut procéder en employant les divers dissolvants.

1. Dosage de l'humidité.

Dans une boîte plate en tôle et munie d'un couvercle, on pèse 500 grammes de terre fine séchée à l'air, on la sèche à 125° dans un bain d'air ou de paraffine (§ 29), on détermine la perte de poids, on pèse aussitôt 450 grammes de la terre desséchée pour faire la solution chlorhydrique indiquée au n° 3 et on garde le reste dans un flacon bien bouché.

2. Dosage de l'acide carbonique.

Dans des essais desséchés à 125°, que l'on prendra plus ou moins considérables suivant la quantité d'acide carbonique, on dose celui-ci d'après une des méthodes du § 139; la plus convenable est celle de la page 365 e.

3. Dosage des éléments solubles dans l'acide chlorhydrique froid.

Dans un assez grand flacon à l'émeri on met les 450 grammes de terre séchée à 125° et pesés en 1 avec 1500 CC. d'acide chlorhydrique con-

centré (densité 1,15 correspondant à 30 parties d'acide pur), en faisant attention d'ajouter en plus autant de fois 50 CC. d'acide chlorhydrique que la terre contiendra de fois 2,2 pour 100 d'acide carbonique sous forme de carbonate (ce qui correspond à 5 grammes de carbonate de chaux). On laisse 48 heures la terre en contact avec l'acide en agitant de temps en temps et quand le liquide est aussi clair que possible, on en décante juste les deux tiers. Si donc on a pris 1500 CC. d'acide, on versera 1000 CC.; mais si à cause des carbonates il a fallu augmenter la proportion d'acide on ajoutera au liquide décanté les $\frac{2}{3}$ de cet acide ajouté en plus. Cette solution chlorhydrique correspond donc à 300 grammes de terre séchée à 125°. Après avoir étendu d'un volume d'eau égal, on filtre et on évapore le liquide filtré à siccité au bain-marie, en ajoutant vers la fin quelques gouttes d'acide azotique. Après avoir humecté et chauffé avec l'acide chlorhydrique, on sépare la *silice* (page 369) et on amène le liquide à avoir un volume de 1000 CC. De cette dissolution :

a. 200 CC. (correspondant à 60 grammes de terre fine séchée à 125°) servent à doser le *peroxyde de fer* (*), le *protoxyde de manganèse*, l'*alumine*, la *chaux* et la *magnésie*. On emploie une des méthodes décrites au § 161 : en présence de beaucoup de fer on choisira de préférence celle du § 162. 2. (112). Il faut avoir soin que par l'acétate de soude tout l'acide phosphorique soit précipité avec le peroxyde de fer et l'alumine et ne pas oublier de retrancher du poids du précipité calciné le poids de cet acide pour avoir celui du peroxyde de fer et de l'alumine.

b. 300 CC. (correspondant à 90 grammes de terre séchée à 125°) servent à doser l'*acide sulfurique* et les *alcalis*. On précipite d'abord le premier par un très-léger excès de chlorure de baryum. Pour doser les alcalis on chasse par évaporation la presque totalité de l'acide libre, on précipite avec un lait de chaux pure et on opère en général comme à la page 685. On peut aussi précipiter par l'ammoniaque, puis par le carbonate et l'oxalate d'ammoniaque, et enfin séparer la magnésie d'avec les alcalis d'après le § 153 (18) ou (20). Mais cette méthode suppose que l'acide oxalique et l'oxalate d'ammoniaque sont tout à fait purs, tandis qu'ils renferment souvent de la potasse et laissent par calcination au rouge un résidu à réaction alcaline.

c. 300 grammes serviront enfin à doser l'*acide phosphorique*. A cause de la grande quantité de fer qui se trouve presque toujours dans la dissolution, on précipite d'abord l'acide phosphorique combiné avec un peu de peroxyde de fer et une partie de l'alumine d'après la mé-

(*) Si la terre contient du protoxyde de fer, il faut en traiter une portion particulière par l'acide chlorhydrique et doser le protoxyde dans la dissolution d'après le § 112, 2. b. En rapportant le résultat au poids de terre employé dans l'analyse générale et en retranchant le fer à l'état de protoxyde de la quantité totale de fer trouvé en a, on aura le fer à l'état de peroxyde.

thode de la page 545, γ .: on dose ensuite l'acide dans le précipité dissous dans l'acide chlorhydrique, ainsi qu'il est dit à la page 350 β .

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. 500 CC. 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 b.

2. On évapore presque à siccité 500 CC. dans une capsule en platine, puis on ajoute un fort excès de lessive de potasse. 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 500 CC. dont 200 serviront à doser les éléments énumérés en a. et 500 à déterminer l'acide phosphorique, en appliquant les méthodes données plus haut.

4. Dosage des parties du sol insolubles dans l'acide chlorhydrique froid, mais décomposables par l'acide sulfurique concentré (*).

On ramasse sur un filtre le résidu insoluble du traitement 3. par l'acide chlorhydrique froid, on lave jusqu'à ce que la réaction acide ait disparu, on sèche d'abord avec le filtre, puis après l'avoir enlevé, on brûle le filtre, on mêle intimement ses cendres au résidu, on pèse le tout et on en prend des essais de 8, 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 per-

(*) E. Wolff épuise par l'acide chlorhydrique bouillant avant de traiter par l'acide sulfurique. Comme l'acide chlorhydrique bouillant dissout environ 5 à 6 fois plus d'alcalis et beaucoup plus de peroxyde de fer et d'alumine que l'acide froid, 150 grammes de terre fine séchée à l'air suffisent en général pour préparer cette dissolution. On met donc ce poids dans un grand ballon en verre avec 500 grammes d'acide chlorhydrique concentré et on chauffe à l'ébullition en maintenant cette température pendant une heure; on étend ensuite avec un volume égal d'eau chaude et on verse sur le filtre. On fait bouillir trois fois le résidu dans un ballon avec de l'eau, on jette sur le filtre et on lave encore com-

drait 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 8 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 du sol qui sont insolubles dans l'acide chlorhydrique.

b. On fait bouillir l'essai de 10 grammes avec une dissolution concentrée de carbonate de soude en ajoutant à plusieurs reprises un peu de lessive de soude. Dans le liquide filtré on dose la silice (§ 140). Elle 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 (Page 771. f.).

c. A l'essai de 15 grammes on ajoute 75 grammes d'acide sulfurique concentré pur et on chauffe jusqu'à ce qu'on ait évaporé presque complètement tout l'excès d'acide et que la masse ait pris l'aspect d'une poudre sèche. Après avoir humecté avec de l'acide chlorhydrique concentré, on fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau et on filtre. Dans le liquide on dose d'après les méthodes du n° 3. la silice, l'alumine, le peroxyde de fer, la chaux, la magnésie et les alcalis qui ont pu se dissoudre.

On sèche (mais on ne chauffe pas au rouge) le résidu du traitement par l'acide sulfurique concentré, on y ajoute les cendres du filtre, on fait bouillir à plusieurs reprises avec une dissolution concentrée de carbonate de soude, additionnée de lessive de soude, et chaque fois on filtre chaud. Dans cette solution on dose la silice (§ 140). Celle qu'on obtient ici, diminuée de celle trouvée en 4. b., provient de l'argile du sol, car c'est presque toute l'argile du sol qui résiste à l'acide chlorhydrique froid, mais qui est décomposée par l'acide sulfurique.

Le résidu du traitement par ébullition avec le carbonate de soude et la lessive de soude est lavé avec soin, séché, calciné et pesé. En ramenant ce poids au poids total, on a les éléments insolubles dans l'acide chlorhydrique et indécomposables par l'acide sulfurique.

plètement avec de l'eau chaude. Après avoir enlevé la silice, on donne à la solution un volume de 1000 CC. et on y dose les diverses substances comme cela est indiqué pour le traitement par l'acide chlorhydrique froid. Toutefois, afin d'avoir une plus grande quantité de matière pour le dosage de l'acide phosphorique, on peut ajouter au liquide c. le précipité ammoniacal obtenu en b. et préalablement redissous. — Dans le calcul, en retranchant le poids des éléments obtenus dans le traitement par l'acide chlorhydrique froid de celui des éléments fournis par l'acide bouillant, la différence fait connaître la proportion des éléments enlevés par ce dernier et qui résistent à l'acide froid.

5. Analyse des éléments insolubles dans l'acide chlorhydrique et indécomposables par l'acide sulfurique.

On pulvérise autant qu'on peut dans un mortier en agate 4 à 5 gr. du résidu insoluble obtenu en 4. c. et par lévigation on en fait une poudre impalpable que l'on sèche, que l'on chauffe légèrement au rouge et qu'on mélange intimement. On en traite 3 grammes par l'acide fluorhydrique (page 372 ou 375) et on y dose les bases. — Si au lieu de déterminer la silice par différence on voulait la trouver directement, on traiterait le reste de la poudre suivant la page 370 α.

6. Dosage des éléments solubles dans les dissolvants faibles, comme complément de l'analyse.

Comme les agents naturels de dissolution qui agissent sur le sol sont bien plus faibles que ceux qu'on a employés dans l'analyse précédente, il est bon, pour compléter les résultats obtenus de chercher quels sont les corps qui pourront se dissoudre dans l'eau pure ou dans l'eau contenant soit de l'acide carbonique seul, soit de l'acide carbonique et du chlorhydrate d'ammoniaque.

a. On met 500 grammes de terre fine séchée à l'air dans un flacon et on y ajoute de l'eau, de façon qu'avec celle que renferme la terre seulement séchée à l'air, cela fasse en tout 1500 CC. On agite fréquemment et après trois fois 24 heures on filtre 750 CC. du liquide clair. On évapore le liquide filtré dans une capsule en platine pesée, en achevant l'opération au bain-marie, on sèche le résidu à 125°, on le pèse, on le calcine, et après avoir traité par du carbonate d'ammoniaque et chauffé au rouge faible, on le pèse de nouveau. Le premier poids donne la quantité totale de matières enlevées par l'eau à 250 grammes de terre, le second fait connaître la proportion non combustible et non volatile de ces substances solubles dans l'eau.

b. Si l'on veut étudier de plus près les principes que peut enlever l'eau chargée d'acide carbonique, on traite, suivant Wolff, 2500 gr. de terre fine séchée à l'air par 8000 CC. d'eau pure, en tenant compte de l'humidité contenue dans la terre séchée seulement à l'air, et on ajoute 2000 CC. d'eau saturée d'acide carbonique à la température ordinaire. On abandonne pendant sept jours dans un vase fermé en agitant de temps en temps, on décante les $\frac{3}{4}$ du liquide. par conséquent 7500 CC., que l'on filtre, s'il le faut, à travers un double filtre. On évapore à siccité le liquide clair auquel on a ajouté un peu d'acide chlorhydrique et à la fin quelques gouttes d'acide azotique. Après avoir

séparé la silice, on dose dans la liqueur, sans la diviser, ce qu'elle pourrait contenir de peroxyde de fer et d'alumine, la chaux, l'acide sulfurique, la magnésie, la potasse et la soude. Ordinairement cet extrait renferme si peu d'acide phosphorique qu'on peut le négliger.

c. On peut employer le traitement b. pour étudier l'action de l'eau contenant du *chlorhydrate d'ammoniaque* ou à la fois de ce sel et de l'acide carbonique. Wolff conseille d'ajouter à l'eau, soit pure, soit chargée d'acide carbonique, 0^{rs},5 de sel ammoniac pour 1000 CC.

7. Dosage du carbone des éléments organiques.

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 de 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 (acide de l'humus), sur la partie soluble dans une lessive bouillante de potasse (carbone de l'humus), et enfin sur les substances céroïdes et résinoïdes qu'on rencontre parfois dans le sol.

a. *Dosage du carbone contenu dans l'ensemble des éléments organiques.* Il peut se faire en soumettant la terre séchée à 125° à une analyse organique ordinaire (§ 191), en ayant soin de retrancher de l'acide carbonique total celui qu'on a déjà déterminé à l'état de carbonate;— on peut aussi oxyder le carbone avec l'acide chromique en employant la méthode et l'appareil de la page 813. Pour 1 gramme de matière organique (qu'on connaît déjà à peu près par la perte produite par la calcination à l'air) on prendra 17 grammes d'acide chromique, 25 CC. d'acide sulfurique concentré et environ 14 CC. d'eau. En présence des carbonates on chauffe d'abord la terre avec de l'eau et un peu d'acide sulfurique. Pour absorber le chlore provenant des chlorures, on interpose entre e et f (fig. 179, page 814) un tube rempli de fil de fer et de fer en poudre. — Suivant Fr. Schulze, 58 parties de charbon correspondent en moyenne à 100 parties de matière organique dans le sol. 60 parties correspondent à 100 parties de substances humiques. Si d'après b. et c. on dose ces dernières, on obtient la proportion de matières organiques non encore passées à l'état d'humus en calculant d'après les données précédentes combien de carbone correspond aux substances humiques trouvées et en calculant 100 parties de matières organiques pour 58 parties de carbone restant.

b. *Dosage des acides de l'humus* (*) (acides ulmique, humique, géi-

(*) Quant au dosage des éléments organiques, voir Otto dans l'ouvrage de

que). On fait digérer de 10 à 100 grammes de la terre séchée à l'air (suivant que l'analyse qualitative a indiqué qu'il y avait plus ou moins de ces acides) pendant plusieurs heures et à une température de 80 à 90° avec une dissolution de carbonate de soude et on filtre. — Dans le liquide on verse de l'acide chlorhydrique jusqu'à faible réaction acide. — Les acides de l'humus se séparent en flocons bruns. — On filtre sur un filtre pesé, on lave jusqu'à ce que l'eau commence à se colorer, on sèche et on pèse. On incinère, on retranche du premier poids le poids des cendres (diminué du poids des cendres du filtre) et on regarde la différence comme donnant les acides de l'humus.

c. *Dosage de ce que l'on appelle le charbon humique* (ulmine et humine). Dans une capsule en porcelaine on fait bouillir avec de la lessive de potasse pendant quelques heures, en remplaçant l'eau qui s'évapore, une quantité de terre égale à celle prise en b., on étend d'eau (*), on filtre et on lave. — Dans le liquide filtré on dose comme en b. la quantité totale des acides de l'humus. La différence entre les résultats de b. et ceux de c. donne la quantité des acides de l'humus qui proviennent de la transformation subie par l'humine et l'ulmine en bouillant avec de la potasse. On la regarde comme donnant le *charbon de l'humus* (**).

d. *Dosage des matières 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, sol marécageux, etc.), on sèche 100 grammes de terre au bain-marie, on les 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 pesé, on la lave avec de l'alcool froid et on

Sprengel (Étude du sol, p. 450), ainsi que Fr. Schulze (Journ. f. prakt. Chem., XLVII, 241).

(*) Si la proportion de charbon est considérable, on ne verse sur le filtre que le liquide, on fait bouillir le résidu avec de nouvelle lessive de soude et ensuite seulement on jette le tout sur le filtre.

(**) Dans l'ouvrage de *Wolff* cité à la page 854, il n'est indiqué qu'un dosage complémentaire des éléments carbonés du sol, à savoir la recherche des parties de l'humus solubles dans l'eau et de celles solubles dans l'alcool: il n'y a pas de doute que cela suffit le plus souvent. A cet effet, *Fr. Schulze* fait bouillir 5 grammes de terre avec 100 CC. d'une lessive de potasse (1/10 à 1 pour 100 de la terre, suivant sa richesse en humus), il verse le mélange sur un filtre mouillé (au lieu de papier on peut prendre du sable fin calciné, dont on remplit la pointe de l'entonnoir) et prend 1 ou 2 CC. du liquide filtré. On y dose la quantité d'humus en faisant bouillir avec un excès d'une solution alcaline de permanganate de potasse, ce qui transforme complètement et rapidement les acides de l'humus en acide carbonique et en eau, et après avoir acidulé avec de l'acide sulfurique, on mesure avec une solution titrée d'acide oxalique combien il reste de permanganate non décomposé: la partie de caméléon détruite est proportionnelle à la quantité des acides de l'humus.

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 en retrancher le poids des acides de l'humus, car ceux-ci ont été pesés plus haut avec les substances résinoïdes.)

8. Dosage des éléments azotés du sol.

L'azote peut se trouver dans le sol à trois états différents de combinaison : sous forme d'acide azotique (ou d'acide nitreux), sous forme d'ammoniaque 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.

On prend une quantité de terre fine séchée à l'air correspondant à 1000 grammes de terre desséchée à 125° : on y ajoute de l'eau de façon qu'en tenant compte de l'humidité que renferme déjà la terre on ait en tout 1500 CC. d'eau. On laisse reposer 48 heures en agitant fréquemment, on filtre à travers un filtre sec 1000 CC., que l'on réduit à un petit volume par évaporation. On verse dans un tube gradué et on ajoute de l'eau pour faire 40 CC., et en prenant deux essais de 20 CC. (dont chacun représente 555^{gr},55 de terre séchée à 125°) on y dose l'acide azotique. — Comme dans l'extrait aqueux il y a des matières organiques, il faut employer une méthode dans laquelle ces substances n'ont pas d'influence. Parmi les anciens procédés celui qui convient le mieux est celui de *Schlœsing*, page 424, et parmi les nouveaux je recommande celui de *F. Schulze* (*).

Il repose sur ce principe : si l'on dissout de l'aluminium dans une lessive de potasse, il se forme de l'aluminate de potasse avec dégagement d'hydrogène. La quantité de ce dernier gaz produit correspond au poids d'aluminium dissous. Si dans le mélange on met un azotate, on obtient moins d'hydrogène, parce qu'une partie de ce gaz à l'état naissant forme de l'ammoniaque avec l'acide azotique ($\text{AzO}^5 + 8\text{H} = \text{AzII}^5 + 5\text{H}_2\text{O}$) et cette perte d'hydrogène est proportionnelle à la quantité d'acide azotique changé en ammoniaque. Or, quand on fait marcher l'opération lentement, la transformation de l'azotate est complète : la présence des matières organiques n'a aucune influence, et en outre à une petite quantité d'azotate correspond un déficit relativement considérable d'hydrogène, on a donc toutes les conditions pour une bonne méthode analytique.

(*) *Zeitschrift f. Analyt. Chem.*, II, 500.

Je vais d'abord décrire l'azotomètre(*) de *Knop*, puis j'indiquerai la marche de l'opération.

Le petit ballon à fond plat A (fig. 185) a une capacité d'environ 50 CC.

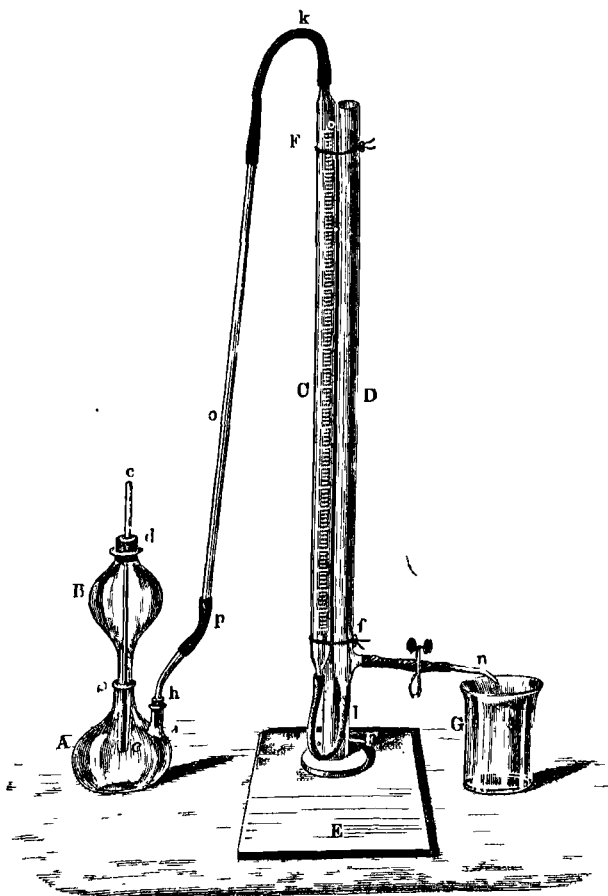


Fig. 185.

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

(*) *Chem. Centralbl.*, 1860. — L'appareil primitif de *Knop* différait de celui-ci en ce que le tube B se renflait en boule à l'extrémité inférieure. On enlevait l'eau en la

tube et est assez long 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 CC. Ce tube est réuni par le caoutchouc *l* avec 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 on y ajoute de l'eau. D'autre part on verse dans B juste 5 CC. de lessive de potasse et 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 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 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, 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. 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 qui suffit 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 CC. 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

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.

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 on fait la lecture du niveau dans C. Ce volume, diminué du volume du liquide versé en A, donne le nombre de CC. d'hydrogène produits par

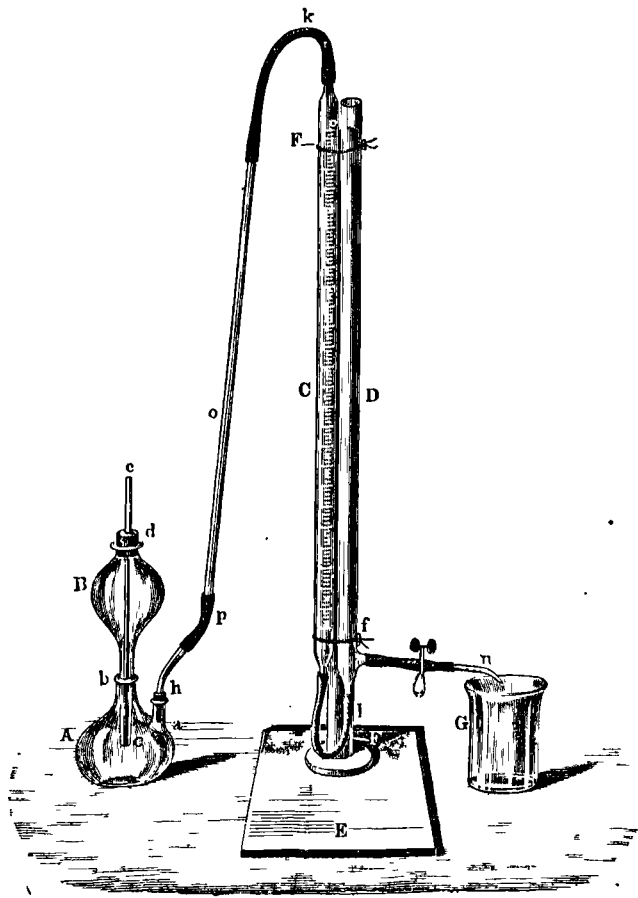


Fig. 184.

le poids employé d'aluminium, le gaz étant saturé d'humidité et à la température et à la pression ordinaires. — On le ramène à l'état sec,

à zéro et à la pression 760 (§ 198) et on calcule le poids à raison de 0^{sr},08961 pour 1000 CC. : 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 CC. d'hydrogène (c'est-à-dire pour la température et la pression qui correspondent au jour où 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 CC. On met dans le petit ballon A le liquide à essayer (20 CC. 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'azotate, 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 CC. d'hydrogène. Combien y avait-il d'acide azotique? 0^{sr},15 d'aluminium auraient dégagé $3 \times 58,4 = 175,2$ CC. : comme on n'en obtient que 95,6, le déficit d'hydrogène est donc de 79,6 CC. qui correspondent à 0,06815 d'aluminium, d'après la proportion :

$$58,4 : 0,050 = 79,6 : x$$

et par conséquent à 0,0458 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).

b. Dosage de l'ammoniacque.

Il résulte des recherches de *W. Knop* et de *W. Wolff* (*) que l'am-

(*) *Chem. Centralbl.*, 1860, 540.

moniaque se rencontre dans le sol en beaucoup plus petite quantité qu'on le croyait autrefois. Cette différence entre les anciennes expériences et les nouvelles tient aux méthodes employées, attendu que *Knop* et *Wolff* ont opéré de façon à ne pas transformer en ammoniacque les matières azotées du sol. — Si l'on veut doser l'ammoniacque réelle ou celle qui se produit facilement à froid par l'action des alcalis ou de la chaux, on peut opérer d'après la méthode de *Schlœsing*, page 184. *b. E. Wolff* conseille de prendre 100 grammes de terre que l'on humectera bien uniformément avec 75 CC. d'une lessive de soude froide et très-concentrée. En général au bout de 48 heures toute l'ammoniacque qu'on peut obtenir de cette façon est chassée. On remue la masse avec une baguette en verre, on remet sous la cloche une autre capsule contenant une nouvelle quantité d'acide titré et au bout de 48 heures on regarde s'il y a encore eu de l'ammoniacque éliminée.

Mais si l'on ne voulait avoir que la quantité d'ammoniacque existant réellement à cet état dans le sol, il n'y a que la méthode de *Knop* et *Wolff* (*) qui puisse fournir de bons résultats.

On prend un vase en cristal à fond plat, une sorte d'éprouvette à pied, ayant une capacité de 500 CC. environ, 15 centimètres de hauteur et 8 de diamètre. Le col court, rétréci, a 4,5 centimètres de diamètre et l'ouverture est parfaitement dressée. Sur celle-ci on pose un disque de plomb de l'épaisseur du doigt, arrondi sur les côtés et sur la partie supérieure. Ce disque est percé de deux trous qui correspondent aux deux ouvertures d'une calotte en caoutchouc tubulée avec laquelle on couvrira le vase. Dans celui-ci on met la quantité de terre séchée à l'air correspondant à 200 grammes séchés à 125°, on mélange avec 250 CC. d'une dissolution limpide et saturée de borax (**), on pose le couvercle en plomb, on l'assujettit avec la calotte en caoutchouc, après avoir mis dans les tubulures des tubes de verre de 16 centimètres environ, étirés en pointe à l'extrémité supérieure, mais cependant encore ouverts aux deux bouts. On assure par des ligatures la fermeture exacte des tubulures avec les tubes et de la calotte en caoutchouc elle-même, et on plonge le flacon pendant 20 minutes dans un grand vase plein d'eau, de façon à recouvrir la partie supérieure, l'eau ayant bien exactement la température de la salle : on ferme ensuite

(*) Elle repose sur l'action connue des hypochlorites alcalins en excès sur les sels ammoniacaux, d'où résulte la mise en liberté de tout l'azote de l'ammoniacque.

(**) La dissolution de borax a pour but de s'opposer à la contraction que l'on remarque toujours quand on agite des liquides alcalins avec de la terre et qui est causée par la combinaison de l'alcali avec les éléments de l'argile. Le borax empêche cela complètement, sans cependant enlever au liquide alcalin son aptitude nécessaire ici d'absorber complètement l'acide carbonique (*Chem. Centralbl.*, 1860). Si la solution de borax contenait de l'ammoniacque, il faudrait en déterminer la proportion pour le retrancher des résultats.

à la lampe les tubes effilés, sans chauffer le vase, et on agite pendant 5 minutes (*) On brise alors la pointe de l'un des tubes, ce qui en général détermine la rentrée d'un peu d'air, parce que la dissolution de borax absorbe les gaz condensés dans la terre et surtout l'acide carbonique. On enlève la calotte en caoutchouc, on met dans le flacon un petit vase en verre contenant 50 CC. d'une dissolution alcaline d'eau de Javelle bromée, capable de décomposer complètement 0^r. 2 de chlorhydrate d'ammoniaque (**).

On fixe de nouveau solidement le capuchon en caoutchouc, on plonge pendant 15 minutes l'appareil sous de l'eau à la température ordinaire connue, on ferme la pointe du tube à la lampe, sans chauffer le vase, on agite pendant 5 minutes (ce qui fait tomber la lessive de Javelle et en présence d'un sel ammoniacal détermine le développement de gaz azote qui fait gonfler le caoutchouc); on replonge l'appareil pendant 15 minutes dans l'eau, on le réunit au tube en caoutchouc *p* de l'azotomètre, on casse la pointe du tube introduit dans le tube en caoutchouc *p* et on mesure le volume de l'azote quand on s'est assuré que le caoutchouc est bien appliqué de nouveau sur le disque en plomb et que la température est bien la même qu'auparavant. En ramenant le volume du gaz à 0° et à la pression de 760 millimètres, on en calcule le poids, sachant que 1000 CC. pèsent 1^r. 25456 (**).

c. Dosage de l'azote à l'état de composés organiques.

On détermine la quantité totale d'azote dans un poids déterminé de terre séchée à l'air en le calcinant avec de la chaux sodée (§ 187), et on en retranche l'azote trouvé sous forme d'acide azotique et d'ammoniaque. La différence donne le poids d'azote qui, sous forme de matière organique, devra être ajouté à cette dernière substance calculée suivant 7. a. d'après la quantité de carbone trouvée.

9. Dosage de l'eau fixée à l'état solide.

Dans un creuset de platine incliné on chauffe au rouge quelques

(*) On peut facilement acquérir le tour de main pour ne pas boucher les tubes quand on agite la terre avec le liquide.— On met deux tubes dans le capuchon en caoutchouc, pour que l'appareil puisse servir plus longtemps sans y rien changer. Quand l'un des deux petits tubes est devenu trop court parce qu'il a été souvent fermé et ouvert, on fait usage de l'autre.

(**) Pour la préparer, on dissout 1 partie de carbonate de soude dans 15 parties d'eau, on refroidit le liquide avec de la glace, on le sature complètement de chlorure en le maintenant toujours froid et on y ajoute une forte lessive de soude (à 25 pour 100), jusqu'à ce que le mélange paraisse onctueux entre les doigts. Avant l'usage, on ajoute à la portion dont on se servira 2 à 5 grammes de brome par litre et on agite.

(***) Pour de petites quantités de gaz, la correction de la température est en général suffisante, la variation de pression et l'humidité produisant une différence à peine sensible.

grammes de la terre fine séchée à 125°, jusqu'à ce que toute la matière organique soit brûlée : on reprend le résidu par une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque, on évapore à siccité, on recommence le traitement précédent, on chauffe légèrement au rouge, on pèse et on évalue la perte de poids en grammes. Cette perte provient de l'eau combinée, non chassée à 125°, des matières organiques, et en partie des sels ammoniacaux et des azotates. On obtient la proportion d'eau d'une manière approchée toutefois, en admettant que dans la matière organique il y a 58 pour 100 de charbon, c'est-à-dire en multipliant le carbone trouvé par 1,724, ajoutant tout l'azote du sol et retranchant la somme de la perte produite par la calcination (*E. Wolff*).

10. Dosage du chlore.

A plusieurs reprises on agite avec 900 CC. d'eau un poids de terre fine séchée à l'air correspondant à 500 grammes de terre séchée à 125°. Au bout de 48 heures on reprend par filtration 450 CC., on les réduit à 200 par évaporation et on précipite avec la solution d'argent (§ 141).

11. Dosage du soufre non oxydé.

Fréquemment le sol renferme de petites quantités de soufre non oxydé, en grande partie à l'état de sulfure métallique (de 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 souvent plus forte dans le dernier cas (*E. Wolff*). Si l'on veut doser ce soufre non oxydé, dans une capsule en platine on humecte 50 grammes de la terre fine séchée à l'air avec une solution concentrée de salpêtre pur, on dessèche et on porte peu à peu au rouge. L'oxydation de la matière organique est complète. Après refroidissement on reprend par l'eau, on chauffe dans une capsule en porcelaine avec de l'acide chlorhydrique et un peu d'acide azotique, la silice se dépose, on dose l'acide sulfurique et on en retranche la quantité trouvée au § 266. 5. Le reste permet de calculer le soufre non oxydé.

12. 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 réactif sensible, ou bien sur un entonnoir; on sursature une portion de terre fraîche avec de l'eau et on essaye les premières gouttes qui passent. 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.

13. Représentation des résultats.

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 suivant remplit le mieux ce but. Les nombres ne sont là que comme exemple de la disposition à choisir : il sont arbitraires, mais correspondent à ceux que nous avons déjà donnés comme exemple d'une analyse mécanique.

- 100 parties de terre fine séchée à 125° renferment :

95,70 parties de principes fixes	solubles dans l'acide chlorhydrique à froid.	Chaux.	1,80			
		Magnésie.				
		Potasse.				
		Soude.				
		Oxyde de fer.				
		Acide phosphorique.				
		Acide carbonique.				
		etc.				
		décomposés par l'acide sulfurique concentré.	Alumine.	12,00		
			Silice.			
		Potasse				
		etc.				
	inattaquables par les acides.	Alumine.				
		Silice.				
		etc.				
		Proportion d'azote.		Proportion de carbone.		
4,30 de sub- stances com- bustibles, dé- composables au rouge ou volatiles.	Ammoniaque.	0,016	—	0,02		
	Acide azotique.	0,036	—	0,14		
	Acides de l'humus.	—	1,20	2,00		
	Carbone de l'humus.	—	0,20	0,53		
	Substances organiques in- déterminées.	0,050	0,58	1,00		
	Eau chimiquement com- binée et perte.	—	—	0,50		
	Somme	0,102	1,98	100,00		

7,16 gravier provenant de 100 parties de terre fine séchée ;

2,10 pierres, provenant de 100 parties de terre fine séchée ;

5,03 humidité provenant de 100 parties de terre fine (séchée à l'air).

On complétera enfin en indiquant les éléments solubles dans les dissolvants faibles, la réaction, etc.

Aux résultats de l'analyse mécanique et à ceux de l'analyse chimique, il faudra nécessairement joindre les propriétés physiques les plus importantes du sol. A celles que l'on considérait seules autrefois (la densité réelle et apparente, la faculté d'absorber l'eau, etc., etc.) on ajoutera l'aptitude variable des diverses sols à prendre aux solutions aqueuses certains principes nutritifs des végétaux, tels que l'ammoniaque, la silice dissoute, les sels de potasse, les phosphates etc. — Je me contente d'attirer l'attention sur ce point. *Schübler* (*) et *Fr. Schulze* (**) ont donné à ce sujet des détails précieux. On pourra appliquer la méthode de *J. Liebig* (***) pour mesurer le pouvoir absorbant de la terre pour les diverses substances. — L'ouvrage de *E. Wolff* que nous avons cité au commencement de ce chapitre donne un aperçu complet de cette question.

V. ANALYSE DES ENGRAIS.

§ 267.

Je considérerai dans ce chapitre tous les engrais qui proviennent de l'urine, des excréments, du sang, des os, etc., des animaux ou qui sont préparés en désagrégant par les acides le phosphate basique de chaux naturel (phosphorite, ostéolithe), etc. — Ces analyses ayant une grande importance industrielle exigent pour cette raison des méthodes simples. La valeur d'un engrais dépend de la nature et de l'agrégation de ses éléments. Les principes qui ont le plus de valeur sont les matières organiques (caractérisées par leur carbone et leur azote), les sels ammoniacaux, les azotates, les phosphates, les sulfates, les silicates, les chlorures alcalins et alcalino-terreux (potasse, soude, chaux, magnésie). — Il est plus facile de connaître les principes qui font la richesse d'un engrais, que de savoir l'état sous lequel les mêmes principes produiront le meilleur effet, car tantôt on désire que la plupart des substances actives soient en dissolution afin qu'elles agissent plus promptement (mais alors si elles sont en trop grande quantité et si on

(*) *Principes de chimie agricole*, 2^e partie.

(**) *Journ. f. prakt. Chem.*, XLVII, 241.

(***) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CV, 115.

n'a pas eu soin de les étendre d'une quantité suffisante d'eau, elles nuiront aux plantes délicates par un temps sec); tantôt au contraire il faut un engrais qui ne cède que lentement au sol ses principes nutritifs. — Quant aux matières fertilisantes insolubles, on admet toujours que leur valeur est en raison de leur plus grande facilité de désagrégation.

Dans ce qui suit j'indique d'abord une méthode analytique générale (applicable à presque tous les engrais), puis je fais connaître ensuite les meilleurs moyens pour rechercher les parties essentielles dans le guano, les os, les phosphates naturels, etc.

A. PROCÉDÉ GÉNÉRAL.

§ 268.

On mélange intimement l'engrais en le hachant, le broyant et ensuite on en prend les poids nécessaires pour faire les divers essais.

1. *Dosage de l'eau.* On sèche 10 grammes à 125° et on mesure la perte de poids (§ 28). (Ce n'est que dans des cas fort rares qu'il faudra faire une correction à cause du carbonate d'ammoniaque qui peut se dégager avec l'eau (*)).

2. *Totalité des éléments fixes.* Dans une capsule en platine, ou dans un grand creuset incliné (§ 256. 2.) on incinère à une température peu élevée un poids déterminé du résidu obtenu en 1., on humecte les cendres avec du carbonate d'ammoniaque, on fait sécher, on chauffe au rouge faible et on pèse.

3. *Éléments solubles et éléments insolubles dans l'eau.* On fait digérer 10 grammes d'engrais humide avec 500 CC. d'eau environ, on filtre à travers un filtre pesé (§ 50), on lave le résidu, on le sèche à 125° et on le pèse. On a ainsi la quantité totale des éléments insolubles dans l'eau, et par différence on aura les principes solubles, en retranchant aussi l'eau trouvée en 1. — On incinère ensuite le résidu insoluble, on le traite par le carbonate d'ammoniaque comme en 2., on le pèse et on obtient la totalité des éléments fixes qui sont dans la partie insoluble et par différence on connaîtra ceux de la partie soluble.

(*) Si l'on voulait faire cette correction, on dessécheraient l'engrais dans une nacelle enfermée dans un tube de verre. On chaufferait le tube à 100° dans un bain d'eau ou d'air et on y ferait passer un courant d'air au moyen d'un aspirateur. L'air arrivant serait desséché dans de l'acide sulfurique concentré, et à sa sortie du tube on le ferait passer dans deux tubes en U contenant de l'acide oxalique titré. La dessiccation achevée, on doserait l'ammoniaque dégagée et arrêtée par l'acide oxalique (§ 99. 5).

4. *Éléments fixes.* On dessèche une assez grande quantité d'engrais, et on la traite absolument comme nous l'avons dit pour la préparation et l'analyse des cendres végétales.

5. *Totalité de l'ammoniaque.* On traite un poids connu par la méthode de *Schlœsing* (§ 99. 3. b.) (*).

6. *Azote en totalité.* On humecte un poids déterminé d'engrais avec une solution étendue d'acide oxalique, de façon que la masse ait une faible réaction acide, on sèche et dans la totalité ou dans une partie pesée on dose l'azote suivant le § 187. En retranchant de la totalité la quantité qui correspond à l'ammoniaque et à l'acide azotique, on obtient celle qui est contenue dans la matière organique. En général il suffit de connaître la quantité totale d'azote.

7. *Carbone en totalité.* On soumet une partie du résidu séché en 1. à l'analyse organique élémentaire (§ 191). Si l'engrais desséché contient des carbonates il faut mesurer l'acide carbonique dans un essai particulier. En retranchant ce dernier de celui trouvé dans l'analyse élémentaire on obtient celui fourni par le carbone de la matière organique. — On peut aussi employer la méthode décrite à la page 813, dans laquelle on oxyde la matière organique avec l'acide chromique additionné d'acide sulfurique. En présence des carbonates on fait d'abord agir l'acide sulfurique seul jusqu'à ce que tout l'acide carbonique soit chassé, puis on ajoute seulement après l'acide chromique et on réunit les tubes à absorption au ballon à dégagement.

8. *Acide azotique.* On traite par l'eau un poids connu d'engrais, on évapore la solution après addition de carbonate de soude pur jusqu'à réaction alcaline, on sépare le précipité qui se forme au bout de quelque temps, on réduit le liquide à un petit volume et on le subdivise en parties aliquotes dans lesquelles on dose l'acide azotique. Comme toujours le liquide renfermera des matières organiques, on fera usage de la méthode indiquée dans l'analyse des terres (page 865).

9. *Composés sulfurés.* Si les engrais renferment du soufre non oxydé (comme cela arrive par exemple avec ceux qui proviennent des matières extraites des égouts des villes), on dosera d'abord dans un essai la quantité totale de soufre, comme on le fait dans l'analyse des sols (page 872). On chauffera un second essai avec de l'acide chlorhydrique étendu, on filtrera et dans le liquide on déterminera l'acide sulfurique qui existe tel quel dans la matière : par différence on aura le soufre non oxydé.

(*) Pour de petites quantités d'ammoniaque on ne prend pas l'acide sulfurique normal, mais l'acide normal décime. L'acide oxalique convient moins bien parce que sous l'influence de la chaleur il subit une notable décomposition.

B. ANALYSE DU GUANO.

§ 269.

Le guano n'est rien autre chose que des excréments plus ou moins modifiés d'oiseaux marins : on sait que c'est un engrais très-puissant. Non-seulement il arrive des îles avec une composition très-variable, mais fréquemment aussi on le mélange frauduleusement avec de la terre, de la brique pilée, du carbonate de chaux et d'autres substances inutiles. Cette circonstance et cette autre que le guano est un article de commerce très-important expliquent comment cet engrais est fréquemment l'objet d'analyses chimiques.

On mélange aussi intimement que possible le guano et on enferme dans un flacon à l'émeri la portion prise pour faire l'analyse.

1. *Dosage de l'eau.* On opère comme au § 268. 1. Dans les essais exacts il faudra faire attention à ce que nous disons dans la note. — Les guanos vrais perdent de 7 à 18 pour 100.

2. *Éléments fixes en totalité.* On incinère un poids connu dans un creuset en porcelaine ou en platine incliné et on pèse les cendres. — Le bon guano en fournit de 30 à 33 pour 100, les qualités inférieures en donnent de 60 à 80, ceux qui sont falsifiés en laissent beaucoup plus encore. La cendre des bonnes qualités est blanche ou grisâtre. Une couleur jaune ou rougeâtre décelez une falsification avec de l'argile, du sable, de la terre. Au commencement de la décomposition par la chaleur, les bons guanos dégagent une forte odeur ammoniacale et des vapeurs blanches.

3. *Éléments solubles et éléments insolubles dans l'eau.* On chauffe 10 grammes de guano avec à peu près 200 CC. d'eau, on filtre ensuite à travers un filtre pesé, on lave avec de l'eau chaude jusqu'à ce qu'elle ne se colore plus en jaune et jusqu'à ce qu'elle ne laisse plus de résidu quand on l'évapore sur une lame de platine, on sèche le résidu et on le pèse. En retranchant du poids primitif de guano le poids du résidu et celui de l'eau on aura la proportion des parties solubles : en incinérant la partie insoluble et en pesant les cendres on aura par différence la somme des sels fixes solubles. Avec les très-bons guanos le résidu insoluble dans l'eau est de 50 à 55 pour 100, tandis qu'au contraire la proportion monte de 80 à 90 avec les mauvaises qualités. L'extrait aqueux brunâtre des bons guanos dégage de l'ammoniaque par l'évaporation, a une odeur urineuse et laisse une masse saline brunâtre composée de sulfate de soude et de potasse, de chlorhydrate d'ammoniaque, d'oxalate et de phosphate d'ammoniaque (*).

(*) Bien que le dosage des éléments solubles et de ceux qui sont insolubles dans
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

4. *Éléments fixes séparés.*

5. *Ammoniaque en totalité.*

6. *Azote en totalité.*

7. *Carbone en totalité.*

8. *Acide azotique, s'il y en a.*

On opère suivant les méthodes
données au § 268.

9. *Acide carbonique.* On le dose suivant un des procédés du § 159. II. Les meilleurs résultats sont donnés par celui de la page 365. e. Les bons guanos renferment peu d'acide carbonique. Aussi, lorsqu'en traitant un guano par de l'acide chlorhydrique étendu il y a une vive effervescence, on peut en conclure qu'il est falsifié avec du carbonate de chaux.

10. *Acide urique.* Si l'on veut doser l'acide urique dans un guano, on en traite la partie insoluble par une lessive faible de soude à une douce chaleur, on filtre, on précipite en acidulant faiblement avec de l'acide chlorhydrique, on rassemble l'acide urique précipité sur un filtre pesé, on lave avec soin en employant le moins d'eau froide possible, on sèche et on pèse.

11. *Acide oxalique.* L'oxalate d'ammoniaque que renferme le guano a une grande influence sur la solubilité du phosphate de chaux, ainsi que nous l'avons indiqué dans la remarque du n° 3. Il y aura donc souvent de l'intérêt à le doser. On y parviendra le plus facilement d'après la méthode du § 137. d. β. On fait agir sur le guano un peu d'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce que tout l'acide carbonique soit chassé, on neutralise l'acide sulfurique par une lessive de soude exempte de carbonate, on mélange avec du peroxyde de manganèse et on décompose par un excès d'acide sulfurique étendu. Je conseille de faire la décomposition dans l'appareil représenté à la page 366 et de recueillir l'acide carbonique dans un tube pesé plein de chaux sodée.

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, 15) 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'ammoniaque; en attendant quelque temps avant de filtrer, plus ou moins d'oxalate d'ammoniaque est décomposé complètement par le phosphate d'ammoniaque, 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'ammoniaque et de l'eau, se transforme bientôt en oxalate de chaux et phosphate d'ammoniaque, lorsqu'il y a du sulfate d'ammoniaque (ou du chlorhydrate d'ammoniaque) 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'ammoniaque redevient propre à dissoudre une nouvelle quantité de phosphate de chaux.

Comme pour établir la valeur d'un guano il suffit le plus souvent de connaître ce qu'il renferme d'acide phosphorique et d'azote, on abrège ordinairement l'analyse et on ne fait que les dosages suivants :

a. *Proportion d'eau* (voir 1).

b. *Proportion de cendres* (voir 2).

c. *Proportion d'acide phosphorique*. On mélange une partie de guano (de 1 à 2 grammes) avec une partie de carbonate de soude et une de salpêtre, on chauffe au rouge avec précaution, on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité au bain-marie, on traite par l'acide chlorhydrique et l'eau, on filtre, on ajoute de l'ammoniaque en excès, puis de l'acide acétique, jusqu'à ce que le phosphate de chaux soit de nouveau dissous; enfin, sans séparer avant la petite quantité de phosphate de fer, on verse de l'acétate d'urane et on dose l'acide phosphorique d'après la page 334. c.

d. *Proportion d'azote*, suivant le § 187. Comme en mélangeant le guano avec la chaux sodée dans le mortier il se dégage une quantité notable d'ammoniaque, il vaut mieux faire le mélange dans le tube même au moyen d'un fil de fer, voir page 571 (*).

C. ANALYSE DE LA POUDRE D'OS ORDINAIRE.

§ 270.

Sous le nom de poudre d'os on comprend :

- I. La poudre souvent très-grossière obtenue en broyant des os plus ou moins frais.
- II. La poudre provenant du broyage d'os plus ou moins décomposés.
- III. La poudre d'os qui ont déjà subi l'action de l'eau bouillante ou de la vapeur d'eau à forte tension.

I. est une poudre grossière caractérisée par une forte proportion de matières grasses et gélatineuses. II. est bien moins riche en matières organiques, et enfin III. est presque complètement dégraissée, plus pauvre en gélatine et bien plus divisée que I. et II.

1. On commence d'abord par bien examiner l'état physique, puis

(* Je ne conseille pas de doser l'azote du guano en le traitant par l'hypochlorite de soude et en mesurant le volume de l'azote, car ce procédé est tout à fait défectueux pour les bons guanos (ceux riches en azote). De cette façon on ne recueille qu'une partie de l'azote à l'état gazeux, parce que l'oxalate d'ammoniaque et l'acide urique ne sont pas complètement décomposés. (W. Knop et W. Wolf, *Chem. Centralbl.*, 1860, 264.)

en tamisant et par la lévigation on mesure le degré de division de la poudre et on s'assure de la présence des matières étrangères.

2. On dose l'eau en séchant un essai à 125°.

3. *Éléments fixes en totalité.* On calcine au rouge environ 5 gram. au contact de l'air, jusqu'à ce que les cendres soient blanches; on humecte celles-ci avec du carbonate d'ammoniaque, on sèche, on chauffe légèrement au rouge et on pèse le résidu.

4. *Éléments fixes séparément.* On traite la cendre obtenue en 3. par de l'acide chlorhydrique étendu, on sépare par filtration la partie insoluble (sable, etc.) et on traite la dissolution suivant le § 259. pour y doser le fer, la chaux, la magnésie et l'acide phosphorique.

5. *Proportion d'azote.* On calcine 0^{gr},5 à 0^{gr},8 avec de la chaux sodée suivant le § 187.

6. *Proportion de matière grasse.* On épuise 5 grammes d'os réduits en poudre aussi fine que possible en les chauffant avec de l'éther et on sèche le résidu à 125°. La perte de poids diminuée de l'humidité trouvée en 1. donne la proportion de graisse. Comme contrôle on peut évaporer l'éther et peser la graisse qui reste (en faisant attention qu'il n'y ait pas de gouttes d'eau sur la matière grasse).

7. On obtient la *matière gélatineuse* par différence en retranchant du poids total les éléments fixes, l'acide carbonique, l'eau et la graisse.

8. On dose l'acide carbonique d'après la page 565. e.

D. ANALYSE DES PERPHOSPHATES.

§ 271.

Si des substances renferment du phosphate basique de chaux difficilement soluble, on rend l'acide phosphorique plus soluble et par conséquent plus facilement assimilable par les plantes, en transformant les premiers sels en perphosphates, c'est-à-dire qu'on fait agir sur eux une certaine quantité d'acide, en général de l'acide sulfurique (plus rarement de l'acide chlorhydrique) et on forme ainsi du sulfate de chaux ou du chlorure de calcium et de l'acide phosphorique hydraté.

Les substances qu'on emploie de préférence pour préparer ces perphosphates sont surtout : le noir animal ayant servi dans les raffineries de sucre, les coprolithes, les phosphorites, le guano, le phosphate de chaux basique précipité dans la fabrication de la colle de gélatine et rarement la poudre d'os.

Comme on n'emploie presque jamais assez d'acide pour mettre tout l'acide phosphorique en liberté, les perphosphates sont le plus souvent des

mélanges de sulfate de chaux (ou chlorure de calcium), de phosphate basique de chaux, de phosphate de fer, d'acide phosphorique, d'eau, fréquemment aussi de charbon et de matières organiques qui peuvent contenir de l'azote. Ils sont d'une composition très-variable suivant les matériaux employés et le mode de préparation, mais ils se ressemblent tous en ce sens qu'ils contiennent tous : a. des principes facilement solubles dans l'eau, b. des principes difficilement solubles dans l'eau, et c. des éléments complètement insolubles. Comme pour avoir une idée de la valeur des perphosphates il ne suffit pas seulement de connaître les substances qui les constituent, mais encore leur mode de combinaison et la manière dont ils se comportent avec les dissolvants, leur analyse offre une certaine difficulté.

1. On en sèche environ 3 grammes de 160 à 180°. La perte de poids fait connaître l'humidité et l'eau contenue dans le gypse.

2. Avec un pilon on broie dans une capsule avec de l'eau froide 10 grammes de perphosphate desséché, jusqu'à ce qu'on ait fait disparaître tous les grumeaux, on laisse déposer, on décante le liquide clair à travers un filtre et on recommence l'action de l'eau froide jusqu'à ce que le liquide n'ait plus de réaction acide. On réduit la solution aqueuse au volume de 500 CC. et on sèche le résidu à environ 100°.

3. Dans la solution aqueuse on prend quatre essais, savoir : a. b. et c. de 100 CC. et d. de 200 CC.

On évapore a. dans une capsule en platine, au bout de quelque temps on ajoute avec précaution du lait de chaux jusqu'à commencement de réaction alcaline, on sèche le résidu à 180°, on pèse, puis on calcine au rouge et la perte de poids fait connaître la proportion de *matières organiques* passées dans la solution aqueuse. On fait bouillir le résidu d'abord avec de l'eau de chaux pure, puis avec de l'eau : dans le liquide filtré on précipite l'acide sulfurique par un peu de chlorure de baryum, puis la baryte et la chaux par le carbonate d'ammoniaque et on dose les *alcalis* à l'état de chlorures, § 153. (16).

On précipite b. par le chlorure de baryum, ce qui donne l'acide sulfurique (§ 132. I. 4).

c. sert à doser l'acide chlorhydrique, s'il y en a, suivant le § 141. S'il y avait beaucoup de matières organiques on les détruirait comme on fait pour l'essai d.

Dans une capsule en platine on évapore d. à siccité après addition d'un léger excès de carbonate de soude et de salpêtre. On chauffe légèrement au rouge le résidu, on le reprend avec de l'eau, on fait tout tomber dans un vase à précipité, on verse de l'acide chlorhydrique et on chauffe jusqu'à ce que tout soit dissous. Au liquide clair on ajoute de l'ammoniaque, puis de l'acide acétique en excès, on sépare par filtration le phosphate de peroxyde de fer, on partage le liquide filtré en

deux parties égales et dans l'une on dose l'*acide phosphorique* en poids par la solution d'urane suivant le § 134. c. Ou bien, quand on tient plutôt à opérer promptement qu'à obtenir un résultat tout à fait rigoureux, on fait usage de la méthode volumétrique du § 134. f.; dans l'autre portion du liquide on dose la *chaux* et la *magnésie*, § 154. 6. b. (55).

4. On met le résidu insoluble dans l'eau dans une capsule en platine pesée, on ajoute les cendres du filtre, on sèche à 180° et on pèse. On a ainsi la quantité totale des substances insolubles dans l'eau. On chauffe ensuite au rouge faible au contact de l'air jusqu'à ce que toute la matière organique et le charbon soient brûlés, et la perte de poids fait connaître la proportion de ces dernières substances.

5. On fait bouillir le résidu de 4. avec de l'acide chlorhydrique étendu que l'on fait agir longtemps, on étend d'eau, on filtre, on donne au liquide un volume de 1/4 de litre en employant les eaux de lavage, et on sèche le résidu.

6. On mesure d'abord 50 CC., puis 100 CC. de la solution chlorhydrique préparée en 5. Dans les premiers on dose l'*acide sulfurique* et dans les derniers on dose le *phosphate de fer* (s'il y a lieu), la *chaux*, la *magnésie* et l'*acide phosphorique* suivant les méthodes données en 3. pour b. et d.

7. On sèche le résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique. on le chauffe au rouge et on le pèse. Ce n'est ordinairement que du *sable*, de l'*argile* et de l'*acide silicique*. Pour plus de certitude on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré et on examine s'il ne se dissout pas encore du *sulfate de chaux* qu'il faudrait doser. Dans le résidu insoluble on pourra séparer l'acide silicique de l'argile et du sable, d'après le § 236.

8. Enfin dans 0^{er},8 à 1^{er},0 de perphosphate on détermine la quantité d'*azote* (§ 187). Dans la représentation de l'analyse cet azote ne sera indiqué que comme élément secondaire, car il est déjà compris dans la proportion des matières organiques.

9. S'il y avait un sel ammoniacal, on doserait l'ammoniaque suivant le § 99. 5. a.

Quant à la manière de représenter les résultats, le tableau suivant me semble donner une assez bonne idée de la composition de la matière.

		Acide phosphorique anhydre.	Azote.
Éléments facilement solubles dans l'eau.	Acide phosphorique hydraté (5H ₂ O, P ₂ O ₅)	16,15	11,70
	Chaux } Magnésie } Peroxyde } de fer } Potasse } dissous par l'acide phosphorique libre, ou qui peuvent être combinés à cet acide	0,50	—
Éléments difficilement solubles dans l'eau.	Sulfate de chaux (CaO, SO ₃ + 2Aq)	42,00	—
	Acide phosphorique	2,19	2,19
Éléments solubles dans les acides.	Chaux } Magnésie } Peroxyde } de fer } unis à l'acide phosphorique à l'état de sels plus ou moins basiques	4,01	—
	Argile et sable	2,49	—
Matières organiques et charbon	6,51	—	0,41
Humidité	29,15	—	—
	<u>100,00</u>	<u>15,89</u>	<u>0,41</u>

Dans ce tableau on calcule en sulfate de chaux l'acide sulfurique trouvé dans la solution et dans le résidu et l'on ajoute ces quantités de gypse. Ce qu'il reste de chaux dans le résidu et dans la dissolution, c'est-à-dire ce qui n'est pas uni à l'acide sulfurique, est ensuite indiqué comme on le voit. Si le perphosphate a été préparé avec de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique, le chlore qu'on trouve dans la dissolution est transformé en chlorure de calcium, et on retranche la chaux correspondante et celle du sulfate de la quantité totale trouvée dans la solution aqueuse. Le reste est alors regardé comme dissous par l'acide phosphorique, ou bien comme combiné avec lui.

E. ANALYSE DU NOIR ANIMAL.

§ 272.

Le noir animal est employé en très-grande quantité soit pour décolorer les jus de betterave et leur enlever la chaux dans les fabriques de sucre indigène, soit aussi dans les raffineries pour décolorer les sirops. Récemment préparé, c'est un mélange des sels terreux des os avec 7 à 10 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 révivification, en le lavant, le traitant par l'acide chlorhydrique, le lavant de nouveau, le séchant et le calcinant au rouge. Enfin, quand il ne peut plus servir dans les sucreries, il passe dans les fabriques d'engrais où on le transforme généralement en perphosphate. Les diverses opérations auxquelles est soumis le noir animal avant de devenir engrais le modifient essentiellement et le rendent fort 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 le seul motif qui fait que 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 révivification. En effet, pour savoir par combien d'acide chlorhydrique il faut le traiter, il faut dans chaque cas doser la quantité de chaux non unie à l'acide phosphorique (et qui est en général sous forme de carbonate).

J'indiquerai d'abord la méthode ordinaire d'analyse du noir animal, puis je décrirai le procédé de *Scheibler* que l'on emploie dans presque toutes les fabriques de sucre pour trouver la quantité de carbonate de chaux contenu dans ce charbon.

1. On sèche de 2 à 3 grammes de 160 à 180° et la perte de poids fait connaître l'humidité.

2. On dissout 5 grammes dans le ballon *a* de l'appareil représenté à la page 366 et on dose l'acide carbonique comme cela est indiqué à cet endroit.

3. On filtre la dissolution 2. à travers un filtre séché à 100° et pesé, on lave le résidu, on le sèche, on le pèse et on a la somme du charbon, des composés organiques insolubles et des impuretés minérales (sable, argile) insolubles dans l'acide chlorhydrique. On chauffe le filtre au rouge au contact de l'air, il reste le sable et l'argile, et par différence on en conclut le charbon et la matière organique insoluble.

4. Avec le liquide filtré en 3. on fait 250 CC. Dans 100 CC. on dose

le fer, la chaux, la magnésie et l'acide phosphorique, dans 50 CC. l'acide sulfurique, s'il y en a, et dans les 100 derniers CC. on cherche le poids d'alcalis qu'il pourrait y avoir : on opère ici comme cela est indiqué au § 259.

5. On dissout dans de l'acide azotique étendu une nouvelle portion pesée de noir, on étend d'eau, et dans le liquide filtré on dose l'acide chlorhydrique, s'il y a lieu.

§ 273.

Pour doser les carbonates, surtout le carbonate de chaux et la chaux libre dans le noir animal, on fait ordinairement usage dans les fabriques de sucre de la méthode volumétrique de Scheibler.

L'appareil très-ingénieux qui sert dans cette opération est représenté dans la figure 185. 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 CC., 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 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, l'air est chassé dans B et comprimé la vessie K qu'il doit complètement vider et aplatis, et si cela n'arrivait

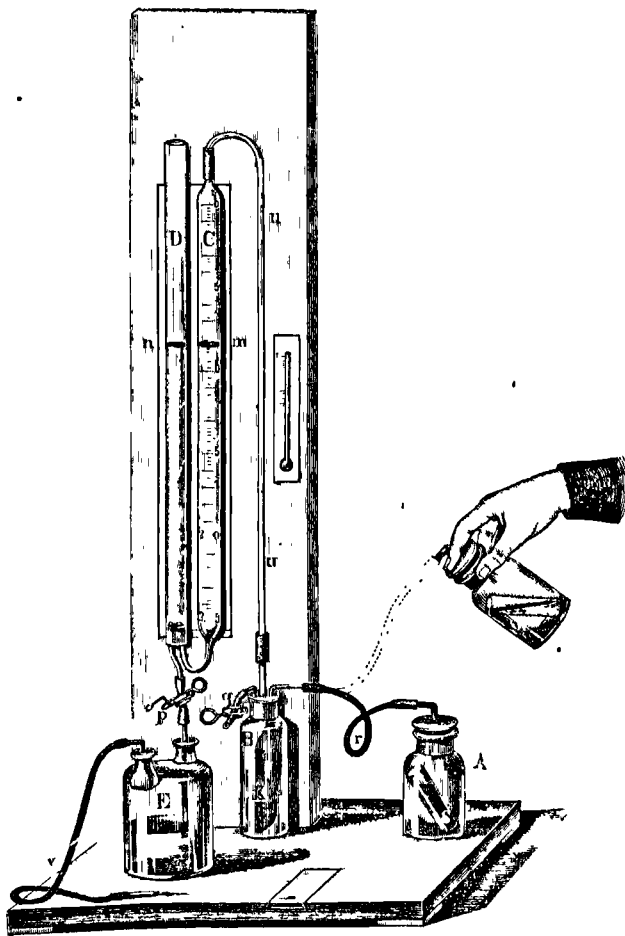


Fig. 183.

pas, (on soufflerait avec précaution par le tube *q*. Si au contraire la vessie *K* était vide avant que le liquide ait atteint 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 un 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 CC. d'acide chlorhydrique de densité 1,12; on l'introduit avec précaution dans le flacon et 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 on observe si la température a varié. Si elle est restée constante les CC. observés donnent le volume d'acide carbonique dégagé. Toutefois, comme une petite quantité de gaz reste dissous dans l'acide chlorhydrique, il y a une correction à faire. Scheibler a déterminé ce qui pouvait rester de gaz dissous dans les 10 CC. d'acide chlorhydrique à la température moyenne et il a trouvé qu'il fallait ajouter 0,8 CC. au volume mesuré directement avant de ramener à 0°, à la pression 760 et à l'état sec (§ 198). Pour 1000 CC. 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 CC. de gaz restés dissous) et celui que donnerait un poids connu de carbonate de chaux pur (du spath d'Islande sec et finement pulvérisé). Supposons, par exemple, que 0^{er},2757 de carbonate de chaux pur contenant 0^{er},120428 d'acide carbonique aient fourni 63,8 CC. de gaz, y compris les 0,8 de correction, et que dans les mêmes conditions 0^{er},2371 de dolomie en aient donné 57,5 CC., y compris aussi les 0,8 de correction, la proportion

$$63,8 : 0,120428 = 57,3 : x$$

fournit $x = 0^{\text{er}},10816$ d'acide carbonique; donc il y en a 45,62 pour 100 dans la dolomie.

Le dosage du carbonate de chaux dans le noir animal se fait de la même manière. On sèche d'abord la matière et on la réduit en poudre aussi fine que possible. Il faut en prendre assez pour n'avoir pas trop

peu d'acide carbonique : en général 5 grammes suffisent. *Scheibler* a donné un poids normal pour son appareil et a calculé des tables pour abrégé les opérations. — Si le noir contient de la chaux libre hydratée, on en humecte un essai pesé avec 10 à 20 gouttes de carbonate d'ammoniaque dans une petite capsule en porcelaine, on évapore à siccité, on chauffe le résidu un peu fort (mais pas jusqu'au rouge) et on introduit, sans rien perdre, le contenu de la capsule dans le flacon à décomposition.

Lorsqu'on opère avec adresse les résultats sont parfaitement concordants et exacts, et en peu de temps on peut faire beaucoup d'essais.

VI. ANALYSE DE L'AIR ATMOSPHÉRIQUE.

§ 274.

Dans les analyses de l'air on ne s'occupe en général que des éléments suivants : oxygène, azote, acide carbonique et vapeur d'eau. Le dosage des autres principes, de l'ammoniaque, des autres gaz, des corps dont on ne rencontre que des traces ne se fait qu'exceptionnellement.

Il ne conviendrait pas au but que je me propose dans cet ouvrage, de décrire toutes les méthodes qui ont été appliquées dans les remarquables travaux de *Brunner*, *Bunsen*, *Dumas* et *Boussingault*, *Regnault* et *Reiset*, ces savants ayant eu surtout en vue de fixer d'une manière rigoureuse la composition exacte de notre atmosphère. On pourra les trouver dans les mémoires originaux ou dans les ouvrages particuliers de chimie, tels que le *Traité d'analyse* de *H. Rose*, II, 853; le remarquable *Traité de chimie* de *Graham-Otto*; le *Dictionnaire de chimie*, de *Liebig*, *Poggendorff* et *Wöhler*, et dans la *Méthode gazométrique*, de *Bunsen*.

Je me bornerai ici à indiquer les procédés qu'on pourra le plus facilement employer pour faire l'analyse de l'air dans un but purement médical ou industriel.

A. DOSAGE DE L'EAU ET DE L'ACIDE CARBONIQUE.

§ 275.

Ce dosage se faisait en général autrefois d'après la méthode indiquée tout d'abord par *Brunner* : au moyen d'un aspirateur on fait passer

assez lentement un volume d'air connu à travers des appareils remplis de substances pouvant absorber et arrêter l'eau et l'acide carbonique et dont l'augmentation de poids faisait connaître la quantité de ces éléments.

La figure 186 représente l'aspirateur, tel que le décrit *Regnault*.

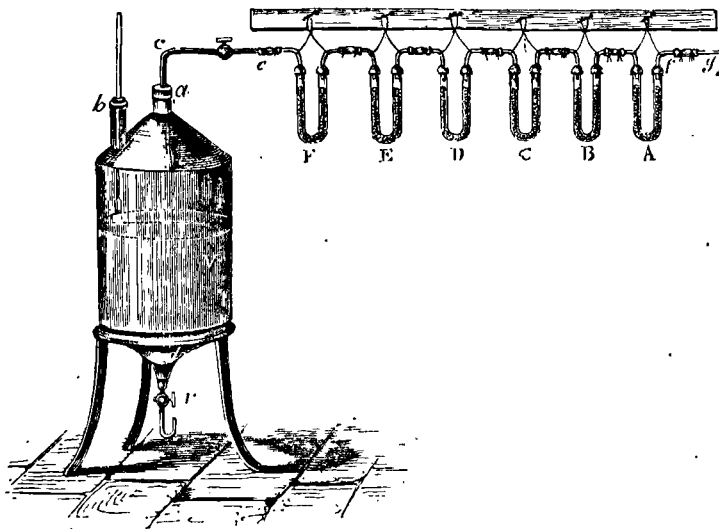


Fig. 186.

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 : l'ouverture *b* par laquelle on verse l'eau est fermée hermétiquement par un bouchon trempé dans de la cire (mieux en caoutchouc) 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 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 verre mouillés avec de l'acide sulfurique concentré. C et D contiennent des

morceaux d'hydrate de chaux 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. Comme la hauteur de la colonne d'eau diminue peu à peu et par conséquent la pression qu'elle produit, il faut de temps en temps ouvrir un peu plus le robinet, afin que l'eau sorte à peu près avec la même vitesse. 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 CC. d'air sec à 0° et à la pression 760 pèsent 1^{er},29566), 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 volumes.

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 faire passer au moins 25 litres d'air et dans la cage de la balance dessécher l'air autant que possible à l'aide d'une grande quantité de

(*) 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), la lessive de potasse n'absorbe pas seulement l'acide carbonique, mais aussi de l'oxygène; du reste H. Rose l'avait déjà signalé. Je préfère, avec Pettenkofer (*Compt. rend. de l'Acad. bavaroise*, 1862), absorber l'eau avec l'acide sulfurique concentré. Je n'ai pas trouvé exact ce qu'annonce Hlasiwetz, savoir : que cet acide arrête de l'acide carbonique. Le chlorure de calcium ne dessèche pas l'air complètement; en outre, suivant Hlasiwetz, l'ozone de l'air en chasse des traces de chlore.

chlorure de calcium et ne faire les pesées qu'après avoir laissé les appareils quelque temps dans cette cage. 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.

Aussi pour mesurer *exactement* l'acide carbonique une des deux méthodes suivantes est bien préférable.

a. Procédé indiqué par *Fr. Mohr*, employé par *H. Gilm* et soumis à des contrôles exacts. Au moyen d'un aspirateur d'au moins 50 litres, disposé comme dans la figure 186, mais muni d'une troisième tubulure portant un manomètre, *Gilm* fait passer l'air à travers un tube de 1 mètre de long et environ 15 millimètres de diamètre. Ce tube est recourbé vers un bout sous un angle de 140 à 150° et se termine à l'autre extrémité par un tube étroit. On le remplit à moitié de fragments de verre et d'eau de baryte parfaitement limpide et on le réunit à l'aspirateur de façon que la partie la plus longue fasse avec l'horizon un angle de 8 à 10°. L'air à analyser arrive par la partie large fermée avec un bouchon à travers lequel passe un tube étroit. Entre l'aspirateur et le tube à absorption sont deux petits ballons remplis aussi d'eau de baryte claire, qui servent de contrôle afin de

s'assurer que tout l'acide carbonique est bien arrêté dans le tube. — Après avoir fait passer lentement 60 litres d'air, on filtre le carbonate de baryte formé dans le tube à absorption, en évitant l'accès de l'air, on lave le précipité d'abord avec de l'eau bouillie saturée de carbonate de baryte, puis avec de l'eau bouillie pure. On dissout avec de l'acide chlorhydrique étendu le carbonate de baryte resté adhérent aux parois du tube et celui qui est sur le filtre, on évapore à siccité, on chauffe légèrement au rouge, on dose le chlore du chlorure de baryum suivant le § 141. b. α . et pour chaque équivalent de chlore on compte 1 équivalent d'acide carbonique. — On pourrait aussi doser la baryte du chlorure en la précipitant avec l'acide sulfurique. —

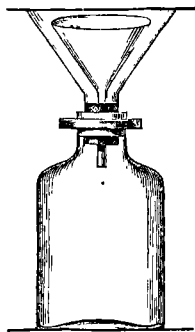


Fig. 187.

Pour filtrer le carbonate de baryte, *Gilm* se servait d'un double entonnoir (*fig. 187*). Le bouchon intérieur outre le trou qui laisse passer l'entonnoir, a des fentes latérales pour que l'air du flacon communique librement avec celui de l'entonnoir extérieur.

Comme ici l'air doit traverser une colonne de liquide avant de passer dans l'aspirateur, un manomètre est nécessaire pour connaître le vrai volume d'air analysé.

Fr. Mohr préfère pour liquide absorbant une dissolution de baryte dans une lessive 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 déjà saturé de carbonate de baryte : *Mohr* ne met pas de fragments de verre dans le tube.

Dans les expériences de *Gilm* les résultats sont parfaitement d'accord. Cette méthode est toutefois entachée d'une cause d'erreur. En filtrant de l'eau de baryte bien claire à travers un filtre en évitant autant que c'est possible l'accès de l'air, en lavant avec de l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne donne pas la moindre réaction de la baryte, versant ensuite de l'acide chlorhydrique sur le filtre et évaporant le liquide qui passe alors, on trouve constamment une petite quantité de chlorure de baryum qui provient d'un peu de baryte que le papier à filtre retient toujours. *A. Müller* avait déjà attiré l'attention sur cette propriété du papier à filtre.

b. Procédé de *Pettenkofer*.

α. Principe et matériaux nécessaires. Ce procédé consiste à faire agir un volume d'air sur une quantité mesurée d'eau de baryte dont on a évalué la force avec une solution d'acide oxalique. On décante ensuite l'eau de baryte 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 de l'eau de baryte contenant 21 grammes d'hydrate cristallisé dans un litre (*); — pour de plus faibles proportions d'acide carbonique, il

(*) L'hydrate de baryte employé pour faire cette liqueur titrée ne doit pas renfermer de traces de soude ou de potasse caustique : la plus petite quantité de ces derniers rendent impossible le titrage en présence du carbonate de baryte, parce que les oxalates neutres alcalins 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 ou 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 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 parfait.

suffit de 7 grammes d'hydrate de baryte par litre. 1 CC. de l'eau la plus forte correspond environ à 3 milligrammes d'acide carbonique et 1 CC. de la plus faible à 1 milligramme. — On conservera l'eau de baryte dans un flacon disposé comme celui représenté à la page 782. Les tubes *b* et *c* seront pleins de fragments de pierre ponce imbibée de potasse, on pourra supprimer le flacon *d*.

Pour titrer l'eau de baryte on prend une dissolution d'acide oxalique contenant par litre 2^{gr},8656 d'acide pur, cristallisé, ni humide, ni effleuri (*). 1 CC. de ce liquide correspond à 1 milligramme d'acide carbonique. Le nombre des centimètres cubes nécessaires pour neutraliser la baryte donnent donc immédiatement les milligrammes d'acide carbonique. — Pour déterminer exactement le rapport entre les deux liquides, on verse 30 CC. d'eau de baryte dans un ballon en verre et avec une burette munie du 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 du 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 de suite 1 CC. ou 1/2 CC. de moins d'acide qu'avant et alors seulement on essaierait avec le papier de curcuma. Deux essais s'accordent toujours à 1/10 de CC. 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).

β. Pratique de l'analyse. On peut procéder de différentes manières.

aa. 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 CC. de l'eau de baryte faible titrée et 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 CC. du liquide limpide avec une pipette, on titre avec l'acide oxalique, on multiplie le volume

tient 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. (Pour la dessiccation, voir la page 103.)

(**) 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.

employé par 1,5 (puisque l'on n'opère que sur 50 CC. des 45 employés primitivement), on retranche ce nombre des CC. d'acide oxalique qui correspondent à 45 CC. 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.

hh. 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 on achève comme en aa. — En général pour obtenir le courant d'air on fera usage d'un aspirateur (page 889) : *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 188 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 munis de bouchons de caoutchouc, de vis, d'index, de façon qu'on pouvait leur donner une position toujours la même. L'inclinaison était telle que le gaz arrivait 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.

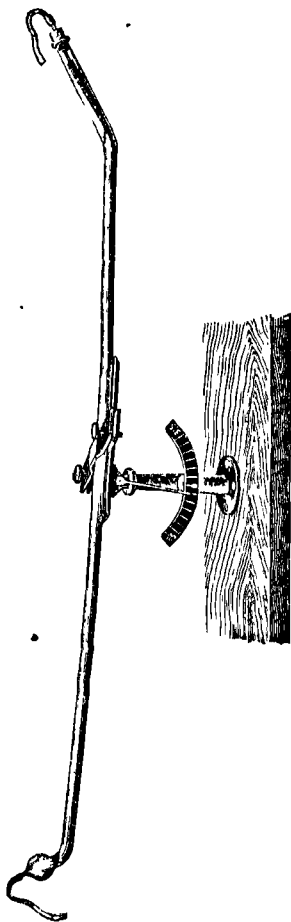


Fig. 188.

B. DOSAGE DE L'OXYGÈNE ET DE L'AZOTE.

§ 276.

Pour les raisons que j'ai données plus haut, je ne choisis parmi les nombreuses méthodes recommandées pour le dosage de l'oxygène que celle de *Liebig*.

Elle repose sur l'observation de *Chevreul* et de *Dobereiner*, que l'acide pyrogallique dans les dissolutions alcalines a un pouvoir absorbant considérable pour l'oxygène.

1. On remplit de l'air à analyser les $\frac{2}{3}$ d'un fort tube gradué de 50 CC. divisé en $\frac{1}{5}$ ou en $\frac{1}{10}$ de CC. Le reste est occupé par du mercure et le tube plonge dans une éprouvette à pied haute et large (fig. 123, page 591).

2. On mesure le volume d'air (§ 12). — Si l'on veut y doser l'acide carbonique, ce qui ne se fera avec une certaine exactitude qu'autant que ce gaz entrera pour quelques centièmes, on sèche d'abord l'air avec une boule de chlorure de calcium (§ 16) et on mesure le volume. — Au moyen d'une pipette à pointe recourbée (fig. 189) on introduit de la lessive de potasse de densité 1,4 (1 partie d'hydrate de potasse sec et 2 parties d'eau) dont le volume sera $\frac{1}{40}$ à $\frac{1}{50}$ du volume de l'air, on répand le liquide alcalin dans tout le tube en l'agitant rapidement dans le sens vertical (page 591) et quand le volume ne diminue plus on le mesure de nouveau. Si l'on a 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.



Fig. 189.

3. Après avoir enlevé l'acide carbonique, on introduit dans le tube avec une autre pipette semblable à la première une dissolution d'acide pyrogallique faite avec 1 gramme d'acide (*) et 5 à 6 CC. d'eau, et on en fait passer un volume égal à la moitié de celui de la potasse. On agit comme en opérant pour l'acide carbonique, et quand il n'y a plus de diminution de volume on fait la lecture.

4. Quand la dissolution d'acide pyrogallique se mélange à la lessive de potasse, celle-ci est plus 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

(*) Voir la préparation très-commode de l'acide pyrogallique donnée par *Liebig*.

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, la lecture du volume n'est pas tout à fait exacte. Dans des analyses comparatives on peut faire disparaître l'influence de cette cause d'irrégularité en opérant sur des volumes à peu près égaux (*).

6. Malgré tout, les résultats de cette méthode laissent peu à désirer. Dans onze analyses faites par *Liebig*, les valeurs trouvées pour l'oxygène sont comprises entre 20,75 et 21,03. Ces nombres indiquent les résultats bruts, sans aucune correction.

(*) Nous avons déjà dit à la page 696 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. En opérant de cette façon on évite la cause d'erreur signalée au n° 5.

TROISIÈME PARTIE

EXERCICES ANALYTIQUES

J'indique dans ce qui suit 52 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. L'ordre de succession des exemples n'est pas le même ici que dans l'édition précédente de cet ouvrage : dans cette dernière je commençais par des analyses en poids et ensuite j'indiquais toute une série d'analyses volumétriques. Plus tard je fis bien encore commencer par les premières, mais j'intercalai bientôt entre elles des analyses par les liqueurs titrées. 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 miné-

raux 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 importants, 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 qu'ils ne soient bien pénétrés des connaissances générales de la chimie et surtout aussi avant qu'ils n'aient acquis une certaine habitude dans la pratique des analyses. De pareilles prétentions dans la science n'ont souvent que des suites lâcheuses, 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 additionné d'acide azotique. On étendra les acides d'un peu d'eau.

On fait la dissolution dans un vase à précipité, fermé par un verre de montre. — Quand elle est complète et qu'on reconnaît à la couleur que tout le fer est à l'état de peroxyde (autrement on ajouterait encore un peu d'acide azotique), on lave le verre de montre, on étend d'eau, 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. 1. a.). Après la pesée on dissout l'oxyde de fer en faisant digérer avec de l'acide chlorhydrique fumant, 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 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 toute :

Verre de montre + fer. . .	10,3192
" vide . . .	9,9750
	0,3442
Creuset + oxyde de fer + silice + cendres du filtre. . .	17,0705
Creuset vide.	16,5761
	0,4942
Cendres du grand filtre.	0,0008
	0,4934
Peroxyde de fer + silice,	0,4934
Creuset + silice + cendres des deux filtres.	16,5809
Creuset vide.	16,5761
	0,0048
Cendres des filtres.	0,0014
	0,0054
Silice.	0,0054
0,4934 — 0,0054 = 0,4900 peroxyde de fer =	
0,545 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 l'eau en ajoutant un peu d'acide acétique, et on opère suivant le § 116. 1. a.

b. On pèse environ 1 gramme et on opère exactement suivant le § 116. 6. (modification de *Dulck* à la méthode de *Berzelius*).

PbO. . . .	111,50	58,84
Ā. . . .	51,00	26,91
3aq. . . .	27,00	14,25
	189,50	99,00

3. Acide arsénieux.

Dans un ballon en verre de moyenne grandeur et fermant à l'émeri, on dissout au bain-marie à une douce chaleur environ 0^{gr},2 d'acide arsénieux pur en petits grains, en faisant digérer avec un peu de lessive de soude, on étend avec un peu d'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique en léger excès et on remplit le flacon presque complètement avec une dissolution limpide d'acide sulfhydrique. On ferme et on agite. Si l'acide sulfhydrique domine, la précipitation est complète, autrement on fait passer un courant de gaz sulfhydrique jusqu'à excès et on achève comme au § 127. 5.

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, on en pèse à peu près 2 grammes, on les dissout dans l'eau et on dose l'alumine suivant le § 105. a.

KO.	47,11	9,93
Al ² O ³	51,50	10,85
4SO ³	160,00	33,71
24HO.	216,00	45,51
	<u>474,61</u>		<u>100,00</u>

5. Bichromate de potasse.

Dosage du chrome. On fond du bichromate pur à une douce chaleur, on en pèse de 0^{gr},4 à 0^{gr},6; on dissout dans l'eau, on réduit par l'acide chlorhydrique et l'alcool et on opère exactement suivant le § 130. I. a. z.

KO.	47,11	31,92
2CrO ³	100,48	68,08
	<u>147,59</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 577), on en dissout 0^{gr},4 et on dose le chlore suivant le § 141. I. a.

Na.	25,00	59,54
Cl.	55,46	60,66

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 et on dose la chaux suivant le § 103. 2. b. α.

b. *Dosage de l'acide carbonique.* On le dosera dans 0^{gr},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 le bain d'air, dont les parois sont percées d'un trou (fig. 56, page 55) et on opère suivant le § 29. 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. 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.

(*) 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 remplaçant le tube horizontalement, on enlève la baguette et, si c'est nécessaire, on nettoie les tubes avec une barbe de plume.

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) 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. 1. a. z.

CuO	59,70	51,85
SO ^s	40,00	52,08
HO	9,00	7,22
4Aq	56,00	28,87
	124,70		100,00

9. Phosphate de soude cristallisé.

a. *Dosage de l'eau de cristallisation.* On chauffe lentement et modérément environ 1 gramme dans un creuset en platine; on commence avec le bain-marie, puis on continue au bain d'air et on achève sur la lampe, sans atteindre cependant le rouge visible: on a ainsi l'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^{er},5 à 2^{er},0 de phosphate de soude.

β. Suivant le § 134. c. en prenant environ 1 gramme de sel.

γ. Suivant le § 134. b. β. avec environ 0^{er},2 de phosphate.

Je recommande de faire ces trois opérations, parce que ces trois méthodes sont fréquemment employées.

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 § 69. b. et § 98. 3.

PhO ^s	71,00	19,83
2NaO	62,00	17,52
HO	9,00	2,51
24Aq	216,00	60,54
	558,00		100,00

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 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).

De cette façon on détermine le chlore par différence. On peut le doser directement suivant le § 141. II. b.

Ag	107,97	75,28
Cl	35,46	24,72
	145,43	100,00

11. Cinabre.

On pulvérise et on sèche à 100°.

a. *Dosage du soufre.* Dans un petit ballon on met 0^{gr},5 avec de l'acide chlorhydrique concentré, on ajoute de temps en temps du chlorate de potasse par portions, on laisse digérer assez longtemps à une douce chaleur et on opère d'après la page 414. β. — Ou bien on traite 0^{gr},5 à 1^{er},0 par la méthode de *Beudant, Rivot et Daguin* (page 415). La lessive de potasse sera concentrée (1 partie d'hydrate de potasse exempt d'acide sulfurique et 3 parties d'eau) : il n'est pas nécessaire de faire d'abord bouillir le cinabre avec la lessive alcaline : on amènera le chlore en courant lent dans le liquide chaud. On acidule le liquide alcalin, on chauffe jusqu'à ce qu'on ait fait disparaître l'odeur de chlore et on précipite par le chlorure de baryum.

b. *Dosage du mercure.* On dissout 0^{gr},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 chlorure et d'amidure de mercure qui s'est formé et on traite suivant le § 118. 3. la solution qui maintenant n'a plus du tout l'odeur du chlore.

Hg	100,00	86,21
S	16,00	13,79
	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 suivant le § 35. a. a.
 b. Dosage de l'acide sulfurique et de la chaux (§ 132. II. b. a.).

CaO	28	52,56
SO ³	40	46,51
2Aq	18	20,93
	86	100,00

C. SÉPARATION DE DEUX BASES ET DE DEUX ACIDES ET DOSAGES
 PAR DES LIQUEURS TITRÉES.

15. Séparation du fer d'avec le manganèse.

On dissout dans l'acide chlorhydrique environ 0^{gr},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 on opère la séparation avec l'acétate de soude, § 160 (79). Le dosage du manganèse se fait suivant le § 109. 1. a.

14. Dosage volumétrique du fer avec la solution
 de caméléon.

a. Fixation du titre du caméléon.

- α. Avec le fer métallique (fil fin de clavecin), dont on dissout environ 0^{gr},2 dans de l'acide sulfurique étendu (page 221).
 β. Avec l'acide oxalique, dont on prendra de 0^{gr},2 à 0^{gr},5 exactement pesés, si l'on ne veut pas faire usage d'une dissolution d'une richesse connue (page 224).

b. Dosage du protoxyde de fer dans le sulfate double de fer et d'ammoniaque.

- α. Dans une dissolution acidulée avec de l'acide sulfurique (p. 226. β.)
 β. Dans une dissolution acidulée avec de l'acide chlorhydrique (p. 422 et 423).

FeO	56	18,37
AzH ⁴	26	15,26
2SO ³	80	40,82
6Aq	54	27,55
	196	100,00

c. Dosage du fer dans un minerai de manganèse.

On chauffe environ 5 grammes de peroxyde de manganèse en poudre fine, séché à 100°, avec de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à dis-

solution complète, on étend d'eau, on filtre, on donne à la solution un volume de 500 CC. et on mélange en agitant. Dans 100 CC. on dose le fer suivant la page 784 « troisième méthode. »

15. Dosage volumétrique du fer avec le protochlorure d'étain, ou avec l'iodure de potassium et l'hyposulfite de soude.

a. Dans 50 CC. de la solution de peroxyde de manganèse préparée plus haut, 14. c., on dose le fer suivant la page 782 « première méthode. »

b. Dans 50 CC. de la même solution on dose le fer suivant la p. 785 « deuxième méthode. »

16. Dosage de l'acide azotique dans le salpêtre.

On chauffe du salpêtre pur, mais sans le fondre, et on l'enferme dans un tube sec bien fermé.

Dans 0^{er},2 à 0^{er},3 on dose l'acide azotique suivant la page 425. β.

KO	47,11	46,59
AzO ^s	54,00	53,41
	101,11		100,00

17. Séparation de la magnésie d'avec la soude.

On pèse environ 0^{er},5 de magnésie pure, récemment calcinée (et qu'on obtient facilement par la décomposition de l'oxalate de magnésie au rouge) et 0^{er},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'ammoniaque, p. 443 (21). Il n'est pas nécessaire d'ajouter du chlorhydrate d'ammoniaque, parce qu'il y a déjà un chlorure. On séparera l'acide phosphorique par l'acétate de plomb. On pèsera la soude à l'état de chlorure.

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^{er},5, on chauffe dans un creuset de platine, d'abord à une douce chaleur, puis peu à peu jusqu'au rouge faible. On traite le résidu charbonneux, d'abord par de l'eau, puis par de l'acide chlorhydrique étendu, on évapore le liquide acide dans une capsule en platine

pesée et on pèse ensemble les chlorures (§ 97. 5). On sépare par le chlorure de platine § 152 (1), et d'après le résultat on calcule la potasse et la soude que renferme le sel de Seignette.

KO	47,11	16,70
NaO	51,00	10,99
C ^s H ⁴ O ¹⁰ . . .	152,00	46,79
8Aq	72,00	25,52
	282,11	100,00

19. Dosage volumétrique du chlore dans les chlorures.

- a. Préparation et essai de la liqueur d'argent (§ 111. I. b. a.).
- 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. Pour le calcul, voir § 200. a. β.

20. Séparation du zinc d'avec le cadmium.

On pèse à peu près 0^r,4 d'oxyde de cadmium et autant d'oxyde de zinc pur, tous deux ayant été préalablement calcinés, on dissout dans l'acide chlorhydrique et on fait la séparation suivant le § 162 (125).

21. Acidimétrie.

- a. Préparer l'acide sulfurique normal, l'acide chlorhydrique normal et la soude normale (§ 215. aa.).
- b. Essayer l'acide sulfurique normal avec le carbonate de soude pur et l'acide chlorhydrique normal avec le spath calcaire (§ 215. bb.).
- c. Richesse d'un acide chlorhydrique d'après sa densité (page 679 et 709).
- d. Dosage du même acide par les liqueurs titrées (§ 215. cc.).
- e. Essayer avec les liqueurs titrées la richesse d'un vinaigre coloré (emploi des papiers réactifs).
- f. Préparer une dissolution de cuivre ammoniacale (§ 216), en fixer le titre avec l'acide sulfurique normal, l'employer pour essayer le même acide qu'en c. et d., et aussi en y ajoutant du sulfate neutre de zinc en proportion quelconque.

22. Alcalimétrie.

- a. Préparation de l'acide d'épreuve d'après *Descroizilles* et *Guy-Lussac* (§ 219).

- b. Essai d'une potasse du commerce, desséchée au rouge faible.
 α. Suivant *Descroizilles et Gay-Lussac* (§ 219).
 β. Suivant *Mohr* (§ 220).

25. Dosage de l'ammoniacque.

On traite environ 0^{gr},8 de sel ammoniac suivant le § 99. 3. a.

AzH ³ . . .	18,00	. . .	33,67	AzH ³ . . .	17,00	. . .	51,80
Cl . . .	55,46	. . .	66,55	HCl . . .	56,46	. . .	68,20
	<u>55,46</u>		<u>100,00</u>		<u>55,46</u>		<u>100,00</u>

24. Séparation de l'iode d'avec le chlore.

On dissout 0^{gr},5 d'iode de potassium pur et environ 2 à 5 grammes de chlorure de sodium pur dans 250 CC. et on dose l'iode et le chlore :

- a. Dans 50 CC. suivant le § 169. 2. b. (248). Calcul comme au § 200. c.
 b. Dans 50 CC. suivant le § 169. 2. c. (249).
 c. Dans 10 CC. suivant le § 169. 2. d. (250).

D. ANALYSE DES ALLIAGES, DES MINÉRAUX, DES PRODUITS INDUSTRIELS
 PAR DES PESÉES OU PAR DES LIQUEURS TITRÉES.

25. Analyse du laiton.

On sait que le laiton renferme de 25 à 35 pour 100 de zinc et 65 à 75 pour 100 de cuivre. En outre il contient généralement de petites quantités d'étain, de plomb et parfois des traces de fer.

On en dissout 2 grammes 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 d'eau davantage et on sépare par filtration le peu d'oxyde d'étain qui pourrait rester non dissous (§ 126. 1. a.).

Au liquide filtré ou à la solution elle-même, si la proportion d'étain est trop faible, on ajoute environ 20 CC. d'acide sulfurique étendu, on évapore à siccité au bain-marie, on verse 50 CC. d'eau et on chauffe. S'il reste un résidu insoluble (sulfate de plomb), on le sépare par filtration et on le dose suivant le § 116. 3. Dans le liquide on opère la séparation du cuivre et du zinc par l'hyposulfite de soude, § 162. (127). S'il y avait du fer en quantité appréciable, on le chercherait dans l'oxyde de zinc pesé (§ 160).

26. Analyse de la soudure des plombiers (Étain et plomb).

Dans un petit ballon on traite par l'acide azotique ordinaire environ 1^{er},5 de l'alliage coupé en petits morceaux et on opère pour séparer et doser l'étain suivant le § 164. (168).

Le liquide filtré étant recueilli dans une capsule en porcelaine, on l'additionne d'acide sulfurique pur et étendu, on chasse l'acide azotique par évaporation au bain-marie et on traite le sulfate de plomb obtenu suivant le § 116. 3. Si l'alliage contient d'autres métaux on les trouve dans le liquide séparé par filtration d'avec le sulfate de plomb et que l'on traite par l'acide sulfhydrique et le sulphydrate d'ammoniaque. — Il peut y avoir aussi dans l'oxyde d'étain de petites quantités de fer ou de cuivre. On essaye donc en fondant avec du carbonate de soude et du soufre (page 510. β.).

27. Analyse d'une dolomie.

Suivant le § 237.

28. Analyse d'un feldspath.

a. Désagrégation par le carbonate de soude (§ 140. II. b.), séparation de la silice, précipitation de l'alumine avec des traces de fer par l'ammoniaque suivant le § 161. 4. (114), précipitation de la baryte dans le liquide filtré par l'acide sulfurique un peu étendu, puis de la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, § 154. (28). Enfin séparation de l'alumine d'avec la petite quantité d'oxyde de fer qui y est souvent mélangé suivant le § 160.

b. Désagrégation par l'acide fluorhydrique, page 572. aa. (prendre de préférence la méthode de *Mitscherlich*) ou page 575. bb. Après avoir enlevé le sulfate de baryte, on évapore après addition d'un peu d'acide sulfurique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide fluorhydrique, on reprend le résidu par l'eau, on ajoute du chlorure de baryum avec précaution tant qu'il se forme un précipité, puis, sans filtrer, du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque. On laisse reposer à froid, on filtre, on évapore le liquide à siccité, on calcine le résidu au rouge pour chasser les sels ammoniacaux, on dissout dans l'eau, on ajoute de nouveau un peu d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque pour précipiter le reste de baryte, et enfin on dose la potasse suivant le § 97. 3. S'il y avait aussi de la soude, on séparerait les alcalis suivant le § 152. (1)

29. Analyse d'une calamine ou d'un minerai de zinc siliceux

Suivant le § 247.

a. Analyse complète.

b. Dosage volumétrique du zinc suivant le § 248. 1.

30. Analyse d'une galène.

a. Dosage du soufre, du plomb, du fer, etc. suivant le § 245.

b. Dosage de l'argent dans une galène suivant le § 246.

31. Essai d'un chlorure de chaux (§ 225).

a. Suivant *Penot* (page 745).

b. Suivant *Bunsen* (page 748).

Il faudra faire suivant le § 146. 3. (page 596) les dissolutions et le dosage de l'iode éliminé.

32. Essai d'un manganèse (§ 229).

a. Suivant *Fresenius et Will* (page 751).

b. Suivant *Bunsen* (page 754).

c. Avec le fer (page 754).

33. Analyse de la poudre à tirer.

Suivant le § 234.

34. Analyse d'une argile (§ 236).

a. Analyse mécanique, page 767.

b. Analyse chimique, page 769.

35. Analyse d'une soude brute.

Suivant le § 224.

36. Analyse du kupfernickel naturel,

Suivant le § 243.

37. Dosage du chrome dans le fer chromé.

Suivant le § 211.

38. Analyse d'une eau minérale.

Suivant les §§ 206 à 213. — Ce travail sera surtout utile si l'on recherche même les éléments qui ne sont qu'en petites quantités.

39. Analyse d'une cendre végétale.

Suivant les §§ 255 à 262.

40. Analyse d'un sol forestier ou agraire.

Suivant les §§ 263 à 266.

41. Dosage du sucre dans un fruit, dans du miel, du lait, ou autre substance sucrée.

Suivant le § 250. 1.

42. Dosage du tannin dans une matière propre au tannage.

Suivant les §§ 252 à 254.

E. MESURE DE LA SOLUBILITÉ DES SELS.

43. 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 jaugé, 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 CC. de liquide, on laisse refroidir et on pèse. On remplit ensuite le ballon d'eau jus-

qu'au trait de jauge et dans une portion mesurée du liquide ayant tout dissous, on dose le sel en évaporant dans une capsule en 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 jusqu'à la température choisie et on opère comme en a. avec le liquide.

100 parties d'eau à 109°,7	dissolvent	40,55	de sel marin.
100	»	14°	» 35,87 »

44. Solubilité du gypse.

a. A 100°.

b. A 12°

On fait digérer du sulfate de chaux pur avec de l'eau en agitant fréquemment et à la fin on chauffe à 40 ou 50° (température à laquelle il se dissout en plus grande quantité). On décante le liquide clair avec un peu du dépôt dans deux ballons différents, et pendant quelque temps on en porte un à l'ébullition, tandis qu'on laisse refroidir l'autre en agitant souvent et on l'abandonne assez longtemps à 12°. On filtre et on dose le gypse dissous en évaporant à siccité et en chauffant le résidu au rouge.

100 parties d'eau à 100°	dissolvent	0,217	de gypse anhydre.
100	»	12°	» 0,233 »

F. DÉTERMINATION DE LA SOLUBILITÉ DES GAZ DANS LES LIQUIDES ET ANALYSE DES MÉLANGES GAZEUX.

45. Chercher le coefficient de solubilité de l'acide sulfureux.

Voir § 131. 2 et aussi *Méthode volumétrique de Bunsen.*

46. Analyse de l'air atmosphérique.

Suivant le § 274 — § 276.

G. ANALYSES ÉLÉMENTAIRES ORGANIQUES, DÉTERMINATION DE L'ÉQUIVALENT DES SUBSTANCES ORGANIQUES, ET ANALYSE DANS LESQUELLES ON APPLIQUE LA MÉTHODE DES ANALYSES ÉLÉMENTAIRES ORGANIQUES.

47. 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).

8C	48	52
6H	6	4
12O	96	64
	150	100

48. Dosage de l'azote dans le ferrocyanure de potassium cristallisé.

On broie les cristaux parfaitement purs, on dessèche la poudre sous l'exsiccateur (§ 27), on dose l'azote suivant les §§ 186 et 187.

(La formule indique 19,87 pour 100 d'azote.)

49. Analyse de l'acide urique (ou de toute autre substance organique pure contenant de l'oxygène, de l'hydrogène, du carbone et de l'azote).

On sèche l'acide urique à 100°.

a. Dosage du carbone et de l'hydrogène (§ 183).

b. Dosage de l'azote.

α. Suivant les §§ 186 et 187.

β. Suivant *Dumas* (§ 185).

5C	30	55,71
2Az	28	33,35
2H	2	2,58
3O	24	28,58
	100	100,00

50. Analyse d'un guano.

Suivant le § 269.

51. Analyse d'une houille.

a. Dosage de l'eau par dessiccation à 110° (§ 29).

b. Dosage des cendres en brûlant un essai dans un creuset de platine incliné.

c. Dosage du carbone et de l'hydrogène en brûlant avec le chromate de plomb (§ 188 et § 176), — ou, avec un charbon peu sulfuré, suivant le § 178. b. en adaptant à l'appareil un petit tube plein de bioxyde de plomb (page 607).

d. Dosage de l'azote suivant les §§ 186 et 187.

e. Dosage du soufre :

α. D'après la méthode de *Liebig* (page 607).

β. D'après la méthode de *Carius* (page 611).

52. Analyse de l'éther ordinaire.

On le déshydrate complètement avec du chlorure de calcium fondu et on l'analyse aussitôt après la rectification. Opérer suivant le § 180.

8C.	48 . . .	64,87
10H.	10 . . .	15,51
2O.	16 . . .	21,62
	74	100,00

53. 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.

54. Analyse et équivalent d'une base organique.

Analyse de la base et du sel double de platine. Calcul § 203. 3.

55. Détermination du poids spécifique de la vapeur de camphre.

Expérience suivant le § 194, calcul du § 204.

56. Analyse complète d'une fonte.

Suivant le § 249.

APPENDICE

I

DOCUMENTS ANALYTIQUES

1. Influence de l'eau sur les vases en verre ou en porcelaine pendant l'évaporation (au § 41, page 72).

Un grand ballon fut rempli d'eau distillée avec précaution dans un alambic en cuivre dont le serpentín était en étain. Cette eau servit pour toutes les expériences du n° 1.

a. 500 CC. évaporés avec précaution dans une capsule en platine laissèrent un résidu chauffé au rouge du poids de $0^{\text{sr}},0005 = 0,0017$ pour mille.

b. 600 CC. 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 CC. d'eau distillée. Après avoir évaporé à siccité et chauffé au rouge le résidu, celui-ci pesait. $0^{\text{sr}},0104$
en en retranchant le résidu appartenant à l'eau distillée,
elle-même. $0^{\text{sr}},0012$

la différence représentant la matière enlevée au verre est. $0^{\text{sr}},0092$
ou = 0,0155 pour mille.

Dans d'autres expériences faites de la même manière, 500 CC. laissèrent pour résidu deux fois $0^{\text{sr}},0049$, une fois $0^{\text{sr}},0057$: ce qui fait en moyenne, sur 600 CC. $0^{\text{sr}},0090$
et en retranchant. $0^{\text{sr}},0012$

 $0^{\text{sr}},0078$

soit 0,015 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 CC. 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
	<hr/>
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, p. 72).

A l'eau distillée préparée 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. 500 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, tandis que la porcelaine se comporte de même avec l'eau et l'acide chlorhydrique étendu. On voit par là que l'action de l'eau sur le verre se porte sur les silicates basiques solubles.

3. Influence de la solution de sel ammoniac sur le verre ou la porcelaine, pendant l'évaporation (§ 41, page 72).

On fit dissoudre 1/10 de sel ammoniac dans l'eau distillée de 1, et on filtra.

a. 500 CC. évaporés dans une capsule en platine laissent 0^{sr},006 de résidu fixe.

b. 500 CC. 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. 500 CC. 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, page 72).

A l'eau distillée en 1, on ajoute 1/10 de carbonate de soude pur cristallisé.

a. 500 CC. saturés d'acide chlorhydrique et évaporés à siccité dans

un vase de platine, etc., donnent $0^{\text{sr}},0026$ d'acide silicique = $0^{\text{sr}},0087$ pour mille.

b. 500 CC. 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., $0^{\text{sr}},1576$, et en retranchant les $0^{\text{sr}},0026$ obtenus en a., il reste $0^{\text{sr}},155$, soit $0,450$ pour mille.

c. 300 CC. traités comme en b. mais dans de la porcelaine donnèrent $0,0099$ et en retranchant les $0^{\text{sr}},0026$ il reste $0,0073 = 0,0243$ pour mille.

Par conséquent le verre est fortement attaqué par la solution de carbonate de soude bouillante et la porcelaine l'est encore davantage.

5. Eau distillée dans les vases en verre (§ 56. 1.)

$42^{\text{sr}},41$ 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 $\frac{1}{25561}$.

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 essai fut répété en ajoutant un peu d'acide sulfurique concentré et pur : le liquide filtré évaporé dans le platine laissa un résidu net de sulfate de potasse fixe.

c. 7. Action de la chaleur et de l'air sur le chlorure de potassium (§ 68. c.).

$0^{\text{sr}},9727$ de chlorure de potassium pur chauffés au rouge (mais non fondus) perdirent $0^{\text{sr}},0007$, 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 $0^{\text{sr}},0009$, — 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 de l'acide chlorhydrique libre.

α. Pendant 6 jours et en agitant fréquemment, on laissa digérer à 15° ou 20° dans un flacon fermé et bouché à l'émeri $97,5$ 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 12085 parties d'alcool à 97°.

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 mesuré 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 5775 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 1055 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 1855 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^{gr},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^{gr},0061 de plus.

11. Expériences avec le nitrate de soude (§ 69. b.).

a. 4^{gr},5479 d'azotate de soude pur fondu, abandonnés 24 heures à l'air (en avril par un beau temps) augmentèrent de 0^{gr},0006.

b. 4^{gr},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^{gr},5505. — On chauffa de nouveau à fusion complète, le poids fut alors

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 de l'acide sulfurique, augmentèrent de 0^{sr},0009 après une exposition à l'air (un peu humide) pendant 3/4 d'heures.

13. Action de la chaleur rouge sur le chlorure de sodium seul ou mélangé à du sel ammoniac (§ 69. c.).

4^{sr},5281 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 4,3554. En chauffant au rouge encore pendant 2 minutes, le poids fut de 4,3514. — En maintenant quelque temps au rouge, on trouva 4,5275. — En maintenant 2 minutes au rouge blanc (on voyait se dégager des vapeurs blanches), le sel pesait 4^{sr},5249.

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 était 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 poids 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 : 99,77) : 1/4 de plus encore à la température du bain-marie le poids fut de 0,5607 (100 : 99,69).

16. Solubilité du chlorure double de platine et d'ammoniaque dans l'alcool (§ 70. b.).

a. En l'absence de l'acide chlorhydrique libre.

α. Du chlorure double de platine et d'ammoniaque 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},5 du liquide filtré tout à fait incolore, évaporés dans une capsule en platine, laissèrent après calcination un résidu de platine pesant 0^{gr},0012, correspondant à 0,0028 de sel double. — 1 partie de celui-ci se dissout donc dans 26555 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},0564 de platine — 0,08272 de sel double : donc 1 partie de sel exige seulement 665 parties d'alcool à 55°.

b. En présence de l'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},1159 de sel double. Donc 672 parties d'alcool acidulé d'acide chlorhydrique dissolvent 1 partie de sel double de platine et d'ammoniaque.

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 16° 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 du sel se dissout dans 14157 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 15421 parties d'eau bouillante.

18. Solubilité du carbonate de baryte dans l'eau qui contient de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque (§ 71. b.).

Une dissolution de chlorure de baryum chimiquement pur fut addi-

tionnée d'un excès de carbonate d'ammoniaque 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 141000 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 de suite par l'acide sulfurique: avec la dissolution de gypse le trouble ne fut apparent qu'au bout de 1 à 2 heures et il y eut un précipité formé en laissant reposer assez longtemps. 84^{gr},82 du liquide laissèrent un résidu de 0^{gr},0225 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^{gr},82 abandonnèrent 0,0250. — 1 partie de sel était dissous dans 5592 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^{gr},82 du liquide abandonnèrent 0^{gr},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^{gr},82 du liquide filtré refroidi à 12° donnèrent 0^{gr},1522 de résidu. Rapport 1 : 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^{gr},82 du

liquide abandonnèrent $0^{\text{sr}},0125$ de sulfate de strontiane: donc 1 partie de $\text{SrO},\text{SO}^{\text{s}}$ se dissout dans 6895 parties d'eau.

b. A 100° C. — $84^{\text{sr}},82$ d'une dissolution préparée en faisant bouillir avec de l'eau du sulfate de strontiane récemment précipité donnèrent $0^{\text{sr}},0088$ de résidu: donc 1 partie de $\text{SrO},\text{SO}^{\text{s}}$ 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. $84^{\text{sr}},82$ d'une solution préparée par une digestion de trois jours laissèrent $0^{\text{sr}},0077$ de $\text{SrO},\text{SO}^{\text{s}}$.

b. $42^{\text{sr}},41$ d'une solution préparée par une digestion de quatre jours donnèrent $0^{\text{sr}},0056$ de $\text{SrO},\text{SO}^{\text{s}}$.

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 on abandonna pendant 15 jours. $84^{\text{sr}},82$ du liquide filtré fournirent $0^{\text{sr}},0066$ de résidu.

Suivant	a.	1	partie	de	$\text{SrO},\text{SO}^{\text{s}}$	se	dissout	dans.	11016	parties
»	b.	»	»	»	»	»	»	»	11780	»
»	c.	»	»	»	»	»	»	»	12791	»
								Moyenne .	11862	»

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 $0^{\text{sr}},5451$ de résidu, donc 1 partie de sel pour 435 parties de liquide. Dans une seconde expérience le rapport fut 1 : 420 : en moyenne 1 : 432.

b. On fit digérer pendant 2 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 0,2104 : donc en moyenne 1 partie de sulfate de strontiane se dissout dans 474 parties d'acide chlorhydrique à 8,7 pour 100.

c. On fit digérer pendant 2 jours avec de l'acide acétique à 15,6 pour 100. 100 grammes 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 pendant plusieurs jours à froid et en agitant du $\text{SrO},\text{CO}^{\text{s}}$ parfaitement lavé, récemment précipité, 84,820 parties du liquide filtré

donnèrent par évaporation un résidu calciné pesant 0,0047. 1 partie du sel se dissout donc dans 18045 parties d'eau.

25. Solubilité du carbonate de strontiane dans l'eau renfermant de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque (§ 72. b.).

Une portion du carbonate d'ammoniaque du n° 24 fut mis en digestion comme au n° 24 avec le liquide en question. 84^{sr},82 du liquide donnèrent un résidu de 0^{sr},0015 de SrO,CO²: donc 1 partie du sel exige 56545 parties de liquide alcalin.

Si l'on précipite une solution de chlorure de strontiane par le carbonate d'ammoniaque 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 et dans l'eau bouillante (§ 73. b.).

a. Une solution préparée à chaud comme au n° 26. b. fut abandonnée pendant un mois en digestion à froid avec le précipité non dissous: on agitait de temps en temps. 84^{sr},82 de liquide donnèrent 0^{sr},0080 CaO,CO². 1 partie du sel se dissout dans 10601 parties d'eau.

b. On fit bouillir longtemps avec de l'eau distillée du CaO,CO² récemment précipité. 42^{sr},41 de la solution donnèrent 0^{sr},0048 de CaO,CO² chauffé au rouge faible. Donc 1 partie de CaO,CO² exige 8854 parties d'eau bouillante.

27. Solubilité de CaO,CO² dans l'eau qui contient de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque (§ 73. b.).

Une dissolution pure et étendue de chlorure de calcium fut précipitée par le carbonate d'ammoniaque et l'ammoniaque: on laissa reposer 24 heures, puis on filtra. 84^{sr},82 abandonnèrent 0^{sr},0013 de CaO,CO². Donc 1 partie de sel s'est dissoute dans 65246 parties du liquide.

28. Effet de la calcination de CaO,CO² dans un creuset de platine (§ 73. b.).

0^{sr},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 *Berzelius*. Le creuset petit et léger était ouvert et incliné. Le résidu pesa: au bout de 1/4 d'heure 0,6482, — au bout d'une demi-heure 0,6256, — après une 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 50 pour 100). Ainsi tout l'acide carbonique était loin d'être chassé.

29. 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'ammoniaque : on trouva 1,2461 gr. d'oxalate de chaux, après dessiccation jusqu'à poids constant sur un filtre séché à 100°. Si on calcule d'après la formule $\text{CaO}, \text{C}^2\text{O}^3 + \text{Aq}$, le poids trouvé contient 0,4772 CaO = 56,07 pour 100 dans le carbonate de chaux. Le calcul donne 56 pour 100.

30. Action de l'air et de la chaleur rouge sur le sulfate de magnésic (§ 71. a.).

0^{sr},8155 de sulfate de magnésic anhydre tout à fait pur, augmentèrent en 1/2 heure de 0^{sr},004 dans un creuset couvert et par une belle journée du mois de juin; — en 12 heures l'augmentation de poids fut de 0^{sr},067. — Dans un creuset ouvert on ne put pas faire l'expérience exactement parce que l'accroissement de poids était en quelque sorte continu.

0^{sr},8155 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^{sr},0075. Dans ce cas la dissolution aqueuse du résidu n'est pas limpide. — Environ 0^{sr},2 de sulfate de magnésic 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 ammoniac-magnésien (§ 74. b.).

a. On fit digérer pendant 24 heures dans de l'eau et en agitant fréquemment du phosphate ammoniac-magnésien récemment précipité et complètement lavé avec de l'eau.

84^{sr},42 du liquide filtré donnèrent. 0^{sr},0047
de pyrophosphate de magnésic.

b. Le même précipité fut traité de même pendant trois fois 24 heures.

84^{sr},82 du liquide fournirent. 0^{sr},0045

Moyenne. 0^{sr},0045

ce qui correspond à 0,00552 de sel double anhydre. Par conséquent 1 partie de celui-ci se dissout dans 15295 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.

32. Solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien dans l'eau ammoniacale (§ 74. b.).

a. Du phosphate basique ammoniaco-magnésien pur fut dissous dans le moins d'acide azotique possible, on ajouta beaucoup d'eau, puis un excès d'ammoniaque. Le liquide fut filtré au bout de 24 heures : sa température était de 14° , — $84^{\text{sr}},82$ donnèrent $0,0015$ de pyrophosphate magnésien, correspondant à $0,00184$ de double sel anhydre. 1 partie de ce dernier se dissout donc dans 45880 parties d'eau ammoniacale.

b. Pendant un mois on laissa digérer en agitant fréquemment du phosphate basique ammoniaco-magnésien pur dans de l'eau ammoniacale ; on filtra : la température était de 14° . $126^{\text{sr}},63$ fournirent $0^{\text{sr}},0024$ de pyrophosphate magnésien, soit $0,00296$ de sel double. Donc 1 partie de ce dernier se dissout dans 42780 parties d'eau ammoniacale : suivant a. et b. la moyenne est de 44330 parties.

33. Expériences ultérieures sur le même sujet (§ 74. b.).

Du phosphate ammoniaco-magnésien récemment précipité fut lavé avec le plus grand soin avec de l'eau ammoniacale, puis dissous dans de l'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique : on ajouta de l'ammoniaque en excès et on laissa reposer à froid pendant 24 heures. $169^{\text{sr}},64$ du liquide filtré abandonnèrent $0^{\text{sr}},0031$ de pyrophosphate magnésien, correspondant à $0^{\text{sr}},0038$ de phosphate ammoniaco-magnésien anhydre. Donc 1 partie de ce sel se dissout dans 44600 parties de liquide.

34. Solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien dans l'eau contenant du sel ammoniac (§ 74. b.).

On fit digérer à froid du sel récemment précipité et bien lavé dans un mélange de 5 parties d'eau et 1 partie de sel ammoniac. $18^{\text{sr}},4945$ du liquide filtré donnèrent $0,0020$ de pyrophosphate magnésien, correspondant à $0,00245$ de sel double. Donc 1 partie de ce dernier se dissout dans 7548 parties de liquide.

35 Solubilité du phosphate basique ammoniaco-magnésien dans l'eau contenant du sel ammoniac et de l'ammoniaque (§ 74. b.).

Le sel récemment précipité et complètement lavé fut mis en digestion à froid avec 7 parties d'eau ammoniacale et 1 partie de sel ammoniac. $23^{\text{sr}},1285$ de la dissolution donnèrent $0,0012$ de pyrophosphate magnésien, soit $0,00148$ du sel double. 1 partie de ce sel exige donc 15627 parties de liquide

36. Action de l'ammoniaque sur la solution acide de pyrophosphate de magnésic (§ 74. c.).

0^{sr},5985 de pyrophosphate de magnésic 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^{sr},5805 de pyrophosphate de magnésic, c'est-à-dire 95,48 pour 100. — Le phosphate de soude produit dans le liquide filtré un léger précipité fournissant 0^{sr},0150 de pyrophosphate, c'est-à-dire 5,76 pour 100.

0^{sr},5565 de pyrophosphate de magnésic furent dissous dans 3 grammes d'acide azotique de densité 1,200 : on chauffa, on étendit d'eau et on précipita par l'ammoniaque. On retrouva 0^{sr},5485 de pyrophosphate, soit 98,42 pour 100. — 0^{sr},4975 furent traités de même par 7^{sr},6 du même acide. On retrouva 0^{sr},4935, soit 99,19 pour 100.

0^{sr},786 traités par 16,2 d'acide azotique donnèrent 0^{sr},7765 soit 98,79 pour 100.

Par conséquent lorsqu'on fait agir l'acide azotique sur le pyrophosphate de magnésic 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	»	» 98,79	»	»	1,21

37 Solubilité de la magnésic pure dans l'eau (§ 74. d.).

a. A froid.

Du sulfate de magnésic tout à fait pur, parfaitement cristallisé fut dissous dans l'eau, la dissolution fut précipitée par l'ammoniaque caustique et le carbonate d'ammoniaque; le précipité lavé le plus complètement possible (malgré cela il renfermait toujours des traces d'acide sulfurique) fut dissous dans de l'acide azotique pur en évitant d'en mettre un excès puis de nouveau précipité avec l'ammoniaque pure et le carbonate d'ammoniaque et on lava complètement. — Le carbonate basique de magnésic 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 chlorure.

α. 84^{sr},82 évaporés avec précaution dans une capsule de platine donnèrent 0^{sr},0015 de résidu calciné : donc 1 partie de magnésic exige . 56546 parties d'eau froide.

Ayant laissé de nouveau la magnésic 48 heures dans l'eau

β. 84 ^{sr} ,82	donnèrent	0,0016,	donc 1 partie exige	55012
γ. 84 ^{sr} ,82	»	0,0015	»	56546

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1 donc en moyenne 55368

La dissolution de magnésie 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 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 ammoniaco-magnésien.

b. *A chaud.*

Si l'on fait bouillir de la magnésie 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.

38. Solubilité de la magnésie 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 CC. d'eau et un peu de magnésie parfaitement pure et exempte de carbonate.

2. Avec 1 gramme de chlorure de sodium pur, 200 CC. d'eau et un peu de magnésie pure.

3. Avec 200 CC. d'eau et de la magnésie 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, chlorhydrate d'ammoniaque 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.

39. 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 complé-

tement limpide, mais cependant au bout de quelque temps de repos il se 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'ammoniaque, 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'ammoniaque, 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.

40. Précipitation de l'alumine par le sulphydrate d'ammoniaque (§ 75. a.) (d'après les expériences de J. Fuchs).

a. 50 CC. d'une dissolution d'alun ammoniacal pur, renfermant 0^{gr},5959 d'alumine furent additionnés de 50 CC. d'eau et 10 CC. de sulphydrate d'ammoniaque : on filtra au bout de 10 minutes : le précipité pesait 0^{gr},5825 après avoir été chauffé au rouge.

b. La même expérience répétée avec 100 CC. d'eau donna 0,5759 d'alumine.

c. La même expérience répétée avec 200 CC. d'eau donna 0,5642 d'alumine.

41. Précipitation de l'oxyde de chrome par l'ammoniaque (§ 76. 2.).

On additionne 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.

42. 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 sulfhydrate d'ammoniaque 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 44642 parties d'eau.

43. Effets du lavage sur le sulfure de zinc (§ 77. c.).

Dans ces expériences, de même que dans celles des n^{os} 44 et 45, les sulfures métalliques furent obtenus avec les sels neutres par addition de sel ammoniac et de sulfhydrate d'ammoniaque 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 sulfhydrate d'ammoniac, sur IV avec de l'eau contenant du chlorhydrate d'ammoniac, 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 sulfhydrate d'ammoniac et du sel ammoniac et à la fin rien que du sulfhydrate.

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 sulfhydrate d'ammoniac ne changea pas les liquides : les 3 premiers ne furent pas plus troublés, les 3 derniers restèrent limpides. Le sel ammoniac est donc avantageux : on le déplace ensuite par l'eau contenant du sulfhydrate d'ammoniac.

44. Effets du lavage sur le sulfure de manganèse (§ 78. c.).

Les liquides filtrés préparés comme au n^o 43, 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 sulfhydrate d'ammoniac.

45. Effets du lavage sur le sulfure de nickel (et sur ceux de cobalt et de fer) (§ 79. c.).

Avec le sulfure de nickel, on mit de côté les liquides filtrés limpides et on opéra les 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 sulfhydrate d'ammoniaque; II était noirâtre et clair et resta tel malgré l'addition de sulfhydrate; III était jaune sale et limpide et ne fut pas changé par le sulfhydrate; IV semblait incolore et limpide, mais fut rendu noirâtre et perdit sa transparence par addition de sulfhydrate; V était faiblement opalin, brunit par le sulfhydrate et redevint limpide; VI était un peu brun et opalin et parut jaune pur et limpide par addition de sulfhydrate d'ammoniaque.

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 sulfhydrate d'ammoniaque.

Le lavage avec de l'eau contenant du sulfhydrate d'ammoniaque est donc nécessaire, et l'addition préliminaire du sel ammoniac est bonne parce qu'on évite par là d'avoir un liquide filtré trouble.

46. Propriétés du protoxyde de cobalt hydraté précipité par les alcalis (§ 80. a.).

Une dissolution de protochlorure de cobalt fut précipitée à l'ébullition par une lessive de soude et le précipité fut lavé avec de l'eau bouillante jusqu'à ce que dans le liquide filtré on ne reconnût plus trace de chlore. Le résidu séché et chauffé au rouge, chauffé avec de l'eau, ne donnait pas la plus faible réaction alcaline. Il fut réduit au rouge dans un courant d'hydrogène, puis le cobalt métallique fut mis en digestion avec de l'eau. L'eau décantée, fortement concentrée par évaporation, n'avait aucune réaction alcaline, mais le cobalt métallique brunissait fortement le papier de curcuma humide.

47. 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. — 84^{gr},42 du liquide filtré, évaporés avec addition d'un peu d'acide sulfurique, donnèrent 0^{gr},0019 de sulfate de plomb, correspondant à 0,00167 de carbonate. Donc 1 partie de ce sel se dissout dans 50551 parties d'eau. — Cette solution additionnée d'acide sulfhydrique reste parfaitement incolore, tellement qu'en la regardant dans un tube à essai suivant l'axe on ne voit pas la moindre coloration.

b. *Dans l'eau contenant un peu d'acide d'ammoniaque et en outre du*

carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque. Une dissolution très-étendue d'acétate de plomb pur fut additionnée d'un excès de carbonate d'ammoniaque et d'ammoniaque, un peu chauffée et abandonnée quelques jours. — 84^{gr},42 du liquide évaporés avec un peu d'acide sulfurique donnèrent 0^{gr},0041 de sulfate de plomb, qui équivalent à 0^{gr},0036 de carbonate. Donc 1 partie de ce sel exige 23450 parties du dissolvant. — Le liquide dans un tube à essai 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 l'eau qui contient de l'azotate d'ammoniaque avec du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque caustique. Une solution très-étendue d'acétate de plomb fut additionnée d'acide azotique, puis de carbonate d'ammoniaque 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 qu'on ne pouvait pas déterminer était cependant un peu plus forte qu'en b.

48. Solubilité de l'oxalate de plomb (§ 83. b.).

Une dissolution étendue d'acétate de plomb fut précipitée par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque. On filtra après un long repos et le liquide offrit avec l'acide sulfhydrique les mêmes apparences que celui du n° 47. 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'ammoniaque.

49. 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^{gr},82 du liquide filtré à 11° donnèrent 0^{gr},0057 de sulfate de plomb : donc 1 partie de sel se dissout dans 22816 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.

50. 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 verse un excès d'acide sulfurique pur étendu, on chauffe légèrement et on laisse le précipité se déposer pendant quelques jours. 80^{gr},51 du liquide abandonné donnèrent 0^{gr},0022 de sulfate de plomb : donc 1 partie de sel exige 36504 parties du

dissolvant. Cette dissolution traitée par l'acide sulfhydrique reste incolore, c'est à peine si elle est un peu brunâtre quand on la regarde dans la longueur du tube.

51. Solubilité du sulfate de plomb dans de l'eau qui contient des sels ammoniacaux et de l'acide sulfurique libre (§ 83. d.).

Une dissolution très-étendue d'acétate de plomb fut additionnée d'une assez forte proportion d'azotate d'ammoniaque, puis d'un excès d'acide sulfurique. Le liquide, filtré au bout de quelques jours, paraît tout à fait indifférent à l'action de l'acide sulfhydrique, il ne se colore pas plus que l'eau pure.

52. 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.

53. Effet de la dessiccation à 100° sur le sulfure de plomb (§ 83. f.).

Du sulfure de plomb, obtenu par la précipitation 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. 0,8315, IV. 0,8460, V. 0,864.

54. 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 6,4411. AD Je finis ces 6,4411 à la température de 17°

sous une cloche à côté de l'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.

55. Action de la lessive de potasse, du sulfhydrate d'ammoniaque, etc. sur le sulfure de mercure (§ 84. c.).

a. Si l'on fait bouillir avec de la lessive de potasse du sulfure de mercure pur, récemment précipité, il ne s'en dissout pas trace : le liquide filtré additionné d'acide chlorhydrique ne donne ni précipitation, ni trouble.

b. Si l'on fait bouillir le sulfure de mercure avec la lessive de potasse, additionnée d'un peu d'acide sulfhydrique, de sulfhydrate d'ammoniaque ou de soufre, la dissolution est complète.

c. Si l'on fait digérer à froid du sulfure de mercure dans du sulfhydrate d'ammoniaque jaunâtre ou fortement jaune, il s'en dissout des traces faibles mais cependant appréciables; mais si l'on opère à chaud, c'est à peine si l'on peut reconnaître qu'il y a dissolution.

d. Si l'on abandonne à l'air du sulfure de mercure parfaitement lavé, mais encore humide, il ne change pas le moins de monde : au moins le liquide avec lequel on le lava après 24 heures d'exposition à l'air, n'avait aucune réaction acide et ne contenait ni mercure ni acide sulfurique.

56. 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 à côté de l'acide sulfurique — Il pesait 5^{gr},5420. — On le maintint 5 minutes sur la lampe de Berzelius 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.

57. Action de l'air sur l'oxyde de cuivre (§ 85. b.).

Un creuset de platine contenant 4^{gr},3921 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},3939.

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^{sr},0056.

58. Effet de la dessiccation à 100° sur le sulfure de bismuth (§ 86. c.).

0^{sr},4558 de sulfure de bismuth préparé par la voie humide furent placés dans un verre de montre sous l'exsiccateur et abandonnés à la température ordinaire. Au bout de 3 heures le poids était de 0^{sr},4270; au bout de 6 heures de 0^{sr},4258 et après 2 jours il n'avait pas changé.

0^{sr},3602 de ce sulfure de bismuth desséché pesèrent, après 10 minutes d'exposition à 100°, 0^{sr},3596; une demi-heure après 0^{sr},3599; une nouvelle demi-heure après 0,3603 et au bout de 2 heures 0,3626. — Dans une autre expérience la dessiccation fut prolongée 4 jours et on remarqua un accroissement graduel de poids.

0^{sr},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.

59. 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'ammoniaque 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'ammoniaque. La liqueur resta également limpide avec 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.

60. Effet de la dessiccation sur le sulfure d'antimoine précipité (§ 90. a.).

0^{sr},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 0,0014 d'eau. — 0^{sr},2899 séchés sous l'exsiccateur, perdirent à 100° 0,0007 et 0^{sr},1932 de

ce sulfure séché à 100° perdirent encore 0^{sr},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^{sr},0022. — En outre 0^{sr},1670 de matière séchée à 100° perdirent 0^{sr},0005 après avoir été chauffés dans un courant d'acide carbonique jusqu'au moment où la couleur devient noire.

61. Solubilité de l'arséniate ammoniac-magnésien dans l'eau pure, dans l'eau ammoniacale et dans l'eau contenant du sel ammoniac (§ 92. c.).

Les expériences dont les résultats sont indiqués au § 92. c. sont décrites dans le *Zeitschrift für analyt. Chem.*, 5^e année, 2^e liv.

62. Propórtion d'eau dans la silice hydratée (§ 93. 9.).
(Expériences faites par *Lippert.*)

Une dissolution étendue de verre soluble fut versée goutte à goutte et lentement dans de l'acide chlorhydrique tant que le précipité formé se redissolvait rapidement; le liquide limpide fut chauffé au bain-marie jusque qu'il se prit en une gelée transparente. Cette gelée fut autant que possible desséchée entre des feuilles de papier à filtre, délayée dans de l'eau et lavée par décantation jusqu'à ce que l'eau de lavage n'offrit plus la plus légère trace de chlore. On rassembla sur un filtre que l'on étendit ensuite sur du papier buvard et qu'on abandonna à l'évaporation spontanée jusqu'à ce que la silice hydratée formât une masse friable. Une moitié (I) fut séchée pendant 2 mois sous l'exsiccateur à côté de l'acide sulfurique, la seconde moitié (II) fut séchée de la même manière mais dans le vide. On les mit toutes deux promptement dans des tubes que l'on conserva sous la cloche de l'exsiccateur.

La substance séchée à 100° fut pesée entre deux verres de montre. Pour chauffer le résidu au rouge on le laissait de nouveau se saturer de vapeur d'eau en l'abandonnant à l'air, parce que sans cela il devenait trop pulvérulent, on y jetait quelques gouttes d'eau sur le verre de montre, on faisait tomber le tout dans un creuset de platine, on séchait au bain-marie, puis on chauffait au rouge d'abord avec précaution, à la fin très-fortement.

La matière I., séchée sous l'exsiccateur, contenait :

	Expérience 1	Expérience 2
Eau se dégageant à 100° et au-dessous.	4,19	} 9,28
» » au-dessus de 100°.	4,76	
Silice.	91,05	90,72
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

L'hydrate séché à 100° contient donc 4,97 d'eau et 95,03 de silice et dans la substance séchée sous l'exsiccateur la quantité d'oxygène de l'eau est à

celle de l'acide silicique comme 1 : 6,1 d'après la 1^{re} expérience et comme 1 : 5,86 d'après la seconde. Dans la substance séchée à 100° ce rapport est de 1 : 11,5.

La matière II. séchée sous l'exsiccateur contenait :

	Expér. 1	Expér. 2	Expér. 3
Eau perdue à 100° et au-dessous.	4,75	4,71	} 9,95
» » au dessus de 100° . . .	5,26	5,21	
Silice.	89,09	90,08	90,05
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

L'hydrate séché à 100° renferme donc en moyenne 5,49 d'eau et 94,51 d'acide silicique et dans la substance séchée sur l'acide sulfurique dans le vide l'oxygène de l'eau totale est à celui de l'acide comme 1 : 5,41 et comme 1 : 10,43 dans la substance séchée à 100°.

63. Dosage de la lithine à l'état de phosphate.

L'auteur a communiqué ses remarques dans le *Zeitschrift für analyt. Chem.*

64. Dosage de la baryte par précipitation avec le carbonate d'ammoniaque (§ 101. 2. a.).

0,7555 de chlorure de baryum pur chauffé au rouge, précipités d'après le § 101. 2. a., donnent 0,7142 BaO,CO² contenant 0,554719 BaO = 75,44 pour 100 (100 parties BaCl devraient donner 73,59) : on a donc 99,79 au lieu de 100.

65. Dosage de la baryte dans les sels organiques (§ 101. 2. b.).

0^{sr},686 de paratartrate de baryte [2(BaO,Üv) + 5Aq] traités d'après le § 106. 2. b. donnent 0^{sr},408 de carbonate de baryte 0,5169 BaO = 46,20 pour 100 (calculé 46,38 pour 100) c'est-à-dire 99,61 au lieu de 100.

66. Dosage de SrO à l'état de SrO,SO³ (§ 102. 1. a.).

a. 1^{sr},2598 de SrCl dissous dans l'eau, précipités par un excès d'acide sulfurique (le précipité lavé avec de l'eau) donnent 1,4115 SrO,SO³ = 0,795408 SrO = 64,15 pour 100; le calcul donne 65,38 : donc 98,12 au lieu de 100.

b. 1,1510 SrO,CO' 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.

67. Dosage de la strontiane à l'état de SrO, SO^3 avec la correction (§ 102. 1.).

Le *liquide filtré* de l'expérience n° 66. b. pesait $190^{\text{gr}}, 840$. Comme d'après les expériences du n° 22, 1 partie de sulfate de strontiane se dissout dans 11862 parties d'eau contenant de l'acide sulfurique, les $190^{\text{gr}}, 840$ d'eau dissolvent $0^{\text{gr}}, 0161$ de sulfate. — L'eau de lavage pesait $63^{\text{gr}}, 610$. — D'après le n° 21, 6895 parties d'eau dissolvent 1 partie de SrO, SO^3 , donc les $63^{\text{gr}}, 610$ en dissolvent $0^{\text{gr}}, 0092$.

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.

68. Dosage de la strontiane à l'état de carbonate (§ 102. 2.).

$1,3104$ de chlorure de strontium précipités suivant le § 102. 2. donnèrent $1,2204$ SrO, CO^2 , contenant $0,8551831$ $\text{SrO} = 65,26$ pour 100 (calculé $65,35$) : on obtient donc $99,82$ au lieu de 100.

69. Dosage de la chaux à l'état de sulfate par précipitation (§ 103. 1. a.).

(Pour les expériences des n° 69 à 72 et pour le n° 74, 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. $0^{\text{gr}}, 7647$ 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.)

$1^{\text{gr}}, 1860$ 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.

70. Dosage de la chaux à l'état de CaO, CO^2 , par précipitation par le carbonate d'ammoniaque et lavage avec de l'eau pure (§ 103. 2. a.).

$1,1457$ du CaO, CO^2 séché à l'air (n° 69) dissous dans l'acide chlorhydrique et précipités comme il est dit donnent $1^{\text{gr}}, 1243$ de CaO, CO^2 anhydre, renfermant $0^{\text{gr}}, 629608$ $\text{CaO} = 55,05$ pour 100 (calculé $55,51$) ; on a donc $99,17$ au lieu de 100.

71. Dosage de la chaux à l'état de CaO, CO_2 par précipitation avec l'oxalate d'ammoniaque dans une solution alcaline (§ 103. 2. b. $\alpha.$).

1,1754 du CaO, CO_2 du n° 69, dissous dans l'acide chlorhydrique et traités suivant le § 103. 2. b. $\alpha.$ donnent 1,1652 CaO, CO_2 (sans réaction alcaline) contenant 0,651592 = 55,515 pour 100 CaO (calculé 55,516) et on obtient ici 99,99 au lieu de 100.

72. Dosage de la chaux à l'état d'oxalate (§ 103. 2. b. $\alpha.$).

0,8570 du carbonate de chaux du n° 69, furent dissous dans l'acide chlorhydrique, la solution fut précipitée par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque, le précipité fut lavé et séché à 100° jusqu'à ce que son poids fut constant. Il pesait $(\text{CaO}, \text{O} + \text{Aq})$ 1^{er},2461, renfermant 0,477879 CaO = 55,76 pour 100 (calculé 55,516) : on trouve 100,45 au lieu de 100.

73. Dosage volumétrique de la chaux précipitée à l'état d'oxalate (§ 103. 2. b. $\alpha.$).

Dans une même dissolution de chlorure de calcium on dosa la chaux dans 10 CC., deux fois par pesées (précipitation par l'oxalate d'ammoniaque et pesée du CaO, CO_2), deux fois alcalimétriquement (page 194. a.), et deux fois par précipitation avec l'oxalate d'ammoniaque 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

74. Dosage de CaO en CaO, CO_2 , par précipitation à l'état de CaO, O dans les dissolutions acides (§ 103. 2. b. $\beta.$).

0,8570 du carbonate de chaux séché à l'air du n° 69, dissous dans l'acide chlorhydrique et précipités suivant le § 103. 2. b. $\beta.$, donnèrent 0,8476 CaO, CO_2 (sans réaction alcaline, dont le poids ne changea pas par évaporation avec du carbonate d'ammoniaque), renfermant 0,474656 CaO = 55,59 pour 100 (calculé 55,51) : donc 99,78 au lieu de 100.

75. Dosage de MgO à l'état de $2\text{MgO}, \text{P}_2\text{O}_5$ (§ 104. 2.).

a. 1^{er},0587 de MgO, SO_3 pur anhydre, dissous dans l'eau, précipités suivant le § 104. 2. donnent 0,9854 de pyrophosphate de magnésie contenant 0,55458 MgO = 55,476 pour 100 (calculé 55,55) : donc 100,45 au lieu de 100. IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

b. 0,9672 MgO , SO^5 , donnent 0,8974 PhO^5 , 2MgO , c'est-à-dire 35,45 pour 100 MgO (calculé 33,55) : on trouve donc 100,50 au lieu de 100.

76. Précipitation de l'acétate de zinc par l'acide sulfhydrique (§ 108. b.).

a. Une dissolution d'acétate de zinc pur est 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.

77. Dosage du manganèse par les liqueurs titrées suivant E. Lenssen (§ 109. 4.).

Voir *Zeitschrift f. analyt. Chem.*, 3^e année, 2^e liv.

78. Dosage du fer à l'état de sulfure (§ 113. 2.).

10 CC. d'une dissolution de perchlorure de fer précipités par l'ammoniaque donnèrent 0,1453 de peroxyde de fer = 0,10171 de fer.

10 CC. avec l'ammoniaque et le sulhydrate d'ammoniaque et traités suivant le § 113. 2. donnèrent 0,1596 de sulfure de fer = 0,10157 de fer.

10 CC. donnèrent encore 0,1605 de sulfure = 0,1021 de fer.

79. Dosage de la quantité d'iode nécessaire pour oxyder la dissolution de protochlorure d'étain, suivant les différentes proportions d'acide chlorhydrique de cette dissolution (§ 113. 3. b. renvoi de la page 254.) et

80. Dosage du peroxyde de fer par les liqueurs titrées (§ 113. 5. b.).

Les expériences relatives à ces deux numéros sont relatées dans le *Zeitschrift f. analyt. Chem.*, I, 26.

81. Dosage du plomb à l'état de chromate (§ 116. 4. et § 116. 7. b.).

Dans 1^{er},0085 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^{sr},9871 qu'on trouva correspondent à 0,67855

d'oxyde de plomb ou 67,3 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.

1,1472 d'azotate de plomb furent précipités par le chromate de potasse, le précipité lavé fut chauffé avec 60 CC. d'une solution acide de protochlorure de fer, contenant 0^{sr},1197 de fer dans 10 CC. En reprenant le titre après, il fallut 25 CC. d'une solution de caméléon dont 100 CC. correspondent à 0^{sr},55266 de fer. On trouve donc 67,18 pour 100 de plomb dans l'azotate (au lieu de 67,40).

82. Dosage du mercure à l'état métallique par la voie humide au moyen du protochlorure d'étain (§ 118. 1. b).

2^{sr},010 de bichlorure de mercure donnèrent 1^{sr},465 de mercure, c'est-à-dire 72,88 pour 100 au lieu de 73,83 ou 98,71 parties au lieu de 100 (*Schaffner*). La perte ne provient pas de la méthode, c'est-à-dire qu'elle ne se produit pas pendant l'ébullition avec l'eau et la dessiccation du mercure distillé (n° 54); mais elle vient de ce qu'en général on ne laisse pas déposer tout le mercure et on ne met pas assez de soin dans la décantation, le séchage avec le papier, etc.

83. Dosage du cuivre en le précipitant avec le zinc dans une capsule en platine (§ 119. 2.).

50,8820 de sulfate de cuivre pur furent dissous dans 250 CC. d'eau. 10 CC. de cette solution contenaient donc 0^{sr},31587 de cuivre métallique.

a. 10 CC. précipités par le zinc dans une capsule en platine donnèrent 0,5140 — 100,06 pour 100.

b. 10 nouveaux CC. donnèrent 0,5138 = 100,00 pour 100.

84. Action de la chaleur rouge dans un courant d'hydrogène sur le cuivre précipité par le zinc (renvoi de la page 271).

0^{sr},7961 de cuivre précipité en traitant par le zinc dans une capsule en platine une dissolution de sulfate acidulée avec de l'acide chlorhydrique, puis lavé avec de l'eau, de l'alcool, et bien desséchés, pesaient encore 0^{sr},7952 après avoir été chauffés au rouge pendant un quart d'heure dans un courant d'hydrogène.

85. Dosage du cuivre à l'état de sulfocyanure (§ 119. 3.).

0^{sr},5965 de sulfate de cuivre pur furent dissous dans peu d'eau, additionnés d'un excès d'acide sulfurique et précipités par le sulfocyanure de potassium. Le précipité bien lavé, séché à 100° pesait 0^{sr},2893, correspon-

tant à 0,1892 CuO = 31,72 pour 100. — Comme le sulfate de cuivre renferme 54,83 pour 100, on a obtenu 99,66 au lieu de 100.

86. Dosage du cuivre d'après la méthode de *De Haen*
(§ 119. 4. c.).

10 CC. d'une dissolution de sulfate de cuivre, contenant 0^{sr},0254 de cuivre métallique, sont additionnés d'iodure de potassium, puis de 50 CC. d'une dissolution d'acide sulfureux (dont 50 CC. correspondent à 12,94 CC. de la solution d'iode). On ajoute de l'empois d'amidon, puis la solution d'iode jusqu'à coloration bleue.

Il faut :

- a. 4,09
- b. 3,95
- c. 4,06
- d. 3,95

Comme 100 CC. de la solution d'iode renferment 0^{sr},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 CC. de la même solution de cuivre donne 0,2606 au lieu de 0,2540 de cuivre. — En ajoutant aux 10 CC. de la solution de cuivre de l'azotate d'ammoniaque et un peu d'acide chlorhydrique étendu, il fallut pour amener la couleur bleue 3,5 et 3,4 CC. 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.

87. Action de la solution de cyanure de potassium
sur la dissolution ammoniacale d'oxyde de cuivre
(§ 119. d.).

a. A 10 CC. 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 CC. 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 CC.	4 CC.	12	6,7
10 CC.	8 CC.	8	6,85
10 CC.	16 CC.	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 CC.	2 CC.	14 CC.	6,70
10 CC.	2 CC.	14 CC.	7,40
		Solution de sel ammoniac (1 : 10)	
10 CC.	6 CC.	10 CC. Eau 4 CC.	7,00
10 CC.	2 CC.	SO ³ dilué (1 : 5) 8 CC.	7,50
		AzH ⁴ O, AzO ³ (1 : 10) 6 CC. Eau.	

b. On prépara plusieurs essais de 10 CC. contenant 0^{sr},1 de sulfate de cuivre et auxquels on ajouta 10 CC. d'une solution de sesquicarbonate d'ammoniaque (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 CC.	10 CC.	10 CC. Eau	16,4
10 CC.	10 CC.	10 CC. Eau	16,6
10 CC.	10 CC.	10 CC.	16,9
		sulfate d'ammon. (1 : 10)	
10 CC.	10 CC.	10 CC.	17,1
		sulfate d'ammon. (1 : 10)	
10 CC.	10 CC.	10 CC.	17,0
		azotate d'ammon. (1 : 10)	
10 CC.	10 CC.	10 CC.	17,1
		azotate d'ammon. (1 : 10)	
10 CC.	10 CC.	10 CC.	17,1
		chlorhydrate d'amm (1 : 10)	
10 CC.	10 CC.	10 CC.	17,1
		chlorhydrate d'amm. (1 : 10)	

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 abandonne quelque temps au repos.

88. Précipitation du nitrate de bismuth par le carbonate d'ammoniaque (§ 120. 1. a.).

Dans une solution de bismuth on versa de l'eau, puis du carbonate d'ammoniaque et de l'eau, et 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 essai complètement rempli.

89. 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},2825 de sulfure d'antimoine anhydre, soit 0^{gr},2425 ou 43,57 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.

90. Action des agents oxydants sur une solution de chlorure d'antimoine (§ 125. 3.).

Voir le travail de Kessler. *Pogg. Ann.*, CXVIII., 17.

91. Expériences relatives au dosage volumétrique de l'antimoine (§ 125. 3.).

5^{gr},0822 d'émétique chimiquement pur furent dissous dans l'eau de façon à faire 250 CC.

Des essais de 10 CC. furent additionnés de quantités différentes d'une dissolution de bicarbonate de soude saturée à froid et d'eau en proportions variées; après y avoir mis 2 CC. d'une solution d'empois d'amidon, on y versa goutte à goutte une solution d'iode (100 CC. = 0,55064 iode = 0,50501 SbO³) jusqu'à la réaction de l'iodeure d'amidon.

1. Pour 10 CC. de solution d'émétique additionnés de 5 CC. de la solution de NaO,2CO², il fallut 29,9 CC. de la solution d'iode pour qu'il se produisît une coloration rougeâtre, persistant quelques instants après agitation, 50,1 CC. pour la coloration bleue. Celle-ci disparut aussi au bout de quelque temps.

2. 10 CC. de solution d'émétique + 10 CC. de NaO,2CO². Première coloration rougeâtre, disparaissant aussitôt, avec 29,2 CC.; avec 29,4 CC. couleur bleue, qui disparaît au bout d'un quart d'heure.

3. 10 CC. d'émétique + 20 CC. de NaO,2CO². Coloration rouge avec 29,2 CC.; avec 29,5, coloration bleue au bout d'un quart d'heure.

4. 10 CC. d'émétique + 20 CC. de $\text{NaO}, 2\text{CO}^2$ + 100 CC. d'eau. Avec 29,2 CC. première coloration rouge; avec 29,5 couleur bleue nette.

Les trois derniers essais donnent des résultats parfaitement concordants. Comme 29,5 CC. d'iode correspondent à 0,08998 SbO^3 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 ($\text{Sb} = 122$) exige 45,70.— Si l'on prend pour fin de l'opération la coloration rougeâtre qui persiste quelque temps, même en agitant, il ne faudrait que 29,2 CC. et on arriverait à la proportion plus exacte 45,81 d'oxyde dans l'émétique.

92. Action de la solution d'iode sur celle de carbonate de soude (§ 125. 5.).

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 CC. La solution d'iode renfermait 0^{sr},53064 d'iode dans 100 CC. La température était de 19^o,5. — Dans chaque essai on ajoutait 2 CC. 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 30 CC. d'eau additionnés de 2 CC. d'empois et 1 goutte de solution d'iode.

	SOLUTION DE NaO, CO^2	EAU	SOLUTION D'IODE POUR ATTEINDRE	
			a.	b.
1.	20 CC.	0	0,2	0,4
2.	20 CC.	60	0,55	0,8
3.	20 CC.	120	0,8	1,2
4.	20 CC.	280	1,7	2,2

Si l'on retranche de 1. une goutte, de 2. deux gouttes, de 3. 0,1 CC. et de 4. 0,2 CC. 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.

95. Action de la solution d'iode sur celle de bicarbonate de soude (§ 125. 3.).

La dissolution était saturée à froid, exempte de carbonate neutre et de substances réductrices. Les essais furent faits comme au n° 92.

	SOLUTION DE $\text{NaO}, 2\text{CO}^2$	EAU	SOLUTION D'IODE POUR ATTEINDRE	
			a.	b.
1.	20 CC.	0		1 goutte.
2.	20 CC.	60	1 goutte	0,05 CC.
3.	20 CC.	120	0,05 CC.	0,10
4.	20 CC.	280	0,10	0,25

(*) On l'avait préparé avec du bicarbonate de soude parfaitement lavé. 20 CC. 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.

On voit par là que le bicarbonate de soude n'a pas d'influence sur la réaction de l'iode d'amidon.

94. Dosage de l'acide arsénieux avec la solution d'iode
(§ 127. 6.).

2^r,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 250 CC. — Tous les essais furent faits à 20°.

1. 10 CC. de cette dissolution + 20 CC. d'une solution saturée de bicarbonate de soude + 2 CC. d'empois d'amidon exigèrent 49,05 CC. d'une solution d'iode (100 CC. = 0^{sr},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 CC. d'eau. — Première coloration bleuâtre pâle avec 49,1 CC., nettement bleue avec 49,25.

3. Même essai que 1., au lieu de 20 CC. de bicarbonate de soude, 10 CC. 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 CC. de carbonate neutre au lieu de 10. Couleur bleue avec 49,27.

5. Comme 4, + 250 CC. eau. — Couleur bleue avec 49,3.

6. Comme 5, seulement 50 CC. de carbonate neutre au lieu de 20. — Couleur bleue avec 49,46 CC. d'iode.

Les résultats sont concordants. 49,0 CC. de la solution d'iode suffisent donc pour transformer l'acide arsénieux en acide arsénique : ils correspondent à 0^{sr},1014 d'acide arsénieux, tandis qu'il y en a réellement 0^{sr},100 dans les 10 CC. de la solution arsenicale.

95. Dosage en poids de l'acide arsénique avec la dissolution d'urane (§ 127. 3.).

La méthode n'a pas confirmé les bons résultats qu'une première expérience avait fait espérer ; je ne conseille donc pas son emploi.

96. Action des agents oxydants sur la solution chlorhydrique d'acide arsénieux (§ 127. 6. 3.).

Voir *Kessler. Pogg. Ann.*, CXVIII., 17.

97. Dosage de l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate de magnésie (§ 134. b. α.).

1^{sr},9159 et 2^{sr},086 de phosphate de soude cristallisé et pur, traités suivant le § 134. b. α. donnèrent 0^{sr},5941 et 0^{sr},6494 de pyrophosphate de

magnésic, ce qui indique dans le phosphate de soude 19,85 et 19,91 pour 100 d'acide phosphorique au lieu de 19,85.

98. 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 CC. 0^{sr},5269 de pyrophosphate de magnésie, — donc 10 CC. renferment 0^{sr},06982 d'acide phosphorique.

10 CC. 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},5478, ce qui correspond à 0^{sr},06954 d'acide phosphorique.

99. 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 $2\text{HI} + \text{I}_2 = \text{I}_3 + \text{S}$?

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 CC. 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 25,4 CC. d'iode, donc 55,53 CC. pour 100.

68^{sr},4 d'eau HS exigèrent 22,7 CC. d'iode, donc 33,20 CC. 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 CC. d'iode : 33,65 CC. pour 100.

52^{sr},4 d'eau HS + 400 gram. d'eau exigèrent 17,7 CC. d'iode ; 33,77 CC. 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 plus grande.

Question b.

En admettant dans a. le rapport 100 : 35,2, il en résulte que 100 gram. d'eau sulfhydrique renfermaient 0^{sr},02215 de HS.

On fit alors couler de suite 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^{gr},0920 correspondant à 0^{gr},03814 H₂S ou 0,02197 pour 100.

La seconde question se résout donc aussi par l'affirmation.

100. La solution de chlorure de magnésium dissout de l'oxalate de chaux (§ 154. 6.).

Si l'on ajoute à une solution de chlorure de magnésium un peu de chlorure de calcium, puis un peu d'oxalate d'ammoniaque, on n'a pas du tout de précipité; en augmentant légèrement la quantité d'oxalate d'ammoniaque, 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'ammoniaque, 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'ammoniaque, 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° 101.

101. 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, 10 CC. = 0,5618 CaO,CO², — chlorure de magnésium, 10 CC. = 0,250 MgO, — chlorhydrate d'ammoniaque (1 : 8), — ammoniaque caustique, à 10 pour 100 AzH³, — oxalate d'ammoniaque, 1 p. sel + 24 p. eau, — acide acétique renfermant 50 pour 100 \bar{A} ,HO.

La précipitation se faisait 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 CC. MgCl., 10 CC. CaCl., 10 CC. AzH⁴Cl., 4 gouttes AzH⁴O, 50 CC. eau, 20 CC. AzH⁴O, \bar{O} . On trouve 0,5705 CaO,CO².

β . Comme en α . 150 CC. eau au lieu de 50 CC. On trouve 0,5670 CaO,CO².

b. Influence de l'ammoniaque en excès.

Comme a. β . + 10 CC. AzH⁴O. Trouvé 0^{gr},5614 CaO,CO².

c. Influence d'un excès de sel ammoniac.

Comme a. β . + 40 CC. AzH⁴Cl. Trouvé 0^{gr},5652 CaO,CO².

d. Influence d'un excès de sel ammoniac et d'ammoniaque.

Comme a. β . + 50 CC. AzH⁴Cl + 10 CC. AzH⁴O. Trouvé 0,5615 CaO,CO².

e. Influence d'un acide acétique libre.

Comme a. β . — 4 gouttes AzH⁴O + 6 gouttes \bar{A} . Trouvé 0,5594.

f. Influence d'un excès d'oxalate d'ammoniaque dans la dissolution faiblement alcaline.

Comme a. β . + 20 CC. AzH⁴O. Trouvé 0,5644 CaO,CO².

g. Influence d'un excès d'oxalate d'ammoniaque dans la solution fortement alcaline.

Comme a. β . + 10 CC. AzH⁴O + 20 CC. AzH⁴O, \bar{O} . Trouvé 0,5644 CaO,CO².

h. Influence de l'oxalate d'ammoniaque en excès en présence de beaucoup de AzH^4Cl et AzH^4O .

Comme a. β . + 10 CC. AzH^4O + 30 CC. AzH^4Cl + 20 CC. AzH^4O, \bar{O} . Trouvé 0,5709.

i. Influence d'un excès d'oxalate d'ammoniaque dans la solution faiblement acidulée par \bar{A} .

Comme a. β . — 4 gouttes AzH^4O + 6 gouttes \bar{A} + 20 CC. AzH^4O, \bar{O} . Trouvé 0,5661.

Lorsqu'une dissolution renferme proportionnellement beaucoup de magnésic, on a donc toujours à craindre qu'avec l'oxalate de chaux il se précipite de l'oxalate de magnésic ou de l'oxalate double ammoniacomagnésien.

Une seconde série d'expériences faites avec une solution d'oxalate de magnésic dans de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque 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 magnésic ou de l'oxalate ammoniacomagnésien, lorsque la proportion de magnésic 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 magnésic, d'après le § 154. (52), 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 CC.

10 CC. CaCl., 30 CC. MgCl., 20 CC. AzH^4Cl ., 300 CC. d'eau, 6 gouttes d'ammoniaque, excès suffisant d'oxalate d'ammoniaque. 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.

102. Séparation de l'iode d'avec le chlore, suivant *Pisani* (§ 169. (249)).

0^{gr},2338 d'iodeure de potassium, dissous dans l'eau + 1/2 CC. d'iodeure d'amidon exigèrent 14 CC. de solution normale décime d'argent = 0^{gr},2522 d'iodeure de potassium.

0^{gr},3025 d'iodeure de potassium additionnés d'environ le double de chlorure de sodium exigèrent 18,2 CC. de solution d'argent 0,5021 IK.

0^{gr},2266 d'iodeure de potassium avec à peu près 100 fois plus de chlorure de sodium exigèrent 15,7 CC. de solution d'argent — 0,2272 IK.

105. Séparation de l'iode d'avec le brome, suivant *Pisani* (§ 169. (257)).

0^{gr},3198 d'iodeure de potassium et le double de bromure de potassium exigèrent 19,2 CC. de solution normale décime d'argent = 0,3187 IK.

104. Sensibilité de diverses solutions métalliques par rapport à l'acide sulfhydrique (page 671).

On prit des essais de 500 CC. 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. ArO^s dans HCl. Précipité au bout de 12 heures, mais qui ne s'était pas encore déposé au bout de ce temps.
- c. CdCl, au bout d'une heure beau précipité floconneux.
- d. AgO, AzO^s. 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.

105. Essai de dosage de l'acide sulfhydrique avec la dissolution de cadmium (page 671).

250^{er},5 de l'eau sulfureuse ayant servi aux expériences du n° 99 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 0,2595. Si celui-ci était du sulfure de cadmium pur, il correspondrait à 0^{er},0247 d'H₂S, 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.

106. Dosage de l'acide carbonique dans l'eau de Seltz (p. 687).

Dans l'eau minérale de Niederseltz on dosa l'acide carbonique total suivant la méthode de la page 687 : voici les résultats :

1. *Eau prise au haut du puits* (avec une pipette et versée dans un flacon contenant de l'hydrate de chaux et du chlorure de calcium) :

221,531	d'eau donnèrent	0,7640	CO ² ,	ce qui fait	3,45184	pour mille.
221,246	»	0,7654	CO ² ,	»	3,45949	»

2. *Eau prise au fond du puits* (avec l'appareil de la page 668) :

250,598	d'eau donnèrent	0,8654	CO ² ,	ce qui fait	3,45609	pour mille.
230,044	»	0,7952	CO ² ,	»	3,45673	»

107. Essais chlorométriques (§ 225. et suiv.).

10 grammes de chlorure de chaux furent délayés dans 1 litre. Ce liquide servit aux expériences suivantes :

a. Essai fait suivant la méthode de *Gay-Lussac* (§ 226.); résultats : 23,42 à 23,52 pour 100.

- b. Essai suivant la méthode de *Penot* (§ 227.); résultats : 23,5 et 23,5 pour 100.
 c. Essai avec le fer (§ 228., modification 1). 23,6 pour 100.
 d. Essai d'après *Bunsen* (page 748. D.); résultats : 25,6 et 23,6 pour 100.

108. Dessiccation des manganèses (page 750).

Quatre petits poêlons contenant chacun 8 grammes de manganèse à 55 pour 100 furent d'abord chauffés au bain-marie. Au bout de 5 heures I. avait perdu 0^{gr},145, — au bout de 6 heures II. 0^{gr},15, — au bout de 9 heures III. 0^{gr},15, — au bout de 12 heures IV. 0^{gr},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^{gr},01.

Les quatre essais furent maintenant 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 à 150° : la perte de chacun fut de 0^{gr},215. On les abandonna dans la chambre : 72 heures après ils pesaient 0^{gr},05 de moins qu'au début. En admettant donc que toute l'eau hygroscopique est 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 que dans les dessiccations il ne faut pas dépasser la température de 120°. (Exp. de *Fresenius. Dingler's polytch. journ.. CXXXV, 277.*)

109. Dosage de l'argent dans le plomb argentifère (p. 801).

a. 10 grammes de sulfure de plomb et 0^{gr},5 de sulfure d'argent furent traités suivant le § 246. 1. et dans le régule on dosa l'argent suivant la page 800. I Poids du régule 8,073, donnant 0^{gr},5453 de chlorure d'argent au lieu de 0,547.

b. 5 gram. 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 gram. de sulfure de plomb et 0^{gr},01 de sulfure d'argent donnèrent 7^{gr},7584 de régule et 0^{gr},0106 de chlorure d'argent au lieu de 0^{gr},0115.

II

ADDITIONS

Action de la chaleur rouge sur le sulfate de potasse (§ 68. a.)

Le sulfate de potasse maintenu longtemps à une très-forte température rouge perd un peu de son poids, même quand on empêche l'accès des gaz réducteurs. Le résidu a une réaction alcaline (*Al. Mitscherlich*) (*).

Action de la chaleur rouge sur le sulfate de soude (§ 69. a.).

Le sulfate de soude à la température de fusion ne change pas de poids d'une façon sensible, mais il perd de son poids si on le maintient longtemps au rouge blanc, même à l'abri des gaz réducteurs. Le résidu a une légère réaction alcaline (*Al. Mitscherlich*) (*).

Action de la chaleur rouge sur le sulfate de chaux (§ 73. a.).

Le sulfate de chaux perd de l'acide sulfurique au rouge blanc et diminue alors notablement de poids. Le résidu a une réaction alcaline produite par la chaux libre (*Al. Mitscherlich*) (*).

Dosage de l'ammoniaque (§ 99.).

Nous avons décrit à la page 870 le procédé de dosage de l'ammoniaque au moyen de l'azotomètre, imaginé par *W. Knop* (**) et qui repose sur l'élimination de l'azote de l'ammoniaque à l'aide d'une dissolution bromée, d'hypochlorite de soude fortement alcaline. — *Krocker* et *Dietrich* (***) appliquent le même principe, mais d'une autre manière. Ils décomposent la combinaison ammoniacale avec un volume mesuré d'hypochlorite de soude bromé, ils titrent la quantité de ce dernier non décomposée et obtiennent par différence la proportion d'acide hypochloreux employé. Ils

(*) *Journ. f. prakt. Chem.*, LXXXIII, 485.

(**) *Chem. central bl.* 1860. 214.

(***) *Zeitschrift für Analyt. Chem.*, III, 64.

font usage de la liqueur de *Knop* (page 871**). Pour la titrer, ils prennent une solution d'arsénite de soude, contenant dans un litre 4^{rr},95 d'acide arsénieux, soit $\frac{1}{20}$ d'équivalent en grammes. Comme l'acide arsénieux prend 2 équivalents d'oxygène ou de chlore, de brome, d'iode, pour se transformer en acide arsénique, cette quantité d'acide arsénieux représente $\frac{1}{10}$ d'équivalent d'oxygène, de chlore, de brome, d'iode. En outre, comme 5 équivalents de chlore ou de brome sont nécessaires pour décomposer 1 équivalent d'ammoniaque et chasser 1 équivalent d'azote, il en résulte que 5 CC. de la solution d'arsénite de soude correspondent à $\frac{5}{10000}$ d'équivalent de chlore ou $\frac{1}{10000}$ d'équivalent (0^{rr},0017 d'ammoniaque). 1 CC. représente donc 0^{rr},0005666 d'ammoniaque.— On titre la solution décolorante avec la solution d'arsenic d'après la méthode de *Penot* (page 745). La marche de l'opération est très-simple. Dans la dissolution du sel ammoniacal on verse de la lessive bromée tant qu'il y a effervescence, on laisse reposer 25 minutes, on étend avec de l'eau exempte d'ammoniaque, puis avec une pipette on verse la solution arsenicale jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction sur le papier imprégné d'amidon et d'iode de potassium. En retranchant ce volume de solution arsenicale de celui qui correspond à la quantité de liqueur bromée employée on a le volume de cette dernière qui a décomposé le sel ammoniacal. Les exemples cités par l'auteur ne laissent rien à désirer. La méthode ne peut plus s'appliquer en présence de matières que le chlore pourrait oxyder:

Dosage volumétrique du plomb (§ 116. 7.).

Suivant la nouvelle méthode de *H. Schwartz* (*), on ajoute à la dissolution du plomb à l'état d'azotate, de l'ammoniaque ou du carbonate de soude tant que le précipité se dissout par l'agitation, on verse de l'acétate de soude en assez notable quantité, et au moyen d'une burette on laisse couler du bichromate de potasse (14^{rr},759 dans un litre) jusqu'à ce que le précipité commence à se déposer rapidement. Sur une assiette en porcelaine on dépose un certain nombre de gouttes d'une solution neutre d'azotate d'argent et on ajoute maintenant la solution de bichromate avec précaution, par 2 ou 3 gouttes à la fois, en agitant chaque fois avec soin. Quand le liquide est éclairci, ce qui se fait en 2 ou 3 minutes, on en met une goutte en contact avec une goutte de la solution d'argent. Le moindre excès de bichromate est indiqué par une coloration rouge très-nette : le chromate de plomb précipité n'a pas d'action sur le sel d'argent, il nage en flocons jaunes sur les gouttes. Comme il faut mettre un excès de bichromate pour reconnaître la réaction finale, *Schwartz* retranche 0,1 CC. du volume total employé. Chaque centimètre cube correspond à 0^{rr},0207 de plomb.— Si le liquide prenait une teinte jaune avant la réaction finale, c'est qu'il n'y aurait pas assez d'acétate de soude. Dans ce cas on ajoute davantage d'acétate, puis 1 CC. d'une dissolution contenant 0^{rr},0207 de plomb par CC.; on achève à la manière ordinaire et on diminue d'un centi-

(*) *Dingl. polyt. Journ.* LXXXV. Université Lille 1

mètre cube le volume de la solution de chromate employé. S'il y avait du fer il faudrait le peroxyder avant d'appliquer la méthode : il faudrait aussi éliminer les métaux dont les chromates sont insolubles.

Dosage volumétrique de l'acide sulfurique (§ 132. 2.).

Le procédé de *H. Schwarz* indiqué à la page 537. β . pour l'acide phosphorique, ne pourrait s'appliquer pour l'acide sulfurique que dans des cas fort restreints, parce que la présence des chlorures le rend fort difficile et que de plus on ne peut pas l'employer quand il y a des sels (azotate, acétate d'ammoniaque. etc.) qui augmentent la solubilité du sulfate de plomb. Les résultats que *H. Schwarz* a trouvés avec des sulfates purs sont bons. Chaque centimètre cube de la solution normale à $\frac{2}{10}$ d'équivalent d'azotate de plomb correspond à 0^{sr},008 d'acide sulfurique.

Dosage de l'acide azotique (§ 149.).

On a décrit à la page 865 la méthode de dosage de l'acide azotique imaginée par *Fr. Schulze* et qui repose sur un principe tout à fait nouveau.

Krocker et *Dietrich* appliquent à l'acide azotique leur procédé décrit à propos de l'ammoniaque à la page 951. Ils réduisent l'acide azotique par le zinc dans une solution acide ; pour cela ils ajoutent du zinc à la solution de l'azotate, puis un peu d'acide sulfurique pur : ils ferment le vase avec un bouchon en caoutchouc traversé par un tube à deux boules contenant un peu d'acide sulfurique pour retenir tout l'ammoniaque que l'hydrogène pourrait entraîner ; au bout d'une heure ils rendent alcalin avec du carbonate de soude le contenu du ballon et des boules, ils ajoutent la dissolution bromée d'hypochlorite de soude et mesurent avec la solution d'arsénite de soude ce qui n'a pas été décomposé par l'ammoniaque. Les analyses citées sont satisfaisantes et sont faites avec peu de substance. Toutefois il serait bon de s'assurer par des recherches exactes si des quantités notables d'acide azotique seraient aussi transformées complètement en ammoniaque dans des dissolutions acides.

TABLES POUR LE CALCUL DES ANALYSES

TABLE I

ÉQUIVALENTS DES CORPS SIMPLES CITÉS DANS L'OUVRAGE *

Aluminium. Al. . .	15,75	(Dumas).
Antimoine. Sb. . .	122,00	(Dumas).
Argent. . . Ag. . .	107,97	(Marignac).
Arsenic. . . Ar. . .	75,00	(Pelouze, Berzelius).
Azote. . . Az. . .	14,00	(Marignac).
Baryum. . . Ba. . .	68,50	(Dumas).
Bismuth. . Bi. . .	208,00 (**)	(Schneider).
Bore. . . B. . .	11,00	(Berzelius).
Brome. . . Br. . .	80,00	(Marignac).
Cadmium. . Cd. . .	50,00	(C. de Haer).
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. . .	20,24	(Berlin, Peligot).
Cobalt. . . Co. . .	29,50 (***)	(Rothoff, Dumas).
Cuivre. . . Cu. . .	31,70	(Erdmann et Marchand).
Étain. . . Sn. . .	59,00 (****)	(Dumas).
Fer. . . Fe. . .	28,00	(Erdmann et Marchand).
Fluor. . . F. . .	19,00	(Louyet).

(*) J'indique ici les équivalents tels qu'ils résultent des meilleures expériences anciennes ou nouvelles. Les équivalents de quelques corps diffèrent de ceux admis autrefois, bien qu'on n'ait pas fait de nouvelles recherches à cet égard. Cela vient de ce qu'ils sont déduits d'autres équivalents qui depuis ont été corrigés. On trouvera les principales sources de nos connaissances sur cette question dans l'article de A. Ströcker, *Poids atomique*, du *Dictionnaire de chimie pure et appliquée* (2^e édit., t. II).

(**) 210,00 suivant Dumas.

(***) Les nouvelles expériences de W. J. Russel donnent 29,37. (*Zeitschr. f. Analys. Chem.*, II, 470.)

(****) 58,00 suivant Mulder.

TABLE I.

955

Hydrogène. H. . . .	1,00	(Dumas).
Iode. . . . I. . . .	127,00	(Marignac, Dumas).
Lithium. . . . Li. . . .	7,00	(C. Diehl, Troost).
Magnésium. Mg. . . .	12,00	(Marchand et Scherer).
Manganèse. Mn. . . .	27,50	(de Hauer, Dumas).
Mercure. . . . Hg. . . .	100,00	(Erdmann et Marchand).
Molybdène. Mo. . . .	46,00 (*)	(Berlin).
Nickel. . . . Ni. . . .	29,50 (**)	(Rothoff, Marignac, Dumas).
Or. Au. . . .	196,00	(Strecker).
Oxygène. . . . O. . . .	8,00	
Palladium. Pd. . . .	53,00	(Berzelius, Strecker).
Phosphore. Ph. . . .	31,00	(Schrötter).
Platine. . . . Pt. . . .	98,94	(Andrews).
Plomb. . . . Pb. . . .	103,50	(Berzelius, Dumas).
Potassium. K. . . .	59,11 —	(Marignac, Stas).
Rubidium. Rb. . . .	85,40	(Bunsen, Piccard).
Sélénium. Se. . . .	59,5 (***)	(En moyenne : Berzelius, Sacc, Erdmann et Marchand).
Silicium. . . . Si. . . .	14,00 (****)	(Dumas).
Sodium. . . . Na. . . .	23,00	(Pelouze, Stas).
Soufre. . . . S. . . .	16,00	(Erdmann et Marchand).
Strontium. Sr. . . .	43,75	(Dumas).
Thallium. Tl. . . .	203,00 (*****)	(Crooker).
Titane. . . . Ti. . . .	23,00	(Pierre).
Urane. . . . Ur. . . .	59,40 (*****)	(Ebelmen).
Zinc. . . . Zu. . . .	32,55	(Axel Erdmann).

(*) 48,00 suivant Dumas.

(**) W. J. Russell a trouvé 29,37.

(***) Dumas a trouvé 39,75.

(****) Silice = SiO_2 .

(*****) Suivant Lamy, 204.

(*****) Voir le renvoi de la page 16.

TABLE II

COMPOSITION DES BASES ET DES ACIDES OXYGÉNÉS.

a. Bases.

GROUPES :

I	Oxyde de cæsium	{	Cs.	155,00 . . .	94,35
			O.	8,00 . . .	5,67
			<hr/>		
			CsO.	141,00 . . .	100,00
	Oxyde de rubidium	{	Rb.	85,40 . . .	91,45
			O.	8,00 . . .	8,57
					<hr/>
			RbO.	93,40 . . .	100,00
	Potasse	{	K.	59,11 . . .	85,02
			O.	8,00 . . .	16,98
			<hr/>		
		KO.	47,11 . . .	100,00	
Soude	{	Na.	23,00 . . .	74,19	
		O.	8,00 . . .	25,81	
				<hr/>	
		NaO.	31,00 . . .	100,00	
Lithine	{	Li.	7,00 . . .	46,67	
		O.	8,00 . . .	55,55	
				<hr/>	
		LiO.	15,00 . . .	100,00	
Ammoniaque	{	AzH ⁴	18,00 . . .	69,23	
		O.	8,00 . . .	30,77	
				<hr/>	
		AzH ⁴ O.	26,00 . . .	100,00	
II	Baryte	{	Ba.	68,50 . . .	89,54
			O.	8,00 . . .	10,46
					<hr/>
			BaO.	76,50 . . .	100,00
	Strontiane	{	Sr.	43,75 . . .	84,54
			O.	8,00 . . .	15,46
					<hr/>
			SrO.	51,75 . . .	100,00
	Chaux	{	Ca.	20,00 . . .	71,45
			O.	8,00 . . .	28,57
			<hr/>		
		CaO.	28,00 . . .	100,00	

TABLE II.

957

II	Magnésie.	Mg.	12,00. . .	60,05	
		O.	8,00. . .	39,97	
		<hr/>		MgO.	20,00. . .
III	Alumine.	Al ²	27,50. . .	55,40	
		O ³	24,00. . .	46,60	
		<hr/>		Al ² O ³	51,50. . .
	Sesquioxyde de chrome.	Cr ²	52,48. . .	68,62	
		O ³	24,00. . .	51,38	
		<hr/>		Cr ² O ³	76,48. . .
IV	Oxyde de zinc.	Zn.	52,55. . .	80,26	
		O.	8,00. . .	19,74	
		<hr/>		ZnO.	40,55. . .
	Protoxyde de manganèse.	Mn.	27,50. . .	77,46	
		O.	8,00. . .	22,54	
		<hr/>		MnO.	35,50. . .
	Sesquioxyde de manganèse.	Mn ²	55,00. . .	69,62	
		O ³	24,00. . .	50,38	
		<hr/>		Mn ² O ³	79,00. . .
	Protoxyde de nickel.	Ni.	29,50. . .	78,67	
		O.	8,00. . .	21,33	
		<hr/>		NiO.	37,50. . .
Protoxyde de cobalt.	Co.	29,50. . .	78,67		
	O.	8,00. . .	21,33		
	<hr/>		CoO.	37,50. . .	100,00
Sesquioxyde de cobalt.	Co ²	59,00. . .	71,08		
	O ³	24,00. . .	28,92		
	<hr/>		Co ² O ³	83,00. . .	100,00
Protoxyde de fer.	Fe.	28,00. . .	77,78		
	O.	8,00. . .	22,22		
	<hr/>		FeO.	36,00. . .	100,00

IV	Peroxyde de fer.	Fe ²	56,00. . . .	70,00
		O ⁵	24,00. . . .	50,00
		<hr/>		Fe ² O ⁵
Oxyde d'argent.. . . .	Ag.	107,97. . . .	93,10	
	O..	8,00.	6,90	
	<hr/>		AgO.	115,97. . . .
Oxyde de plomb.	Pb..	103,50. . . .	92,85	
	O..	8,00.	7,17	
	<hr/>		PbO.	111,50. . . .
Protoxyde de mercure.	Hg ²	200,00. . . .	96,15	
	O..	8,00.	3,85	
	<hr/>		Hg ² O.	208,00. . . .
Bioxyde de mercure.. . . .	Hg	100,00. . . .	92,59	
	O..	8,00.	7,41	
	<hr/>		HgO.	108,00. . . .
Protoxyde de cuivre.. . . .	Cu ²	65,40. . . .	88,80	
	O..	8,00.	11,20	
	<hr/>		Cu ² O.	71,40. . . .
Bioxyde de cuivre.. . . .	Cu.	31,70. . . .	79,85	
	O..	8,00.	20,15	
	<hr/>		CuO.	39,70. . . .
Oxyde de bismuth.	Bi.	208,00. . . .	89,66	
	O ³	24,00. . . .	10,34	
	<hr/>		BiO ³	232,00. . . .
Oxyde de cadmium.	Cd.	56,00. . . .	87,50	
	O..	8,00.	12,50	
	<hr/>		CdO.	64,00. . . .
VI	Oxyde d'or..	Au.	196,00. . . .	89,09
		O ³	24,00. . . .	10,91
		<hr/>		AuO ³

VI	Oxyde de platine.	}	Pt.	98,94. . . .	86,08
			O ²	16,00. . . .	13,92
			PtO ²		114,94. . . .
	Oxyde d'antimoine.	}	Sb.	122,00. . . .	85,56
			O ⁵	24,00. . . .	16,44
			SbO ⁵		146,00. . . .
	Protoxyde d'étain.	}	Sn.	59,00. . . .	88,06
			O.	8,00. . . .	11,94
			SnO.		67,00. . . .
	Bioxyde d'étain.	}	SnO.	59,00. . . .	78,67
			O ²	16,00. . . .	21,53
			SnO ²		75,00. . . .
	Acide arsénieux.	}	Ar.	75,00. . . .	75,76
			O ⁵	24,00. . . .	24,24
			ArO ⁵		99,00. . . .
Acide arsénique.	}	Ar.	75,00. . . .	65,22	
		O ⁵	40,00. . . .	54,78	
		AsO ⁵		115,00. . . .	100,00

b. Acides.

Acide chromique.	}	Cr.	26,24. . . .	52,25
		O ⁵	24,00. . . .	47,77
		CrO ⁵		50,24. . . .
Acide sulfurique.	}	S.	16,00. . . .	40,00
		O ⁵	24,00. . . .	60,00
		SO ⁵		40,00. . . .
Acide phosphorique.	}	Ph.	51,00. . . .	45,66
		O ⁵	40,00. . . .	56,54
		PhO ⁵		71,00. . . .
Acide borique.	}	Bo.	11,00. . . .	51,45
		O ⁵	24,00. . . .	68,57
		BoO ⁵		55,00. . . .

TABLE II.

Acide oxalique.	{	C ⁴	24,00. . . .	33,33
		O ⁸	48,00. . . .	66,67
		C ⁴ O ⁸	72,00. . . .	100,00
Acide carbonique.	{	C.	6,00. . . .	27,27
		O ²	16,00	72,73
		CO ²	22,00. . . .	100,00
Acide silicique.	{	Si.	14,00. . . .	46,67
		O ²	16,00. . . .	53,33
		SiO ²	30,00. . . .	100,00
Acide azotique.	{	Az.	14,00. . . .	25,93
		O ⁸	40,00. . . .	74,07
		AzO ⁸	54,00. . . .	100,00
Acide chlorique.	{	Cl.	35,46. . . .	46,99
		O ⁸	40,00. . . .	53,01
		ClO ⁸	75,46. . . .	100,00

TABLE III

RÉDUCTION DES COMBINAISONS TROUVÉES EN ÉLÉMENTS CHERCHÉS
PAR UNE SIMPLE MULTIPLICATION OU DIVISION.

(Cette table ne renferme que les combinaisons qu'on rencontre le plus fréquemment. — Les résultats précédés du signe (!) sont tout à fait exacts. — Pour des recherches spéciales, on pourrait étendre cette table autant qu'on voudrait d'après les méthodes indiquées au § 199.)

Analyses inorganiques.

Plomb.

Oxyde de plomb $\times 0,9285 =$ plomb.

Chlore.

Chlorure d'argent \times par $0,24724 =$ Chlore.

Fer.

! Peroxyde de fer $\times 0,7 = 2$ fer.

! Peroxyde de fer $\times 0,9 = 2$ protoxyde de fer.

Potasse.

Chlorure de potassium $\times 0,52445 =$ potassium.

Sulfate de potasse $\times 0,5408 =$ potasse.

Chlorure double de platine et de potassium $\times 0,50507$

ou

Chlorure double de platine et de potassium.

3,278

} = chlorure de potassium.

Chlorure double de platine et de potassium. $\times 0,19272$

ou

Chlorure double de platine et de potassium.

5,188
IRIS - LILYAD - Université Lille 1

} = 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.

Manganèse.

Oxyde salin de manganèse $\times 0,72052 = 5$ manganèse.

Oxyde salin de manganèse $\times 0,95013 = 3$ protoxyde de manganèse.

Soude.

Chlorure de sodium $\times 0,5502 =$ soude.

Sulfate de soude $\times 0,43658 =$ soude.

Acide phosphorique.

Pyrophosphate de magnésie $\times 0,6396 =$ acide phosphorique.

Phosphate d'urane ($2\text{Ur}^2\text{O}^3, \text{PhO}^5$) $\times 0,1991 =$ acide phosphorique.

Soufre.

Sulfate de baryte $\times 0,13754 =$ soufre.

Acide sulfurique.

Sulfate de baryte $\times 0,54355 =$ acide sulfurique

Analyses organiques élémentaires.

Carbone.

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{Acide carbonique} \times 0,2727 \\
 \text{ou} \\
 \text{Acide carbonique} \\
 \hline
 5,666 \\
 \text{ou} \\
 \text{Acide carbonique} \times 5. . . \\
 \hline
 11
 \end{array} \right\} = \text{carbone.}$$

Hydrogène

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{Eau} \times 0,11111 \\
 \text{ou} \\
 \text{Eau.} \\
 \hline
 9
 \end{array} \right\} = \text{hydrogène.}$$

Azote.

Sel double de platine et d'ammoniaque $\times 0,06269 = \text{azote}$
 Platine $\times 0,1415 = \text{azote.}$

TABLE

DONNANT LA QUANTITÉ DES ÉLÉMENTS CHERCHÉS

ÉLÉMENTS.	COMPOSÉS TROUVÉS.	CORPS CHERCHÉS.	a
Aluminium	Alumine Al_2O_3	Aluminium Al^2	0,55398
Ammonium	Chlorure d'ammonium AzH_4Cl	Ammoniaque AzH_3	0,51804
	Chlorure double d'ammonium et de platine $AzH_4Cl, PtCl_2$	Oxyde d'ammonium AzH_4O	0,11614
	Chlorure double d'ammonium et de platine $AzH_4Cl, PtCl_2$	Ammoniaque AzH_3	0,07614
Antimoine	Oxyde d'antimoine SbO_3	Antimoine Sb	0,85562
	Sulfure d'antimoine SbS_3	Antimoine Sb	0,71765
	Sulfure d'antimoine SbS_5	Oxyde d'antimoine SbO_5	0,85882
	Acide antimonic SbO_4	Oxyde d'antimoine SbO_3	0,94805
Argent	Chlorure d'argent $AgCl$	Argent Ag	0,75276
	Chlorure d'argent $AgCl$	Oxyde d'argent AgO	0,80854
Arsenic	Acide arsénieux AsO_3	Arsenic As	0,75758
	Acide arsénique AsO_5	Arsenic As	0,65217
	Acide arsénique AsO_5	Acide arsénieux AsO_3	0,86087
	Trisulfure d'arsenic As_2S_3	Acide arsénieux AsO_3	0,80488
	Trisulfure d'arsenic As_2S_5	Acide arsénique AsO_5	0,95496
	Arséniate ammoniaco-magnésien $2MgO, AzH_4O, AsO_3 + Aq$	Acide arsénique AsO_3	0,60526
	Arséniate ammoniaco-magnésien $2MgO, AzH_4O, AsO_5 + Aq$	Acide arsénieux AsO_3	0,52105
Azote	Chlorure double de platine et d'ammonium $AzH_4Cl, PtCl_2$	Azote Az	0,06074
	Platine Pt	Azote Az	0,14155
	Sulfate de baryte $IRIS - LILLIARD, université Lille$	Acide azotique AzO_3	0,46352

IV

CORRESPONDANT AUX POIDS DES ÉLÉMENTS TROUVÉS.

2	3	4	5	6	7	8	9
1,06796	1,60194	2,15592	2,66990	3,20589	3,75787	4,27185	4,80583
0,67008	0,95415	1,27217	1,59021	1,90825	2,22629	2,54433	2,86237
0,23288	0,54932	0,46576	0,58220	0,69864	0,81508	0,95152	1,04796
0,15228	0,22842	0,50456	0,58070	0,45684	0,55299	0,60913	0,68257
1,67125	2,50685	3,34247	4,17808	5,01570	5,84952	6,68194	7,52055
1,43520	2,15294	2,87059	3,58854	4,30588	5,02355	5,74118	6,45882
1,71765	2,57647	3,43550	4,29412	5,15294	6,01177	6,87059	7,72942
1,89610	2,84416	3,79221	4,74026	5,68851	6,63656	7,58442	8,55247
1,50552	2,25828	3,01104	3,76580	4,51656	5,26932	6,02208	6,77484
1,61708	2,42562	3,23416	4,04270	4,85124	5,65978	6,46832	7,27686
1,51516	2,27274	3,03052	3,78790	4,54548	5,30506	6,06064	6,81822
1,30455	1,95652	2,60870	3,26087	3,91304	4,56522	5,21759	5,86957
1,72174	2,58261	3,44548	4,30435	5,16521	6,02608	6,88695	7,74782
1,60975	2,41463	3,21951	4,02459	4,82927	5,63415	6,45902	7,24590
1,86992	2,80488	3,75984	4,67480	5,60975	6,54471	7,47967	8,41163
1,21053	1,81579	2,42105	3,02631	3,63158	4,23684	4,84210	5,44737
1,04210	1,56316	2,08421	2,60526	3,12631	3,64736	4,16842	4,68947
0,12542	0,18812	0,25085	0,31354	0,37625	0,43896	0,50166	0,56437
0,28510	0,42464	0,56619	0,70774	0,84929	0,99084	1,15238	1,27593
0,02704	1,59056	1,85408	2,31760	2,78111	3,24463	3,70815	4,17167

ÉLÉMENTS.	COMPOSÉS TROUVÉS.	CORPS CHERCHÉS.	1	
Azote.	Cyanure d'argent Ag, C ² Az	Cyanogène C ² Az	0,19410	
	Cyanure d'argent Ag, C ² Az	Acide cyanhydrique H, C ² Az	0,20156	
Baryum	Baryte BaO	Baryum Ba	0,89542	
	Sulfate de baryte BaO, SO ³	Baryte BaO	0,65665	
	Carbonate de baryte BaO, CO ² .	Baryte BaO	0,77665	
	Fluosiliciure de baryum BaFl, SiFl ²	Baryte BaO	0,54839	
	Bismuth	Oxyde de bismuth BiO ³	Bismuth Bi	0,80655
		Bore	Acide borique BoO ³	Bore Bo
Brome	Bromure d'argent AgBr.		Brome Br	0,42560
Cadmium	Oxyde de cadmium CdO	Cadmium Cd	0,87500	
Calcium	Chaux CaO	Calcium Ca	0,71429	
	Sulfate de chaux CaO, SO ³	Chaux CaO	0,41176	
	Carbonate de chaux CaO, CO ²	Chaux CaO	0,56000	
Carbone	Acide carbonique CO ²	Carbone C	0,27273	
	Carbonate de chaux CaO, CO ²	Acide carbonique CO ²	0,44000	
Chlore	Chlorure d'argent AgCl	Chlore Cl	0,24724	
	Chlorure d'argent AgCl	Acide chlorhydrique HCl	0,25421	
Chrome	Sesquioxyde de chrome Cr ² O ³	Chrome Cr ²	0,68619	
	Sesquioxyde de chrome Cr ² O ³	Acide chromique 2CrO ³	1,34581	
	Chromate de plomb PbO, CrO ³	Acide chromique CrO ³	0,54062	
Cobalt	Cobalt Co	Protoxyde de cobalt CoO	1,27119	
	Sulfate de protoxyde de cobalt CoO, SO ³	Protoxyde de cobalt CoO	0,48387	
	Azotite de potasse et de cobalt Co ² O ³ , 5KO, 5AzO ³ + 2H ² O	Protoxyde de cobalt 2CoO	0,17348	
	Azotite de potasse et de cobalt Co ² O ³ , 5KO, 5AzO ³ + 2H ² O	Cobalt 2Co	0,13648	
	Sulfate de protoxyde de cobalt IRIS - $\frac{1}{2}$ sulfate de potasse 2(CoO, SO ³) + 3(KO, SO ³)	Protoxyde de cobalt 2CoO	0,18015	

TABLE IV.

967

2	3	4	5	6	7	8	9
0,38820	0,58250	0,77640	0,97050	1,16460	1,35870	1,55280	1,74690
0,40512	0,60468	0,80624	1,00780	1,20936	1,41092	1,61248	1,81404
1,79085	2,68627	5,58170	4,47712	5,37255	6,26797	7,16340	8,05882
1,31350	1,96996	2,62661	3,28526	3,93091	4,59656	5,25322	5,90987
1,55350	2,52975	3,10660	3,88325	4,65090	5,43655	6,21320	6,98985
1,09677	1,64516	2,19555	2,74494	3,29032	3,83871	4,38710	4,93548
1,79310	2,68965	3,58620	4,48275	5,37930	6,27586	7,17240	8,06895
0,62857	0,94286	1,25714	1,57143	1,88572	2,20000	2,51429	2,82857
0,85120	1,27680	1,70240	2,12800	2,55360	2,97920	3,40480	3,83040
1,75000	2,62500	3,50000	4,37500	5,25000	6,12500	7,00000	7,87500
1,42857	2,14286	2,85714	3,57143	4,28571	5,00000	5,71429	6,42857
0,82353	1,23529	1,64706	2,05882	2,47059	2,88235	3,29412	3,70588
1,12000	1,68000	2,24000	2,80000	3,36000	3,92000	4,48000	5,04000
0,54546	0,81818	1,09091	1,36364	1,63636	1,90909	2,18181	2,45455
0,88000	1,32000	1,76000	2,20000	2,64000	3,08000	3,52000	3,96000
0,49448	0,74172	0,98896	1,23620	1,48344	1,73068	1,97792	2,22516
0,50842	0,76265	1,01684	1,27105	1,52526	1,77947	2,03368	2,28789
1,37238	2,05858	2,74477	3,43096	4,11715	4,80334	5,48954	6,17573
2,62762	5,91142	5,25525	6,56904	7,88285	9,19666	10,51046	11,82427
0,62124	0,93187	1,24249	1,55311	1,86373	2,17435	2,48498	2,79560
2,54237	3,81556	5,08474	6,35593	7,62712	8,89830	10,16949	11,44067
0,96774	1,45161	1,93548	2,41935	2,90323	3,38710	3,87097	4,35484
0,54696	0,52044	0,69392	0,86739	1,04087	1,21435	1,38783	1,56131
0,27295	0,40945	0,54591	0,68258	0,81886	0,95554	1,09182	1,22829
0,36029	0,54044	0,72058	0,90073	1,08088	1,26102	1,44117	1,62131

ÉLÉMENTS.	COMPOSÉS TROUVÉS.	CORPS CHERCHÉS.	#
Cobalt	Sulfate de protoxyde de cobalt + sulfate de potasse $2(\text{CoO}, \text{SO}^3) + 3(\text{KO}, \text{SO}^3)$	Cobalt 2CoO	0,14171
Cuivre	Oxyde de cuivre CuO Sulfure de cuivre Cu^2S	Cuivre Cu Cuivre 2Cu	0,79840 0,79840
Étain	Bioxyde d'étain SnO^2 Bioxyde d'étain, SnO^2	Étain Sn Protoxyde d'étain SnO	0,78667 0,89355
Fer	Sesquioxycde de fer Fe^3O^3 Sesquioxycde de fer Fe^2O^3 Sulfure de fer FeS	Fer 2Fe Protoxyde de fer 2FeO Fer Fe	0,70000 0,90000 0,63636
Fluor	Fluorure de calcium CaFl Fluorure de silicium SiFl^2	Fluor Fl Fluor 2Fl	0,48718 0,73077
Hydrogène	Eau HO	Hydrogène H	0,11111
Iode	Iodure d'argent AgI Iodure de palladium PdI	Iode I Iode I	0,54049 0,70556
Lithium	Carbonate de lithine LiO, CO^2 Sulfate de lithine LiO, SO^3 Phosphate basique de lithine $3\text{LiO}, \text{PhO}^3$	Lithine LiO Lithine LiO Lithine 3LiO	0,40541 0,27273 0,38793
Magnésium	Magnésie MgO Sulfate de magnésie MgO, SO^3 Pyrophosphate de magnésie $\text{PhO}^3, 2\text{MgO}$	Magnésium Mg Magnésie MgO Magnésie 2MgO	0,60030 0,33350 0,56056
Manganèse	Protoxyde de manganèse MnO Oxyde salin de manganèse $\text{MnO} + \text{Mn}^2\text{O}^3$ Sesquioxycde de manganèse Mn^3O^3 Sulfate de manganèse MnO, SO^3 Sulfure de manganèse MnS	Manganèse Mn Manganèse 3Mn Manganèse 2Mn Protoxyde de mang. MnO Protoxyde de mang. MnO Manganèse Mn	0,77465 0,72052 0,60620 0,47020 0,81609 0,65218

2	3	4	5	6	7	8	9
0,28343	0,42514	0,56686	0,70857	0,85029	0,99200	1,13372	1,27543
1,59698	2,59547	3,19396	3,99244	4,79093	5,58942	6,38791	7,18640
1,59698	2,59547	3,19396	3,99244	4,79093	5,58942	6,38791	7,18640
1,57333	2,36000	3,14667	3,93330	4,72000	5,50667	6,29334	7,08000
1,78667	2,68000	3,57333	4,46667	5,36000	6,25333	7,14666	8,04000
1,40000	2,10000	2,80000	3,50000	4,20000	4,90000	5,60000	6,30000
1,80000	2,70000	3,60000	4,50000	5,40000	6,30000	7,20000	8,10000
1,27273	1,90909	2,54546	3,18182	3,81818	4,45455	5,09091	5,72728
0,97456	1,46154	1,94872	2,43590	2,92307	3,41027	3,89743	4,38461
1,46154	2,19231	2,92308	3,65385	4,38461	5,11538	5,84615	6,57692
0,22222	0,33333	0,44444	0,55555	0,66667	0,77778	0,88889	9,00000
1,08099	1,62148	2,16198	2,70247	3,24297	3,78346	4,32396	4,86445
1,41111	2,11667	2,82222	3,52778	4,23334	4,93889	5,64445	6,35000
0,81081	1,21622	1,62162	2,02703	2,43245	2,83784	3,24324	3,64865
0,54545	0,81818	1,09091	1,36364	1,63636	1,90909	2,18182	2,45454
0,77586	1,16379	1,55172	1,93966	2,32759	2,71552	3,10345	3,49138
1,20061	1,80091	2,40121	3,00151	3,60182	4,20212	4,80242	5,40273
0,66700	1,00051	1,33401	1,66751	2,00101	2,33451	2,66802	3,00152
0,72072	1,08108	1,44144	1,80180	2,16216	2,52252	2,88288	3,24324
1,54930	2,32394	3,09859	3,87324	4,64789	5,42254	6,19718	6,97183
1,44105	2,16157	2,88210	3,60262	4,23314	5,04367	5,76419	6,48472
1,39241	2,08861	2,78481	3,48102	4,17722	4,87342	5,56962	6,26583
0,94040	1,41060	1,88080	2,35099	2,82119	3,29139	3,76159	4,23179
1,65218	2,44828	3,26437	4,08046	4,89655	5,71264	6,52874	7,34483
1,26437	1,89655	2,52874	3,16092	3,79310	4,42529	5,05747	5,68966

ÉLÉMENTS.	COMPOSÉS TROUVÉS.	CORPS CHERCHÉS.	1
Mercure	Mercure 2Hg	Protoxyde de mercure Hg ² O	1,04000
	Mercure Hg	Bioxyde de mercure HgO	1,08000
Nickel	Protochlorure de mercure Hg ² Cl	Mercure 2Hg	0,84940
	Bisulfure de mercure HgS	Mercure Hg	0,86207
Oxygène	Protoxyde de nickel NiO	Nickel Ni	0,78667
	Alumine Al ² O ³	Oxygène 50	0,46602
	Antimoine (Oxyde d') SbO ³	Oxygène 50	0,16438
	Argent (Oxyde d') AgO	Oxygène 0	0,06898
	Arsénieux (Acide) AsO ³	Oxygène 30	0,24242
	Arsénique (Acide) AsO ⁵	Oxygène 50	0,34783
	Baryte BaO	Oxygène 0	0,10458
	Bismuth (Oxyde de) BiO ³	Oxygène 30	0,10345
	Cadmium (Oxyde de) CdO	Oxygène 0	0,12500
	Chaux CaO	Oxygène 0	0,28571
	Chrome (Sesquioxyde de) Cr ² O ³	Oxygène 50	0,51581
	Cobalt (Protoxyde de) CoO	Oxygène 0	0,21555
	Cuivre (Bioxyde de) CuO	Oxygène 0	0,20451
	Étain (Bioxyde d') SnO ²	Oxygène 20	0,21555
	Fer (Peroxyde de) Fe ² O ³	Oxygène 50	0,50000
	Fer (Protoxyde de) FeO	Oxygène 0	0,22222
	Hydrogène (Oxyde d') HO	Oxygène 0	0,88889
	Magnésic MgO	Oxygène 0	0,59970
	Manganèse (Protoxyde de) MnO	Oxygène 0	0,22555
	Manganèse (Oxyde salin de) MnO + Mn ² O ³	Oxygène 40	0,27947
	Manganèse (Sesquioxyde de) Mn ² O ³	Oxygène 50	0,50380

TABLE IV.

971

2	3	4	5	6	7	8	9
2,08000	3,12000	4,16000	5,20000	6,24000	7,28000	8,32000	9,36000
2,16000	3,24000	4,32000	5,40000	6,48000	7,56000	8,64000	9,72000
1,69880	2,54820	3,59760	4,24701	5,09641	5,94581	6,79521	7,64461
1,72414	2,58621	3,44828	4,31054	5,17241	6,03448	6,89655	7,75862
1,57533	2,36000	3,14667	3,93333	4,72000	5,50667	6,29334	7,08000
0,93204	1,59806	1,86408	2,33010	2,79611	3,26213	3,72815	4,19417
0,52877	0,49315	0,65754	0,82192	0,98630	1,15069	1,31507	1,47946
0,13796	0,20694	0,27592	0,34490	0,41388	0,48286	0,55184	0,62082
0,48484	0,72726	0,96968	1,21210	1,45452	1,69694	1,93936	2,18178
0,69565	1,04348	1,59150	1,73915	2,08696	2,43478	2,78261	3,13043
0,20915	0,31373	0,41830	0,52288	0,62745	0,73203	0,83660	0,94118
0,20690	0,31035	0,41580	0,51725	0,62070	0,72415	0,82760	0,93105
0,25000	0,37500	5,00000	0,62500	0,75000	0,87500	1,00000	1,12500
0,57143	0,85714	1,14286	1,42857	1,71429	2,00000	2,28571	2,57143
0,62762	0,94143	1,25524	1,56905	1,88286	2,19667	2,51048	2,82429
0,42667	0,64000	0,85333	1,06667	1,28000	1,49333	1,70666	1,92000
0,40302	0,60453	0,80604	1,00756	1,20907	1,41058	1,61209	1,81360
0,42667	0,64000	0,85333	1,06667	1,28000	1,49333	1,70667	1,92000
0,60000	0,90000	1,20000	1,50000	1,80000	2,10000	2,40000	2,70000
0,44444	0,66667	0,88889	1,11111	1,33333	1,55555	1,77778	2,00000
1,77778	2,66667	3,55556	4,44445	5,33333	6,22222	7,11111	8,00000
0,79939	1,19909	1,59879	1,99849	2,39818	2,79788	3,19758	3,59727
0,45070	0,67606	0,90141	1,12676	1,35211	1,57746	1,80282	2,02817
0,55895	0,83845	1,11790	1,39738	1,67686	1,95633	2,23581	2,51528
0,60759	0,91139	1,21519	1,51899	1,82278	2,12658	2,43038	2,73417

ÉLÉMENTS.	COMPOSÉS TROUVÉS.	CORPS CHERCHÉS.	1	
Oxygène	Mercure (Bioxyde de) HgO	Oxygène O	0,07407	
	Mercure (Protoxyde de) Hg^2O	Oxygène O	0,03846	
	Nickel (Protoxyde de) NiO	Oxygène O	0,21355	
	Plomb (Oxyde de) PbO	Oxygène O	0,07175	
	Potasse KO	Oxygène O	0,16982	
	Silicique (Acide) SiO^2	Oxygène $2O$	0,55355	
	Soude NaO	Oxygène O	0,25810	
	Strontiane SrO	Oxygène O	0,15459	
	Zinc (Oxyde de) ZnO	Oxygène O	0,19740	
	Phosphore	Acide phosphorique PhO^5	Phosphore Ph	0,45662
		Pyrophosphate de magnésie $PhO^5, 2MgO$	Acide phosphorique PhO^5	0,63964
		Phosphate de fer PhO^5, Fe^2O^5	Acide phosphorique PhO^5	0,47020
		Phosphate d'argent $PhO^5, 5AgO$	Acide phosphorique PhO^5	0,16949
Phosphate d'urane $PhO^5, 2U^2O^5$		Acide phosphorique PhO^5	0,19910	
Pyrophosphate d'argent $PhO^5, 2AgO$		Acide phosphorique PhO^5	0,25457	
Plomb		Oxyde de plomb PbO	Plomb Pb	0,92825
	Sulfate de plomb PbO, SO^5	Oxyde de plomb PbO	0,73597	
	Sulfate de plomb PbO, SO^5	Plomb Pb	0,68517	
	Chlorure de plomb $PbCl$	Oxyde de plomb PbO	0,80259	
	Chlorure de plomb $PbCl$	Plomb Pb	0,74482	
	Sulfure de plomb PbS	Oxyde de plomb PbO	0,93505	
	Potassium.	Potasse KO	Potassium K	0,85018
		Sulfate de potasse $KOSO^5$	Potasse KO	0,54080
		Azotate de potasse KOA_7O^5	Potasse KO	0,46590
		Chlorure de potasse KCl	Potassium K	0,52445

2	3	4	5	6	7	8	9
0,14815	0,22222	0,20630	0,37037	0,44444	0,51852	0,59259	0,66667
0,07692	0,11559	0,15585	0,19231	0,23077	0,26923	0,30770	0,34616
0,42667	0,64000	0,85333	1,06667	1,28000	1,49333	1,70667	1,92000
0,14550	0,21525	0,28700	0,55874	0,45040	0,50224	0,57599	0,64574
0,53904	0,50946	0,67928	0,84910	1,01892	1,18874	1,35856	1,51858
1,06667	1,60000	2,15533	2,66667	3,20000	3,73555	4,26667	4,80000
0,51621	0,77451	1,03242	1,29052	1,54865	1,80675	2,06484	2,32294
0,50918	0,46577	0,61836	0,77295	0,92753	1,08212	1,23671	1,39130
0,59480	0,59220	0,78901	0,98700	1,18440	1,38180	1,57920	1,77660
0,87324	1,50986	1,74648	2,18309	2,61971	3,05633	3,49295	3,92957
1,27928	1,91892	2,55856	3,19820	3,83784	4,47748	5,11712	5,75676
0,91040	1,41060	1,88080	2,55099	2,82119	3,29139	3,76159	4,23179
0,55898	0,50847	0,67796	0,84745	1,01694	1,18643	1,55592	1,52541
0,39821	0,59751	0,79641	0,99531	1,19462	1,59372	1,59282	1,79192
0,46874	0,70311	0,93748	1,17185	1,40622	1,64059	1,87496	2,10933
1,85650	2,78475	3,71500	4,64126	5,56951	6,49776	7,42601	8,35426
1,47195	2,20792	2,94590	3,67987	4,41584	5,15182	5,88779	6,62377
1,36634	2,04950	2,75267	3,41584	4,09901	4,78218	5,46534	6,14851
1,60478	2,40717	3,20956	4,01195	4,81433	5,61672	6,41911	7,22150
1,48964	2,25446	2,97928	3,72409	4,46891	5,21375	5,95855	6,70557
1,86611	2,79916	3,73222	4,66527	5,59832	6,53138	7,46443	8,39740
1,66056	2,49054	3,52072	4,15090	4,98108	5,81126	6,64144	7,47162
1,08161	1,62241	2,16321	2,70402	3,24482	3,78563	4,32643	4,86723
0,95179	1,59769	1,86359	2,32949	2,79539	3,26129	3,72719	4,19309
1,04800	1,57575	2,00780	2,62225	3,14669	3,67114	4,19559	4,72004

ÉLÉMENTS.	COMPOSÉS TROUVÉS.	CORPS CHERCHÉS.	■
Potassium	Chlorure de potassium KCl	Potasse KO	0,65175
	Chlorure double de platine et de potassium KCl, PtCl ²	Potasse KO	0,10272
Silicium	Chlorure double de platine et de potassium KCl, PtCl ²	Chlorure de potassium KCl	0,50507
	Acide silicique SiO ²	Silicium Si	0,46667
Sodium	Soude NaO	Sodium Na	0,74190
	Sulfate de soude NaO, SO ⁵	Soude NaO	0,43658
	Azotate de soude NaO, AzO ⁵	Soude NaO	0,56465
	Chlorure de sodium NaCl	Soude NaO	0,55022
	Chlorure de sodium NaCl	Sodium Na	0,39537
	Carbonate de soude NaO, CO ²	Soude NaO	0,58487
	Sulfate de baryte BaO, SO ⁵	Soufre S	0,13754
	Trisulfure d'arsenic ArS ⁵	Soufre 5S	0,39024
	Sulfate de baryte BaO, SO ⁵	Acide sulfurique SO ⁵	0,54535
	Strontium	Strontiane SrO	Strontiane Sr
Sulfate de strontiane SrO, SO ⁵		Strontiane SrO	0,56405
Carbonate de strontiane SrO, CO ²		Strontiane SrO	0,70169
Zinc	Oxyde de zinc ZnO	Zinc Zn	0,80260
	Sulfure de zinc ZnS	Oxyde de zinc ZnO	0,85515
	Sulfure de zinc ZnS	Zinc Zn	0,67051
	Sulfure de zinc ZnS	Zinc Zn	0,67051

TABLE IV.

2	3	4	5	6	7	8	9
1,26346	1,89519	2,52692	3,15865	3,79037	4,42210	5,05383	5,68556
0,38545	0,57817	0,77090	0,96362	1,15634	1,34907	1,54179	1,73452
0,61015	0,91522	1,22030	1,52537	1,83044	2,13552	2,44059	2,74567
0,95353	1,40001	1,86667	2,35353	2,80000	3,26667	3,73353	4,20000
1,48379	2,22569	2,96758	3,70948	4,45137	5,19327	5,93516	6,67706
0,87316	1,30975	1,74653	2,18291	2,61949	3,05607	3,49265	3,92924
0,72950	1,09595	1,45860	1,82525	2,18789	2,55254	2,91719	3,28184
1,06043	1,59065	2,12086	2,65108	3,18130	3,71151	4,24173	4,77194
0,78673	1,18009	1,57346	1,96685	2,36019	2,75356	3,14692	3,54029
1,16974	1,75460	2,33947	2,92434	3,50921	4,09407	4,67894	5,26381
0,27468	0,41202	0,54936	0,68670	0,82405	0,96137	1,09871	1,23605
0,78049	1,17073	1,56097	1,95122	2,34146	2,73170	3,12194	3,51219
0,68670	1,05004	1,37339	1,71674	2,06009	2,40544	2,74678	3,09013
1,69082	2,55623	3,58164	4,22705	5,07247	5,91788	6,76529	7,60870
1,12807	1,69210	2,25613	2,82017	3,38420	3,94823	4,51226	5,07650
1,40539	2,10508	2,80678	3,50848	4,21017	4,91186	5,61556	6,31526
1,60520	2,40780	3,21040	4,01500	4,81560	5,61820	6,42080	7,22340
1,67031	2,50546	3,34062	4,17577	5,01092	5,84608	6,68123	7,51659
1,54061	2,01092	2,68125	3,35154	4,02184	4,69215	5,36246	6,03276

TABLE V

DENSITÉS RELATIVES ET DENSITÉS ABSOLUES DE QUELQUES GAZ.

	POIDS SPÉCIFIQUE CELUI DE L'AIR = 1,000.	POIDS EN GRAMMES DE 1 LITRE (1000 CC.) à 0° et 760 ^m .
Air atmosphérique.	1,0000	1,29366
Oxygène.	1,10852	1,43379
Hydrogène.	0,06927	0,08961
Vapeur d'eau.	0,62345	0,80651
Vapcur de carbone.	0,85124	1,07534
Acide carbonique.	1,52594	1,97146
Oxyde de carbone.	0,96978	1,25456
Gaz des marais.	0,55416	0,71689
Gaz oléfiant.	0,96978	1,25456
Vapeur de phosphore.	4,29474	5,55595
Vapeur de soufre.	6,64992	8,60273
Acide sulfurique.	1,17759	1,52540
Vapeur d'iode.	8,78898	11,36995
Vapeur de brome.	5,53952	7,16625
Chlore.	2,45631	3,17763
Azote.	0,96978	1,25456
Ammoniaque.	0,58879	0,76169
Cyanogène.	1,80102	2,52091

TABLE VI

COMPARAISON DU THERMOMÈTRE A MERCURE AVEC LE THERMOMÈTRE A AIR,
SUIVANT MAGNUS

DEGRÉS DU THERMOMÈTRE A MERCURE	DEGRÉS DU THERMOMÈTRE A AIR.
100.	100,
150.	148,74
200.	197,49
250.	245,39
500.	294,51
550.	320,92

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	4
------------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

PREMIÈRE SECTION. — PRATIQUE DE L'ANALYSE

CHAPITRE I^{er}

Des opérations. § 1.	7
I. DES DOSAGES. § 2.	7
1. Des pesées.	7
a. De la balance. § 3.	8
Sa justesse. § 4.	8
Sa sensibilité. § 5.	10
Essai d'une balance. § 6 et § 7.	11
b. Des poids. § 8.	13
c. De la pesée. § 9.	15
Règles pour bien peser. § 10.	17
2. Mesure des volumes. § 11.	18
a. Mesure des gaz. § 12.	19
Manière de faire exactement la lecture. § 13.	21
Influence de la température. § 14.	25
— de la pression. § 15.	25
— de l'humidité. § 16.	26
b. Mesure des liquides. § 17.	27
α. En remplissant des vases gradués.	27

aa. Vases ne servant qu'à mesurer un volume déterminé de liquide.	
1. Ballons ou flacons jaugés. § 18.	27
bb. Vases servant à mesurer des volumes quelconques de liquide.	
2. Éprouvettes gradués. § 19.	29
β. En vidant des vases gradués.	
aa. Vases ne servant qu'à mesurer un volume déterminé de liquide.	
3. Pipettes graduées. § 20.	50
bb. Vases servant à mesurer des volumes quelconques de liquide.	
4. Burettes. § 21.	52
I. Burettes à pince. § 21.	52
II. Burette de Gay-Lussac. § 22.	53
III. Burette de Geissler. § 23.	40
II. PRÉPARATIONS PRÉLIMINAIRES A FAIRE SUEUR AUX CORPS POUR LES AMENER A L'ÉTAT CONVENABLE POUR EN FAIRE L'ANALYSE.	
1. Choix de la substance. § 24.	40
2. Division mécanique. § 25.	41
3. Dessiccation. § 26.	44
Exsiccateur. § 27.	45
Bains-marie. § 28.	48
Bains d'air chaud. § 29.	51
Bains d'huile. § 30.	54
Disque dessiccateur. § 31.	56
III. OPÉRATIONS QUE L'ON A GÉNÉRALEMENT A FAIRE DANS LES ANALYSES QUANTITATIVES. § 32.	57
1. Pesée de la substance. § 33.	58
2. Dosage de l'eau. § 34.	59
a. Par la perte de poids § 35.	60
b. Par la pesée directe de l'eau. § 36.	62
3. Procédés pour dissoudre les corps. § 37.	64
a. Dissolution directe. § 38.	64
b. Dissolution précédée d'une désagrégation. § 39.	60
4. Opérations pour donner aux corps dissous une forme qui permette de les peser. § 40.	66
a. Évaporation. § 41.	67
Pesée du résidu de l'évaporation. § 42.	73
b. Précipitation. § 43.	74
α. Précipitation suivie d'une décantation. § 44.	76
β. Précipitation suivie d'une filtration. § 45.	76
aa. Appareils pour filtrer.	77
bb. Règles à suivre pour filtrer. § 46.	79
cc. Lavage. § 47.	80
7. Précipitation suivie d'une décantation et d'une filtration. § 48.	81
Traction à l'huile pour les précipités. § 49.	82

aa. Dessiccation des précipités. § 50.	82
bb. Calcination des précipités. § 51.	84
Première méthode (calcination avec le filtre). § 52.	87
Seconde méthode (calcinations séparées du filtre et du précipité). § 53.	88
5. Analyses par les liqueurs titrées. § 54.	89

CHAPITRE DEUXIÈME

Des réactifs. § 55.	92
A. RÉACTIFS POUR LES ANALYSES EN POIDS PAR LA VOIE HUMIDE	
I. Dissolvants simples. § 56.	93
II. Acides et halogènes.	93
a. Oxacides. § 57.	93
b. Hydracides et halogènes. § 58.	94
c. Sulfacides.	96
III. Bases et métaux.	
a. Oxybases et métaux.	96
α . Alcalis.	96
β Et terres alcalines. § 59.	96
γ . Métaux lourds et leurs oxydes. § 60.	97
b. Sulfobases.	99
IV. Sels.	
a. Sels alcalins. § 61.	99
b. Sels alcalino-terreux. § 62.	100
c. Sels des métaux lourds. § 63.	102
B. RÉACTIFS POUR LES ANALYSES EN POIDS PAR LA VOIE SÈCHE. § 64.	102
C. RÉACTIFS POUR LES ANALYSES PAR LES LIQUEURS TITRÉES. § 65.	105
D. RÉACTIFS POUR LES ANALYSES ORGANIQUES ÉLÉMENTAIRES. § 66.	110

CHAPITRE TROISIÈME

Formes et combinaisons des corps sous lesquelles on les sépare les uns des autres et sous lesquelles on les pèse. § 67.	114
A. FORMES ET COMBINAISONS DES BASES SOUS LESQUELLES ON LES SÉPARE OU SOUS LESQUELLES ON LES PÈSE.	116

Bases du premier groupe.

1. Potasse. § 68.	116
2. Soude. § 69.	118
3. Ammoniaque. § 70.	120

Bases du deuxième groupe.

1. Baryte, § 71..	121
2. Strontiane, § 72.	123
3. Chaux, § 73.	124
4. Magnésie, § 74..	127

Bases du troisième groupe.

1. Alumine, § 75.	129
2. Oxyde de chrome, § 76.. . . .	130

Bases du quatrième groupe.

1. Oxyde de zinc, § 77..	131
2. Protoxyde de manganèse, § 78..	133
3. Protoxyde de nickel, § 79..	136
4. Protoxyde de cobalt, § 80..	137
5. Protoxyde de fer et peroxyde de fer, § 81.	140

Bases du cinquième groupe.

1. Oxyde d'argent, § 82.	142
2. Oxyde de plomb, § 85..	145
3. Protoxyde de mercure et 4. Bioxyde de mercure, § 84	148
5. Oxyde de cuivre, § 85..	150
6. Oxyde de bismuth, § 86..	153
7. Oxyde de cadmium, § 87.	155

Oxydes métalliques du sixième groupe.

1. Oxyde d'or, § 88.	156
2. Oxyde de platine, § 89.	156
3. Oxyde d'antimoine, § 90..	157
4. Protoxyde d'étain et 5. Bioxyde d'étain, § 91.	159
6. Acide arsénieux et acide arsénique, § 92.	160

B. FORMES ET COMBINAISONS SOUS LESQUELLES ON SÉPARE ET ON PÈSE LES ACIDES.

Acides du premier groupe, § 93.	163
Acides du deuxième groupe, § 94.	170
Acides du troisième groupe, § 95..	172

CHAPITRE QUATRIÈME

Détermination du poids des corps, § 96.	172
--------------------------------------------------------	------------

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. 175

Premier groupe :

1. Potasse. § 97.	175
2. Soude. § 98.	179
3. Ammoniaque. § 99.	181
4. (Lithine). § 100.	185

Deuxième groupe :

1. Baryte. § 101.	187
2. Strontiane. § 102.	189
3. Chaux. § 103.	191
4. Magnésie. § 104.	195

Troisième groupe :

1. Alumine. § 105.	198
2. Sesquioxyde de chrome. § 106.	200
3. (Acide titanique). § 107.	202

Quatrième groupe :

1. Oxyde de zinc. § 108.	203
2. Protoxyde de manganèse. § 109.	208
3. Protoxyde de nickel. § 110.	213
4. Protoxyde de cobalt. § 111.	216
5. Protoxyde de fer. § 112.	219
6. Peroxyde de fer. § 113.	228
7. (Oxyde d'urane). § 114.	237

Cinquième groupe :

1. Oxyde d'argent. § 115.	238
2. Oxyde de plomb. § 116.	250
3. Protoxyde de mercure. § 117.	257
4. Bioxyde de mercure. § 118.	260
5. Oxyde de cuivre. § 119.	266
6. Oxyde de bismuth. § 120.	276
7. Oxyde de cadmium. § 121.	281
8. (Protoxyde de palladium). § 122.	282

Sixième groupe :

1. Oxyde d'or. § 123.	284
2. Oxyde de platine. § 124.	285
3. Oxyde d'antimoine. § 125.	288
4. Protoxyde d'étain et 5. peroxyde d'étain. § 126.	296
6. Acide arsénieux et 7. Acide arsénique. § 127.	301
8. (Acide molybdique). § 128.	310

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.

Premier groupe :

Première section.

1. Acide arsénieux et acide arsénique. § 129.	311
-------------------------------------------------------	-----

2. Acide chromique. § 150.	314
Appendice : acides sélénieux, sulfureux, hyposulfureux, iodique, azoteux et hypoazotique. § 151.	317
Deuxième section.	
1. Acide sulfurique. § 152.	520
Appendice : acide hydrofluosilicique. § 153.	528
Troisième section.	
1. Acide phosphorique.	
I. Dosage. § 154.	529
II. Séparation d'avec les bases. § 155.	558
2. Acide borique. § 156.	546
3. Acide oxalique. § 157.	350
4. Acide fluorhydrique. § 158.	352
Quatrième section.	
1. Acide carbonique. § 159.	554
2. Acide silicique. § 140.	568
<i>Deuxième groupe :</i>	
1. Acide chlorhydrique. § 141.	576
Appendice : dosage du chlore libre. § 142.	583
2. Acide bromhydrique. § 145.	585
Appendice : dosage du brome libre. § 144.	587
3. Acide iodhydrique. § 145.	388
Appendice : dosage de l'iode libre. § 146.	592
4. Acide cyanhydrique. § 147.	599
5. Acide sulfhydrique et sulfures métalliques. § 148.	407
<i>Troisième groupe :</i>	
1. Acide azotique. § 149.	417
2. Acide chlorique. § 150.	420

CHAPITRE CINQUIÈME

Séparation des corps. § 151.	450
I. SÉPARATION DES BASES ENTRE ELLES.	453
<i>Premier groupe :</i>	
Séparation des oxydes du groupe I. les uns d'avec les autres. § 152.	433
<i>Deuxième groupe :</i>	
I. Séparation des oxydes du groupe II. d'avec ceux du groupe I. § 153.	459
II. Séparation des oxydes du groupe II. les uns d'avec les autres. § 154.	444
<i>Troisième groupe :</i>	
I. Séparation des oxydes du groupe III. d'avec ceux du groupe I. § 155.	450
II. Séparation des oxydes du groupe III. d'avec ceux du groupe II. § 156.	450

III. Séparation des oxydes du groupe III. les uns d'avec les autres. § 157.	454
<i>Quatrième groupe :</i>	
I. Séparation des oxydes du groupe IV. d'avec ceux du groupe I. § 158.	455
II. Séparation des oxydes du groupe IV. d'avec ceux du groupe II. § 159.	457
III. Séparation des oxydes du groupe IV. d'avec ceux du groupe III. et les uns d'avec les autres. § 160.	461
IV. Séparation du peroxyde de fer, de l'alumine, du protoxyde de manganèse, de la chaux, de la magnésie, de la potasse et de la soude. § 161.	482
Séparation de l'oxyde d'urane d'avec les oxydes des groupes I-IV.	487
<i>Cinquième groupe :</i>	
I. Séparation des oxydes du groupe V. d'avec ceux des groupes I-VI. § 162.	490
II. Séparation des oxydes du groupe V. les uns d'avec les autres. § 163.	496
<i>Sixième groupe :</i>	
I. Séparation des oxydes du groupe VI. d'avec ceux des groupes I-V. § 164.	507
II. Séparation des oxydes du groupe VI. les uns d'avec les autres. § 165.	520
II. SÉPARATION DES ACIDES ENTRE EUX.	
<i>Premier groupe.</i> § 166.	528
<i>Deuxième groupe :</i>	
I. Séparation des acides du groupe II. d'avec ceux du groupe I. § 167.	535
Appendice : Analyse des combinaisons renfermant des sulfures alcalins, des carbonates, des sulfates et des hyposulfites. § 168.	537
II. Séparation des acides du groupe II. les uns d'avec les autres. § 169.	538
<i>Troisième groupe.</i> § 170.	548
Séparation des acides du groupe III. d'avec ceux des groupes I. et II, et les uns d'avec les autres.	548

CHAPITRE SIXIÈME

Analyse élémentaire des matières organiques. § 171.	549
I. Essai qualitatif des matières organiques. § 172.	551
II. Dosage qualitatif des éléments renfermés dans les substances organiques. § 173.	554

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.	556
I. Appareil et objets nécessaires.	556
II. Pratique de l'analyse.	564
2. Modification de <i>Bunsen</i> au procédé 1. § 175.	570
β. Corps difficilement combustibles, non volatils.	
1. Combustion avec le chromate de plomb. § 176.	572
2. Combustion avec l'oxyde de cuivre et le chromate ou le perchlorate de potasse. § 177.	575
3. Combustion avec l'oxyde de cuivre et l'oxygène gazeux. § 178.	574
γ. Corps volatils ou qui éprouvent une modification à 100°, par exemple qui perdent de l'eau. § 179..	578
b. Corps liquides.	
α. Volatils. § 180.	579
β. Fixes. § 181.	584
Appendice à A. § 182.	
1. Appareils modifiés pour absorber l'acide carbonique..	585
2. Dosage direct de l'oxygène.	584
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.	
588	
b. Dosage de l'azote dans les matières organiques.	
588	
α. Dosage de l'azote en volume..	
590	
1. Dosage par le volume relatif de l'azote. § 184.	590
aa. D'après <i>Liebig</i>	590
bb. D'après <i>Bunsen</i>	592
cc. D'après <i>Marchand</i> et <i>Gottlieb</i>	595
2. Dosage par le volume absolu de l'azote. § 185.	596
aa. D'après <i>Dumas</i>	596
bb. D'après <i>Simpson</i>	598
β. Dosage de l'azote en le transformant en ammoniacque, suivant <i>Varrentrapp</i> et <i>Will</i>. § 186.	602
γ. Modification du procédé de <i>Varrentrapp</i> et <i>Will</i> par <i>Péligot</i>. § 187.	606
C. ANALYSE DES COMPOSÉS ORGANIQUES SULFURÉS. § 188..	
607	
D. DOSAGE DU PHOSPHORE DANS LES COMPOSÉS ORGANIQUES. § 189..	
615	
E. ANALYSE DES COMPOSÉS ORGANIQUES RENFERMANT DU CHLORE (DU BROME, DE L'IODE). § 190..	
615	
F. ANALYSE DES COMPOSÉS ORGANIQUES RENFERMANT DES COMPOSÉS MINÉRAUX. § 191.	
618	
Appendice: Procédé d'analyses organiques de <i>Cloëz</i> . § 192.	
620	

Détermination de l'équivalent des matières organiques.

- | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. D'après les rapports de combinaison des acides et des bases, etc.
§ 193. | 623 |
| 2. D'après le poids spécifique des vapeurs. § 194. | 625 |
| 3. D'après les produits de décomposition. § 195. | 629 |

DEUXIÈME SECTION. — CALCUL DES ANALYSES**I. Calcul des éléments cherchés d'après les combinaisons trouvées, et représentation du résultat en centièmes. § 196.**

630

- | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Quand la substance cherchée est trouvée telle quelle. | |
| a. Avec des solides, des liquides ou des gaz obtenus par pesées.
§ 197. | 631 |
| b. Avec des gaz mesurés en volumes. § 198. | 631 |
| 2. Quand la substance cherchée est séparée dans une combinaison, etc. § 199. | 635 |
| 3. Dans les analyses indirectes. § 200. | 637 |
| Appendice à I. Valeur moyenne, perte, excès dans les analyses.
§ 201. | 641 |

II. Détermination de la formule empirique. § 202.

643

III. Détermination de la formule rationnelle. § 203.

646

IV. Calcul des densités de vapeurs. § 204.

651

DEUXIÈME PARTIE**SPÉCIALITÉS****I. Analyse des eaux naturelles.**

- | | |
|-------------------------------------------------------|-----|
| A. ANALYSE DES EAUX DOUCES NATURELLES. § 205. | 658 |
| B. ANALYSE DES EAUX MINÉRALES. § 206. | 663 |
| 1. Pratique de l'analyse. | 664 |
| A. Travaux à la source. | |
| I. Appareils et objets nécessaires. § 207. | 664 |
| II. Pratique des opérations. § 208. | 666 |
| B. Travaux dans le laboratoire. | |

I. Analyse qualitative.	680
II. Analyse quantitative. § 209.	681
Recherche des gaz. § 210.	695
Modifications nécessitées par la présence d'un carbonate alcalin fixe. § 211.	697
Remarques sur l'analyse des eaux sulfureuses. § 212.	700
2. Calcul de l'analyse, contrôle, représentation des résultats. § 213.	701
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.	709
1. DÉTERMINATION DES ACIDES LIBRES (ACIDIMÉTRIE).	709
A. Par le poids spécifique. § 214.	709
B. Par saturation, à l'aide d'un liquide alcalin de force connue. § 215.	715
Modification de <i>Kieffer</i> à la méthode ordinaire. § 216.	722
C. Par la pesée de l'acide carbonique chassé du bicarbonate de soude par l'acide libre. § 217.	725
2. DÉTERMINATION DES ALCALIS LIBRES OU CARBONATÉS (ALCALIMÉTRIE).	
A. Dosage de la potasse, de la soude ou de l'ammoniaque d'après le poids spécifique de la dissolution. § 218.	724
B. Essai des soudes et des potasses au point de vue des alcalis libres ou carbonatés.	726
I. Méthode volumétrique (par liqueurs titrées).	
Procédé de <i>Descroisilles</i> et de <i>Gay-Lussac</i> . § 219.	726
Procédé de <i>Fr. Mohr</i> . § 220.	750
II. Méthode par les poids suivant <i>Fresenius</i> et <i>Will</i> . § 221.	751
C. Dosage des alcalis caustiques qui peuvent se trouver avec les carbonates dans les potasses ou les soudes § 222.	755
D. Dosage du carbonate de soude en présence du carbonate de potasse.	755
3. APPLICATION DE L'ALCALIMÉTRIE AU DOSAGE DES TERRES ALCALES § 223.	755
4. ANALYSE DES SOUDES BRUTES. § 224.	757
5. CHLOROMÉTRIE. § 225.	742
Préparation de la solution du chlorure de chaux.	743
A. Méthode de <i>Gay-Lussac</i> . § 226.	745
B. Méthode de <i>Pénot</i> . § 227.	745
C. Méthode de <i>Otto</i> . § 228.	746
Modifications à cette méthode.	747
D. Méthode de <i>Bunsen</i>	748
6. ESSAI DES MANGANÈSES. § 229.	749
I. Dessiccation de l'essai.	750
II. Recherche de la proportion de peroxyde. § 230.	750
A. Procédé de <i>Fresenius</i> et <i>Will</i>	751
B. Procédé de <i>Will</i>	754

C. Procédé par le fer.	754
III. Dosage de l'humidité dans les manganèses. § 251.	755
IV. Dosage de la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour la décomposition complète d'un manganèse. § 252.	755
7. ANALYSE DU SEL MARIN. § 235.	756
8. ANALYSE DE LA POUDRE A TIRER. § 254.	757
9. ANALYSE DES SILICATES NATURELS. § 235.	763
10. ANALYSE DES ARGILES. § 236.	767
11. ANALYSE DES CALCAIRES, DOLOMIES, MARNES, ETC.	772
A. Méthode d'analyse complète. § 237.	772
B. Dosage volumétrique du carbonate de chaux. § 238.	776
12. ANALYSE DES MINÉRAIS DE FER.	777
A. Méthode d'analyse complète. § 259.	777
B. Détermination de la richesse en fer. § 240.	781
13. ANALYSE DU FER CHROMÉ. § 241.	786
14. ANALYSE DES PYRITES DE CUIVRE. § 242.	788
15. ANALYSE DU KUPFERNICKEL. § 243.	791
16. ANALYSE DES PYRITES. § 244.	795
17. ANALYSE DES GALÈNES. § 245.	796
Dosage de l'argent et de l'or dans les galènes. § 246.	797
18. ANALYSE DES MINÉRAIS DE ZINC. § 247.	803
Méthodes volumétriques de dosage du zinc. § 248.	804
19. ANALYSE DES FONTES, ACIERS ET FERS. § 249.	810
Appendice à II.	
I. Dosage du glucose, du sucre de canne, du sucre de lait, de la fécule et de la dextrine.	825
A. Par le sulfate de cuivre. § 250.	824
B. Par la fermentation alcoolique. § 251.	829
II. Dosage du tannin.	831
A. Méthode de <i>Loewenthal</i> . § 252.	851
B. Méthode de <i>Hammer</i> . § 253.	855
C. Méthode de <i>Persoz</i> . § 254.	836
III. Analyse des cendres des végétaux. § 255.	837
I. PRÉPARATION DES CENDRES. § 256.	859
II. ANALYSE DES CENDRES. § 257.	844
a. Analyse qualitative.	844
b. Analyse quantitative.	845
α. Cendres où dominant les carbonates alcalins ou alcalino- terreux dans lesquelles tout l'acide phosphorique est uni au fer. § 258.	845
β. Cendres attaquables par l'acide chlorhydrique dans les- quelles il y a encore de l'acide phosphorique outre celui combiné à l'oxyde de fer. § 259.	848

γ. Cendres non attaquables par l'acide chlorhydrique. § 260.	850
III. REPRÉSENTATION DES RÉSULTATS. § 261.	851
IV. CALCUL DES PRINCIPES TROUVÉS DANS LES CENDRES ET RAPPORTÉS AUX PLANTES OU AUX PARTIES DES PLANTES QUI LES ONT FOURNIS. § 262.	852
IV. Analyse du sol. § 262.	855
I. CHOIX DES ÉCHANTILLONS. § 264.	854
II. ANALYSE MÉCANIQUE. § 265.	854
III. ANALYSE CHIMIQUE. § 266.	857
V. Analyse des engrais. § 267.	874
A. Méthode générale. § 268.	875
B. Analyse du guano. § 269.	877
C. Analyse des poudres d'os. § 270.	879
D. Analyse des perphosphates calcaires. § 271.	880
E. Analyse du noir animal. § 272.	884
Dosage de l'acide carbonique. § 273.	885
VI. Analyse de l'air atmosphérique. § 274.	888
A. Dosage de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique. § 275.	888
B. Dosage de l'oxygène et de l'azote. § 276.	894

TROISIÈME PARTIE

EXERCICES ANALYTIQUES.	897
--------------------------------	-----

APPENDICE

I. EXPÉRIENCES DE CONTRÔLE.	915
II. ADDITIONS.	951
III. TABLES POUR LE CALCUL DES ANALYSES.	
Table 1. Équivalents des corps simples.	954
— 2. Compositions des bases et des oxacides.	956
— 3. Réduction des combinaisons trouvées en éléments cher- chés par une simple multiplication ou division.	961
— 4. Quantité des éléments cherchés pour chacun des neuf premières nombres des combinaisons trouvées.	964
— 5. Poids spécifiques relatifs et absolus des gaz.	976
— 6. Comparaison du thermomètre à mercure avec le ther- momètre à air.	976

TABLE ALPHABÉTIQUE

A

- Acétate de baryte.** Réactif, 101.
- Acétate basique de fer.** Caractères, 142.
- Acétate de plomb.** Réactif, 102 ; — exercice analytique, 899.
- Acétate de soude.** Réactif, 99.
- Acétate d'urane.** Réactif, 102.
- Acides combinés.** Dosage volumétrique, 721.
- Acides libres.** Dosage, 709.
- Acide acétique.** Réactif, 94.
- Acide antimonieux.** Caractères, composition, 158.
- Acide apocrénique** dans les eaux minérales, 695.
- Acide arsénieux.** Réactif, 108 ; — dosage, 501 ; — exercice analytique, 900.
- Acide arsénieux et acide arsénique.** Séparés d'avec les autres acides du groupe, I, 528 ; — séparés l'un d'avec l'autre, 520.
- Acide arsénique.** Dosage, 501.
- Acide azotique.** Réactif, 94 ; — dosage et séparation d'avec les bases, 417 ; — séparé d'avec les acides, 518.
- Acide azoteux.** Dosage, 320.
- Acide borique.** Dosage, 516 ; — séparé d'avec les acides du groupe, I, 528, 534 ; — séparé d'avec les bases, 348.
- Acide bromhydrique.** Dosage, 585 ; — séparé d'avec les acides du groupe, I, 555.
- Acide carbonique.** Dosage, 554 ; — sé-
- paré d'avec les bases, 559 ; — dans l'air, 888 ; — dans les eaux minérales, 673, 687 ; — séparé d'avec les acides du groupe, I, 554.
- Acide chlorhydrique.** Réactif, 94 ; — dosage, 376 ; — séparé d'avec les acides du groupe, I, 555.
- Acide chlorique.** Dosage et séparation d'avec les bases, 429 ; — séparé d'avec les autres acides, 548, 549.
- Acide chromique.** Dosage, 511 ; — séparé d'avec les bases, 515 ; — séparé d'avec les acides du groupe, I, 528, 554.
- Acide crénique** dans les eaux minérales, 695.
- Acide cyanhydrique.** Dosage, 599 ; — séparé d'avec les acides du groupe, I, 555.
- Acide fluorhydrique.** Réactif, 95 ; — caractères, composition, 168 ; — dosage, 552 ; — séparé d'avec les acides du groupe, I, 528 à 554.
- Acide hydrofluosilicique.** Réactif, 96 ; — dosage, 528.
- Acide hypoazotique.** Dosage, 520.
- Acide hypochloreux.** Dosage, 742.
- Acide hyposulfureux.** Dosage, 519.
- Acide iodhydrique.** Dosage, 588 ; — séparé d'avec les acides du groupe, I, 555.
- Acide iodique.** Dosage, 520.
- Acide molybdique.** Dosage, 510.
- Acide nitrique.** (Voir Acide azotique.)
- Acide oxalique.** Réactif, 105 ; — dosage, 550 ; — séparé d'avec les acides du groupe, I, 528, 554 ; — séparé d'avec les bases, 551.

Acide phosphorique. Dosage, 529; — séparé d'avec les acides du groupe, I, 550; — séparé d'avec les bases, 558.

Acide prussique. (Voir Acide cyanhydrique.)

Acide sélénieux. Dosage, 517.

Acide silicique. Caractères, composition, 169; — dosage, 568; — séparé d'avec les acides du groupe, I, 552, 555; — séparé d'avec les bases, 568; — hydraté, caractères, composition, 169.

Acide sulfhydrique. Réactif, 96; — dosage, 407; — dosage dans les eaux minérales, 670; — séparé d'avec les halogènes, 547; — séparé d'avec les acides du groupe, I, 555.

Acide sulfureux. Réactif, 108; — dosage, 519; — sa solubilité dans l'eau comme exercice analytique,

Acide sulfurique. Réactif, 95; — dosage, 520; — séparé d'avec les acides du groupe, I, 528; — séparé d'avec les bases, 527.

Acide tannique. Dosage, 851.

Acide tartrique. Réactif, 91.

Acide titanique. Dosage, 202.

Acidimétrie. 709.

Additions. 951.

Air atmosphérique. Analyse, 888.

Alcalimétrie. 724.

Alcalis. Dosage d'un alcali libre ou carbonaté, 724.

Alcool. Réactif, 95.

Alumine. Dosage, 198; — caractères, composition, 129; — séparée d'avec les alcalis, 450, 482; — séparée d'avec les terres alcalines, 450, 482; — hydraté, caractères, 129.

Alun. Exercice analytique, 900.

Amidon. Dosage, 828.

Ammoniaque. Réactif, 96; — dosage, 181; — dosage dans les eaux minérales et dans les eaux douces, 692; — séparée d'avec la potasse, 456; — séparée d'avec la soude, 456.

Analyses (calcul des), 650.

Analyses indirectes (calcul des), 657.

Analyses organiques élémentaires, 549; — des substances renfermant du chlore (brome, iode), 615, 622; — des substances renfermant du soufre, 607, 622; — des substances non azotées volatiles ou solides, mais modifiées à 100°, 578, 620; — des substances non azotées volatiles, liquides, 579, 620; — des substances non azotées, solides, fixes,

facilement combustibles, 556 à 571, 620; — des substances non azotées solides, non volatiles, difficilement combustibles, 572 à 578, 620; — des substances non azotées liquides, non volatiles, 581, 620; — des substances azotées, 588, 620; — des substances renfermant des matières minérales, 618, 620.

Analyses volumétriques ou par des liqueurs titrées, 89.

Antimoine. Caractères, 159; — séparé d'avec les bases des groupes, I-IV, 507, 508; — séparé d'avec l'étain, 520; — l'or, 520; — d'avec le platine, 520.

Antimoniate d'antimoine. Caractères, composition, 158.

Appareils à potasse, 558, 585.

Argent. Réactif, 109; — caractères, 145; — dosage dans les galènes, 797; — séparé d'avec les bases des groupes, I-IV, 490.

Argiles. Analyse, 767.

Arséniate ammoniac-magnésien. Caractères, composition, 161.

Arséniate de fer. Caractères, composition, 162.

Arséniate de plomb. Caractères, 160;

Arsenic séparé d'avec l'antimoine, 520; — séparé d'avec les bases des groupes, I-IV, 508; — séparé d'avec l'étain, 520; — d'avec l'or, 520; — d'avec le platine 520.

Arsénio-molybdate d'ammoniaque. Caractères, 162.

Azotate d'ammoniaque. Réactif, 105.

Azotate d'argent. Réactif, 102.

Azotate basique de bismuth. Caractères, 154.

Azotate de potasse. Réactif, 105; — caractères, composition, 117.

Azotate de soude. Réactif, 105; — caractères, composition, 119.

Azote gazeux. Caractères, 121.

Azote. Dosage dans l'air atmosphérique, 895; — dosage dans les matières organiques, 588, 620; — recherche dans les matières organiques, 551.

Azotite de potasse. Réactif, 100.

Azotite de potasse et de cobalt. Caractères, composition, 159.

Azotomètre, 866.

B

- Bain d'air chaud**, 52.
Bain d'huile, 54.
Bain-marie, 48.
Bain de paraffine, 55, 615.
Balance, 8.
Ballons jaugés, 27.
Baryte. Dosage, 187; — séparation d'avec les alcalis, 459.
Baryte hydratée. Réactif, 96, 105.
Bichlorure de mercure. Réactif, 102.
Bichromate de potasse. Réactif, 100, 114.
Bioxyde d'étain. Caractères, composition, 159; — dosage, 296; — séparé d'avec le protoxyde, 520.
Bioxyde de cuivre. Voir oxyde de cuivre.
Bioxyde de mercure. Réactif, 98; — Caractères, composition, 150; — dosage, 260.
Bismuth. Séparé d'avec les bases des groupes I-IV, 490; — séparé d'avec l'argent, 496; — d'avec le mercure, 496; — d'avec le plomb, 496.
Bisulfate de potasse. Réactif, 105.
Bisulfite de soude. Réactif, 100.
Bisulfure de cuivre. Caractères, 151.
Bisulfure d'étain. Caractères, 160.
Bisulfure de mercure. Caractères, composition, 149.
Blende. Analyse, 801.
Borax. Réactif, 105.
Brome libre. Dosage, 587; — dosage dans les substances organiques, 615; — séparé dans le chlore, 558, 546; — séparé d'avec les métaux, 587.
Bromure d'argent. Caractères, composition, 170.
Broyer, 42.
Burettes, 32.
Burettes à pincés, 52.

C

- Cadmium**. Séparé dans les bases des groupes I-IV, 490; — séparé d'avec l'argent, 496; — le bismuth, 496; — le cuivre, 496; — le mercure, 496; — le plomb, 496; — le zinc, comme exercice analytique, 906.
Calamine. Analyse, 803.

- Calcaires**. Analyse, 772.
Calcination des précipités, 84, 87, 88; — des masses obtenues par évaporation, 75.
Calcul des analyses directes, 650; — des analyses indirectes, 657; — de l'analyse des eaux minérales, 701.
Caméléon. Réactif, 106.
Carbonate d'ammoniaque. Réactif, 100-103.
Carbonate de baryte. Réactif, 101; — caractères, composition, 122.
Carbonate de bismuth. Caractères, 155.
Carbonate de cadmium. Caractères, composition, 155.
Carbonate de chaux. Caractères, composition, 123; — exercice analytique.
Carbonate de manganèse. Caractères, 155.
Carbonate de plomb. Caractères, 145.
Carbonate de potasse et de soude. Réactif, 102.
Carbonate de soude. Réactif, 100-102; caractères, composition, 119.
Carbonate de strontine. Caractères, composition, 124.
Carbonate de zinc. Caractères, composition, 151.
Carbone. Dosage dans la fonte, 811; — dosage dans les matières organiques non azotées, 556 à 585, 620; — dosage dans les matières organiques azotées, 588, 620.
Cendres des végétaux. Préparation, 859; — analyse, 844.
Charbon de terre. (Voir Houille.)
Chaux. Réactif, 97; — dosage, 191; — dosage volumétrique dans les calcaires, 776; — séparée d'avec les alcalis, 441; — d'avec la baryte, 445; — d'avec la strontiane, 445.
Chaux sodée. Réactif, 112.
Chlore. Réactif, 96-104; — libre dosage, 585; — dosage dans les substances organiques, 615; — séparé d'avec les métaux, 581.
Chlorhydrate d'ammoniaque. Réactif, 100-103; — caractères, composition, 120.
Chlorométrie, 742.
Chlorure d'argent. Caractères, composition, 143; — exercice analytique, 905.
Chlorure de baryum. Réactif, 100.
Chlorure de calcium. Réactif, 101-113.
Chlorure de chaux. Essai, 742.
Chlorure de platine. Réactif, 102.
Chlorure de plomb. Caractères, composition, 147.

Chlorure de potassium. Caractères, composition, 117.

Chlorure de sodium. Réactif, 100; — caractères, composition, 119; — exercice analytique.

Chlorure de strontium. Réactif, 101.

Chlorure double d'ammonium et de platine. Caractères, composition, 120.

Chlorure double de potassium et de platine. Caractères, composition, 118.

Chlorure double de palladium et de sodium. Réactif, 102.

Chlorure double de platine et de sodium. Caractères, composition, 120.

Choix de la substance dans une analyse, 40.

Chromate de bismuth. Caractères, composition, 154.

Chromate de plomb. Réactif, 110; — caractères, composition, 148, 163.

Chromate de potasse. Réactif, 100, 114.

Cinabre. Exercice analytique, 903.

Cobalt métallique. Caractères, 158; — séparé d'avec les alcalis, 453; — d'avec les terres alcalines, 457; — d'avec l'oxyde de chrome, 462; — d'avec l'alumine, 462; — d'avec le manganèse, 462; — d'avec le nickel, 462; — d'avec le zinc, 462.

Contrôle (Expériences de), 915.

Coupeellation, 801.

Cuivre. Réactif, 98, 112; — caractères, 150; — dosage volumétrique dans les minerais, 790; — séparé d'avec les bases des groupes, 1-IV, 490; — d'avec l'argent, 496; — d'avec le bismuth, 496; — d'avec le mercure, 496; — d'avec le plomb, 496.

Cyanogène. Séparé d'avec l'iode, le brome, le chlore, 547; — d'avec les métaux, 401.

Cyanure d'argent. Caractères, composition, 145.

Cyanure de potassium. Réactif, 100.

D

Débouillage des terres à analyser, 835.

Décantation, 76.

Densité des vapeurs (calcul de la), 631; — (détermination de la), 625.

Densité des eaux minérales, 679.

Désagrégation, 66.

Dessiccation, 44, 49; — des précipités, 82.

Dextrine. Dosage, 828.

Dissolution, 64.

Disque dessiccateur, 56.

Division mécanique, 41.

Documents analytiques, 915.

Dolomie. Analyse, 772.

Dosage en poids, 7, 172.

E

Eau. Réactif, 95; — dosage, 59; — dosage dans l'air atmosphérique, 888.

Eau (de source, de fontaine, de rivière, de fleuve). Analyse, 658.

Eaux minérales. Analyse, 663; — mesure de leur densité, 679; — calcul des analyses, 701.

Eaux naturelles. Analyse, 658.

Eau régale. Réactif, 96.

Engrais. Analyse, 874.

Éprouvettes graduées, 29.

Équivalents. Détermination dans les substances organiques, 623; — (table des), 934.

Étain. Séparé d'avec les bases des groupes, 1-V, 507; — d'avec l'or, 520; — d'avec le platine, 520.

Éther. Réactif, 95.

Étuves à dessécher, 48.

Évaporation, 67.

Excès dans les analyses, 641.

Exercices analytiques, 897.

Expériences de contrôle, 915.

Exsiccateur, 45.

F

Fécule. Dosage, 828.

Feldspath. Exercice analytique, 908.

Fer. Dosage (exercice analytique), 904; — dosage suivant Fuchs dans les minerais, 781; — dosage volumétrique dans les minerais, 781; — séparé d'avec les alcalis, 453; — d'avec les terres alcalines, 457; — d'avec l'alumine, 462-482; — d'avec le cobalt, 462; — d'avec le chrome, 462; — d'avec le manganèse, 462, 482; — d'avec le manganèse (exercice analytique), 904; — d'avec le nickel, 462; — d'avec le zinc, 462; — analyse des minerais, 777.

Fer chromé. Analyse, 786; — forgé,

- analyse, 810; — limoneux, analyse, 780; — magnétique, analyse, 780; — oligiste, analyse, 777; — des prairies, analyse, 780; — spathique, analyse, 781.
- Ferri et Ferrocyano-gène.** Séparés d'avec le chlore, 547.
- Ferri-cyanure de potassium.** Dosage, 404.
- Ferrocyanure de potassium.** Dosage, 404.
- Ferrocyanures.** Analyse, 404.
- Filtre** (patron de), 77.
- Filtration,** 76.
- Flie à jet,** 80.
- Flie à laver,** 80.
- Flacons jaugés,** 27.
- Flacon laveur,** 80.
- Flotteur d'Erdmann,** 37.
- Fluoborure de potassium.** Caractères, composition, 167.
- Fluor.** Séparé d'avec les métaux, 555; — d'avec l'acide borique, 552; — d'avec l'acide silicique et l'acide phosphorique, 550, 552, 555.
- Fluorure de calcium.** Caractères, composition, 168.
- Fluosiliciure de baryum.** Caractères, composition, 125.
- Foies de soufre.** Analyse, 557.
- Fonte.** Analyse, 810.
- Formiate de fer.** Caractères, 142.
- Formules empiriques** (détermination des), 643; — rationnelles (détermination des) 646.
- Fourneaux à gaz,** 561.
- G**
- Galène.** Analyse, 796.
- Gaz des eaux minérales.** Analyse, 673-695; — solubilité dans les liquides, 911; — leur mesure, 19.
- Graphite.** Dosage dans la fonte, 816.
- Guano.** Analyse, 877.
- Gypse.** (Voir Sulfate de chaux.)
- H**
- Hématite brune.** Analyse, 778; — rouge, analyse, 777.
- Hydrate de baryte.** Réactif, 96, 105.
- Hydrogène.** Dosage dans les substances organiques non azotées, 586 à 588, 620; — dosage dans les substances organiques azotées, 588, 620; — gazeux, réactif, 104.
- Hydrogène sulfuré.** (Voir Acide sulfhydrique).
- Hyposulfite de soude.** Réactif, 100.
- Houille.** Exercice analytique, 915.
- I**
- Iode.** Réactif, 107; — libre, dosage, 592; — dosage dans les substances organiques, 615; — séparé d'avec le chlore, le brome, 544, 545, 546; — séparé d'avec le chlore, exercice analytique, 907; — séparé d'avec les métaux, 591.
- Iodure d'argent.** Caractères, composition, 171.
- Iodure de palladium.** Caractères, composition, 171.
- Iodure de potassium.** Réactif, 108.
- K**
- Kupfernickel.** Analyse, 791.
- L**
- Laiton.** Exercice analytique, 907.
- Lampe à gaz,** 67.
- Lavage des précipités,** 80.
- Lévigation,** 42.
- Liqueurs titrées** (Voir Analyses volumétriques), 714.
- Lithine.** Dosage, 185; — séparée d'avec les alcalis, 548.
- M**
- Magnésie.** Dosage, 195; — caractères, composition, 128; — séparée d'avec les alcalis, 441; — la baryte, 445; — la chaux, 445; — la soude (exercice analytique).
- Manganèse.** Séparé d'avec les alcalis, 455 — les terres alcalines, 457, 482; — l'alumine, 462, 482; — l'oxyde de chrome, 462; — le zinc, 462.
- Manganèses** (Essai des), 749.
- Marnes.** Analyse, 772.
- Mattes de cuivre et de nickel.** Analyse, 791.
- Matières organiques.** Analyse (Voir

Analyse des substances organiques).
Mercure. Caractères, 148; — séparé d'avec les bases des groupes, I-IV, 490; — d'avec l'argent, 496.
Mesure des gaz, 19; — des liquides, 27.
Méthodes par les liqueurs titrées, 89; — volumétriques, 89.
Minerais de fer. Analyse, 777.
Minerais de zinc. Analyse, 805. — **Siliceux.** Analyse, 805.
Molybdate d'ammoniaque. Réactif, 100.
Moyenne dans les analyses, 611.

N

Nickel séparé d'avec les alcalis, 455; — les terres alcalines, 457; — l'alumine, 462; — l'oxyde de chrome, 462; — le manganèse, 462; — le zinc, 462.
Nitrates. (Voir Azotates.)

O

Opérations analytiques, 7.
Or. Caractères, 136; — séparé d'avec les bases des groupes, I-V, 507.
Os en poudre. Analyse, 879.
Oxalate d'ammoniaque. Réactif, 99.
Oxalate de chaux. Caractères, composition, 126.
Oxalate de plomb. Caractères, 145.
Oxyde d'aluminium. (Voir Alumine.)
Oxyde d'ammonium. (Voir Ammoniaque.)
Oxyde d'antimoine. Dosage, 268.
Oxyde d'argent. Dosage, 258.
Oxyde de baryum. (Voir Baryte.)
Oxyde de bismuth. Dosage, 277 — caractères, composition, 155.
Oxyde de cadmium. Dosage, 281; — caractères, composition, 155.
Oxyde de calcium. (Voir Chaux.)
Oxyde de chrome. Dosage, 200; — caractères, composition, 151; — séparé d'avec les alcalis, 450; — les terres alcalines, 450; — l'alumine, 454.
Oxyde de chrome hydraté. Caractères, composition, 150.
Oxyde salin de cobalt. Caractères, composition, 158.
Oxyde de cuivre. Réactif, 110; — caractères, composition, 150, — dosage, 266.

Oxyde de lithium. (Voir Lithine.)
Oxyde de fer magnétique. Analyse, 780.
Oxyde de magnésium. (Voir Magnésie.)
Oxyde salin de manganèse. Caractères, composition, 154.
Oxyde d'or. Dosage, 284.
Oxyde de platine. Dosage, 285.
Oxyde de plomb. Réactif, 98; — dosage 251; — caractères, composition, 145.
Oxyde de potassium. (Voir Potasse.)
Oxyde de sodium. (Voir Soude.)
Oxyde de strontium. (Voir Strontiane.)
Oxyde d'urane. Dosage, 257.
Oxyde de zinc. Dosage, 205; — caractères, composition, 152.
Oxygène. Dosage direct dans les substances organiques, 584.
Oxygène gazeux. Réactif, 111; — dosage dans l'air atmosphérique, 895.

P

Patron de filtres, 77.
Perchlorure de fer. Réactif, 102.
Permanganate de potasse. Réactif, 106.
Peroxyde d'étain. (Voir Bioxyde.)
Peroxyde de fer. Caractères, composition, 140; — dosage, 228.
Peroxyde de fer hydraté. Caractères, 140.
Peroxyde de manganèse. Caractères, 155.
Peroxyde de mercure. (Voir Bioxyde.)
Perphosphates. Analyse, 880.
Perphosphate de chaux. Analyse, 880.
Perte dans les analyses, 611.
Pesée des substances, 15, 58.
Phosphate d'ammoniaque. Réactif, 99.
Phosphate ammoniaco-magnésien. Caractères, composition, 127.
Phosphate d'argent tribasique. Caractères, composition, 166.
Phosphate de chaux. (Voir Perphosphate.)
Phosphate d'étain. Caractères, 166.
Phosphate basique de fer. Caractères, composition, 164.
Phosphate basique de magnésie. Caractères, composition, 164.
Phosphate de protoxyde de mercure. Caractères, 166.
Phosphate de plomb. Caractères, 165.
Phosphate de soude. Exercice analytique, 402.

Phosphate d'urane. Caractères, composition, 165.

Phospho-molybdate d'ammoniaque. Caractères, 166.

Phosphore. Dosage dans les matières organiques, 615; — recherche dans les matières organiques, 555.

Pince à creuset, 87.

Pipettes, 52.

Platine. Caractères, 156; — séparé d'avec les bases des groupes, I-V, 507; — d'avec l'or, 520.

Plomb séparé d'avec les bases des groupes, I-IV, 490; — l'argent, 496; — le mercure, 496.

Poids, 13, 172.

Poids atomique des substances organiques, 625.

Poids spécifiques. (Voir Densités.)

Potasse. Réactif, 96, 113; — dosage, 176.

Potasses (Essai des), 752.

Poudre à tirer. Analyse, 737; — (Résidu de la). Analyse, 537.

Poudre d'os, 879.

Précipitation, 74.

Protochlorure d'étain. Réactif, 102.

Protochlorure de mercure. Caractères, composition, 148.

Protoxyde de cobalt. Dosage, 216. — hydraté. Caractères, 137.

Protoxyde de cuivre. Dosage, 152.

Protoxyde d'étain. Dosage, 296.

Protoxyde de fer. Dosage, 219; — séparé d'avec le peroxyde de fer, 462.

Protoxyde de manganèse. Dosage, 208. — hydraté. Caractères, 154.

Protoxyde de mercure. Dosage, 238; — séparé d'avec le bioxyde de mercure, 496.

Protoxyde de nickel. Caractères, composition, 156; — dosage, 214.

Protoxyde de nickel hydraté. Caractères, 156.

Protoxyde de palladium. Dosage, 482.

Protosulfure de cuivre. Caractères, composition, 152.

Protosulfure d'étain. Caractères, 159.

Prussiate jaune et prussiate rouge. (Voir Ferro et ferri-cyanure.)

Pulvérisation, 41.

Pyrites ferrugineuses. Analyse, 795.

Pyrites de cuivre. Analyse, 788.

Pyrophosphate de magnésie. Caractères, composition, 128.

R

Réactifs, 92.

Réduction du volume des gaz à l'état sec, à la température 0° et à la pression 760 millimètres, 672.

Robinet à pince, 54.

S

Sel marin ou sel de cuisine. Analyse, 756; — sa solubilité. Exercice analytique, 910.

Sesquioxyde de chrome. (Voir Oxyde de chrome.)

Sesquioxyde de fer. (Voir Peroxyde de fer.)

Silicates naturels. Analyse, 765.

Silicate de zinc. Analyse, 805.

Silice. (Voir Acide silicique.)

Soils en général. Analyse, 833.

Solubilité. Détermination comme exercice analytique, 910.

Soude. Réactif, 96; — dosage, 179; — séparée d'avec la potasse, 455; — (exercice analytique), 905.

Soudes brutes. Analyse, 757; — essai, 732.

Soudure des plombiers. Exercice analytique, 908.

Soufre. Dosage dans les substances organiques, 607; — recherche dans les substances organiques, 552; — séparé d'avec les métaux, 410.

Strontiane. Dosage, 189; — séparée d'avec les alcalis, 440; — la baryte, 445.

Substances organiques. Analyse. (Voir Analyses organiques.)

Substances minérales dans les matières organiques. Recherche, 535; — dosage, 618.

Succinate d'ammoniaque. Réactif, 99.

Succinate de fer. Caractères, 141.

Sucre. Dosage, 525.

— de canne. Dosage, 824.

— de fruit. Dosage, 824.

— de lait. Dosage, 824.

— de raisin. Dosage, 824.

— Dosage dans les liquides sucrés, 827.

Sulfate de baryte. Caractères, composition, 121.

Sulfate de chaux. Caractères, composition,

- tion, 125; -- analyse. Exercice, 905; -- solubilité. Exercice, 911.
- Sulfate de cobalt.** Caractères, composition, 159.
- Sulfate de cuivre.** Exercice analytique, 901.
- Sulfate de protoxyde de fer.** Réactif, 102.
- Sulfate de protoxyde de fer et d'ammoniaque.** Réactif, 107.
- Sulfate de magnésie.** Réactif, 101; -- caractères, composition, 127.
- Sulfate de manganèse.** Caractères, composition, 156.
- Sulfate de plomb.** Caractères, composition, 146.
- Sulfate acide de potasse.** Réactif, 105.
- Sulfate neutre de potasse.** Réactif, 99; -- caractères, composition, 116.
- Sulfate de soude.** Caractères, composition, 148.
- Sulfate de strontiane.** Caractères, composition, 123.
- Sulfhydrate d'ammoniaque.** Réactif, 99.
- Sulfite de soude.** Réactif, 100.
- Sulfo-cyanure de cuivre.** Caractères, 152.
- Sulfure d'antimoine.** Caractères, composition, 157.
- Sulfure d'argent.** Caractères, composition, 144.
- Sulfure d'arsenic.** Caractères, composition, 160.
- Sulfure de bismuth.** Caractères, composition, 151.
- Sulfures de cadmium.** Caractères, composition, 153.
- Sulfure de cobalt.** Caractères, 159.
- Sulfures de cuivre.** Caractères, composition, 151, 152.
- Sulfure de fer.** Caractères, composition, 141.
- Sulfure de manganèse.** Caractères, composition, 155.
- Sulfure de mercure.** Caractères, composition, 149.
- Sulfure de nickel.** Caractères, 157.
- Sulfure d'or.** Caractères, composition, 156.
- Sulfure de platine.** Caractères, 157.
- Sulfure de plomb.** Caractères, composition, 147.
- Sulfure de sodium.** Réactif, 99.
- Sulfure de zinc.** Caractères, composition, 155.
- Support à entonnoirs,** 78.

T

- Tamissage,** 45.
- Tannin.** Dosage, 831.
- Teinture de tournesol,** 103.
- Terres.** (Voir Sols.)
- Terres alcalines.** Dosage volumétrique, 755; -- séparées les unes d'avec les autres, 444.
- Tournesol,** 105.
- Tubes gradués pour les gaz,** 10.

U

- Urane séparé d'avec les bases des groupes,** I-IV, 487.

V

- Vapeurs.** (Voir Densité des vapeurs.)
- Volumes.** (Mesure des), 18.

Z

- Zinc.** Réactif, 97; -- dosage volumétrique dans les minerais, 804; -- séparé d'avec les alcalis, 455; -- les terres alcalines, 457; -- l'alumine, 462; -- l'oxyde de chrome, 462; -- (minerais de), analyse, 805.